

## Thermométrie

### Exercice 1 : Repérage de température

Un thermocouple, constitué par deux fils métalliques de nature différente, soudés à leurs extrémités  $S_1$  et  $S_2$ , voit apparaître une f.e.m., notée  $e$  (mV), lorsque  $S_1$  et  $S_2$  sont portées à des températures différentes. On l'utilise comme thermomètre en maintenant la température  $\theta_1$  de  $S_1$  fixée à  $0^\circ\text{C}$  : la f.e.m. permet alors de repérer  $\theta_2$ . On mesure :

$\theta_2(\text{ }^\circ\text{C})$	100	232
$e(\text{mV})$	5,272	12,844

1. (a) Faire un schéma du dispositif (on n'oubliera pas d'y faire figurer un voltmètre).  
(b) Le système constitué des deux fils et du voltmètre est-il à l'équilibre thermodynamique ?
2. On observe que la f.e.m. varie avec la température (en degrés Celsius) selon :  $e = \alpha\theta_2 + \beta\theta_2^2$ . Déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ .
3. Définir, comme pour un thermomètre à mercure, une échelle linéaire de température, notée  $t_e$ , par le repérage de  $e$  et deux points fixes  $t_e = 0$  et  $t_e = 100$  coïncidant avec ceux de l'échelle centigrade. Qu'indique-t-elle quand  $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$  ?

## Équation d'état du gaz parfait

### Exercice 2 : Gonflage de pneus

On assimile ici l'air à un gaz parfait.

1. Un peu sans chambre (de volume supposé constant) est gonflé à froid (au garage à  $\theta = 20^\circ\text{C}$ ) sous une pression  $P = 2,1$  bar (cette valeur désigne la surpression par rapport à la pression atmosphérique). Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche désormais une pression de 2,3 bar. Justifier et déterminer le paramètre manquant.
2. Un pneu de volume  $V_1 = 50\text{ L}$  est gonflé au moyen d'air comprimé contenu dans une bouteille de volume  $V_0 = 80\text{ L}$  sous une pression  $P_0 = 15$  bar. Si la pression initiale dans le pneu est nulle et la pression finale dans le pneu doit être fixée à  $P_1 = 2,6$  bar, déterminer la pression  $P$  dans la bouteille à la fin du gonflage d'un pneu, puis le nombre de pneus que l'on peut ainsi gonfler, si l'opération se passe à température constante.

### Exercice 3 : Dissociation du dibrome

1. Quel est le volume occupé par 1 g de dibrome (molécule  $\text{Br}_2$ ) à  $600^\circ\text{C}$  sous la pression normale, en supposant que c'est un gaz parfait ? On donne la masse molaire de l'élément brome ( $M = 80\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). À cette température, on peut négliger la dissociation des molécules.

2. Que deviendrait ce volume à  $1600^\circ\text{C}$ , toujours sous la pression normale, en supposant qu'on puisse à nouveau négliger la dissociation ?
3. L'expérience montre que ce volume est en fait  $1,195\text{ L}$ . Montrer que cela peut s'expliquer en considérant qu'une certaine proportion des molécules  $\text{Br}_2$  s'est dissociée en atomes Br. Calculer le coefficient de dissociation (proportion des molécules dissociées).

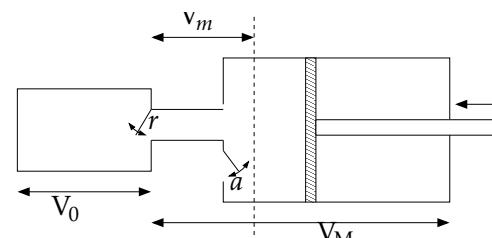
### Exercice 4 : Gaz parfaits et piston pesant

Un cylindre vertical fermé aux deux bouts est séparé en deux compartiments égaux par un piston coulissant sans frottement de forme cylindrique, homogène : sa masse par unité de surface est  $136\text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les deux compartiments, de  $0,5\text{ m}$  de hauteur contiennent chacun un gaz parfait à  $0^\circ\text{C}$ . La pression qui règne dans le compartiment inférieur est  $1,33$  bar. On prendra  $g = 9,8\text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ . On envisage deux transformations indépendantes.

1. On chauffe le système à  $100^\circ\text{C}$ . Quel est le déplacement du piston ?
2. On retourne le système bout pour bout en maintenant la température constante. Quel est alors le déplacement du piston ?

### Exercice 5 : Pompe à vélo

Un compresseur à piston préleve de l'air (assimilé à un gaz parfait) à la pression atmosphérique  $P_0$  constante, et après une compression infiniment lente le refoule dans un réservoir de volume  $V_0$ . Le processus se réalise ainsi de façon isotherme (l'air reste à température constante).



- aspiration à  $P_0$  (soupape d'admission ouverte), le volume maximal du cylindre étant  $V_M$ ,
  - compression infiniment lente, température constante dans le cylindre (soupapes fermées), le volume minimal du cylindre étant  $V_m$ ,
  - refoulement dans le réservoir de volume  $V_0$ , lorsque la pression dans le cylindre est égale à la pression dans le réservoir (soupape de refoulement ouverte),
  - recul du piston (soupapes fermées) : la soupape d'admission s'ouvre à nouveau lorsque la pression du gaz résiduel atteint  $P_0$ .
1. Réaliser l'étude du  $n^{\text{ième}}$  cycle :
    - Préciser l'état initial du cylindre et du réservoir,

- déterminer en fonction de  $V_m$ ,  $P_0$  et  $P_{n-1}$ , le volume  $V_n$  pour lequel la soupape d'admission s'ouvre,
  - déterminer en fonction de  $V_M$ ,  $P_0$  et  $P_{n-1}$  le volume  $V'_n$  pour lequel la soupape de refoulement s'ouvre,
  - établir une relation de récurrence entre  $P_n$  et  $P_{n-1}$ .
2. Établir l'expression de  $P_n$  en fonction de  $P_0$ ,  $V_M$  et  $V_m$  sachant que la pression initiale dans le réservoir était  $P_0^i$ . Quelles sont les limites de  $P_n$ ,  $V_n$  et  $V'_n$  quand  $n$  tend vers l'infini ?
3. Où sont situées ces soupapes pour le cas d'une pompe à vélo ?

### Exercice 6 : Autre équation d'état: stockage de GPL

Le GPL ou gaz de pétrole liquéfié est constitué de butane et/ou de propane. Cela permet de stocker de grandes quantités d'hydrocarbures dans un volume raisonnable.

On suppose que l'équation d'état du liquide est de la forme :

$$V = V_0(1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)),$$

où  $\alpha$ , nommé *coefficent de dilatation isobare* et  $\chi_T$ , nommé *coefficent de compressibilité isotherme* sont des grandeurs positives considérées constantes pour les transformations considérées.

**Données :** Pour le GPL, nous prendrons :

- Coefficient de dilatation :  $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .
  - Coefficient de compressibilité :  $\chi_T = 7,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .
  - Point triple du butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  :  $P_Y = 7 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  et  $T_Y = -139^\circ\text{C}$ .
  - Point critique du butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  :  $P_C = 38 \text{ bar}$  et  $T_C = 152^\circ\text{C}$ .
1. Justifier le fait que la liquéfaction du butane est possible à température ambiante.
  2. Différencier l'équation d'état pour exprimer  $dV$  en fonction de  $dT$  et  $dP$ .
  3. Un réservoir rigide de 200 L est rempli intégralement de butane liquide. Estimer la variation de pression lorsque la température augmente de  $10^\circ\text{C}$ .
  4. Commenter, puis proposer une solution pour remédier à ce problème.
  5. Plus généralement, comment mettre en pression un liquide à une valeur ajustable comme dans une chaudière domestique ?

---

### Caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur

---

i. On rappelle que pour une suite arithmético-géométrique  $u_n = a u_{n-1} + b$ , on a  $u_n = a^n u_0 + b \left( \frac{1-a^n}{1-a} \right)$

### Exercice 7 : Vapeur sèche ou saturée

On introduit  $m = 4,00 \text{ g}$  d'eau (masse molaire  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  maintenu à  $T_1 = 70,0^\circ\text{C}$ .

1. Quelle pression règne dans le récipient, s'il est initialement vide d'air ? (utiliser le modèle du gaz parfait).
2. La valeur tabulée du volume massique de la vapeur d'eau saturée, à  $70,0^\circ\text{C}$ , est  $5,0396 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Calculer la masse maximale de vapeur que peut contenir le récipient. Commenter.
3. On porte le récipient à  $100^\circ\text{C}$ . Quelle est la nouvelle pression ?

**Données** Pressions de vapeur saturante de l'eau :

$$P_{s1} = 0,312 \text{ bar} \text{ à } T_1 = 70,0^\circ\text{C} \text{ et } P_{s2} = 1,013 \text{ bar} \text{ à } T_2 = 100^\circ\text{C}.$$

### Exercice 8 : Vaporisation et ébullition au quotidien

1. Rappeler la valeur de la température d'ébullition de l'eau sous  $P = 1 \text{ bar}$ . Comment justifier alors que le linge puisse sécher à la température ambiante ?
2. Histoires de cuisson.
  - (a) Pourquoi la cuisson des pâtes pose-t-elle problème en altitude ?
  - (b) Chez soi, quel est l'intérêt d'une cocotte-minute ?
3. Sur quel principe fonctionne un sèche-cheveux ?

### Exercice 9 : Titre massique en vapeur.

On considère de l'eau pure dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$ . Déterminer le titre massique en vapeur quand la phase liquide occupe la moitié du volume total.

$$\text{Volume massique de l'eau à } 70^\circ\text{C} : v_\ell = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}; v_g = 5,04 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

### Exercice 10 : Degré hygrométrique

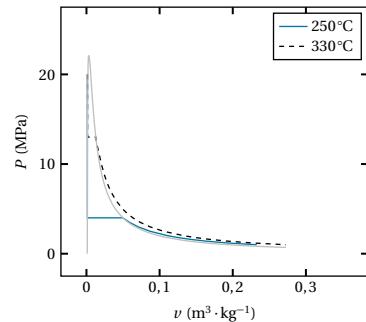
On appelle « degré hygrométrique » d'une atmosphère le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température.

1. Estimer la masse d'eau contenue dans l'air d'une pièce de dimensions usuelles à  $20^\circ\text{C}$  avec un degré hygrométrique de 80%.
2. En déduire la masse minimale d'eau liquide à introduire dans cette pièce contenant initialement un air sans vapeur d'eau pour qu'il reste de l'eau liquide à l'équilibre.
3. Qu'en concluez-vous pour le séchage de votre linge ?

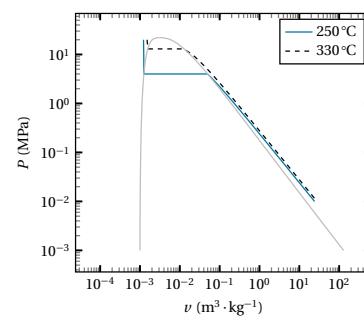
### Exercice 11 : Diagramme de Clapeyron de l'eau

On construit le diagramme de Clapeyron de l'eau. Sur la Figure 1a, nous avons représenté la courbe de saturation et deux isothermes.

1. Rappeler dans quelles zones on trouve le liquide pur, la vapeur sèche (ou \*vapeur surchauffée\*) et la zone où le liquide et la vapeur saturante sont en équilibre. Justifier votre réponse.



(a) Diagramme de Clapeyron brut.



(b) Diagramme de Clapeyron modifié.

FIG. 1 : Diagrammes de Clapeyron.

2. Comment savoir si le facteur de compressibilité isotherme est grand ou non ?
3. Commenter l'allure des différentes représentations du diagramme de Clapeyron sur les Figures 1a et 1b. Quelles informations peut-on tirer de chacune de ces représentations ?
4. Sur la Figure 2, on a représenté un zoom d'une petite partie du diagramme de la Figure 1a. Déterminer le titre massique en vapeur au point M.

### Exercice 12 : Vaporisation sur une cuve à mercure ↗

Un tube cylindrique, fermé à l'une de ses extrémités est retourné vide sur une cuve à mercure. Sa section est  $s = 1 \text{ cm}^2$  et on note  $l = 100 \text{ cm}$  sa longueur utile (émergée). La pression atmosphérique est  $H = 76 \text{ cmHg}$  et la température  $\theta = 20^\circ\text{C}$ .

1. On introduit 74 mg d'éther (de masse molaire  $M = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dont la pression de vapeur saturante  $P^*$  vaut  $P^* = 44 \text{ cmHg}$  à  $20^\circ\text{C}$ .
  - (a) Justifier qu'au moins une partie de l'éther se vaporise.
  - (b) Déterminer la hauteur de mercure dans le tube.
2. On incline maintenant le tube, la longueur utile restant  $l = 100 \text{ cm}$ . Quelle est l'angle  $\alpha$  pour lequel apparaît la première goutte de liquide ? (on tiendra compte de la grande finesse du tube pour simplifier le calcul du volume occupé par la vapeur).
3. Que devient la hauteur de mercure dans le tube quand on continue à l'incliner ?

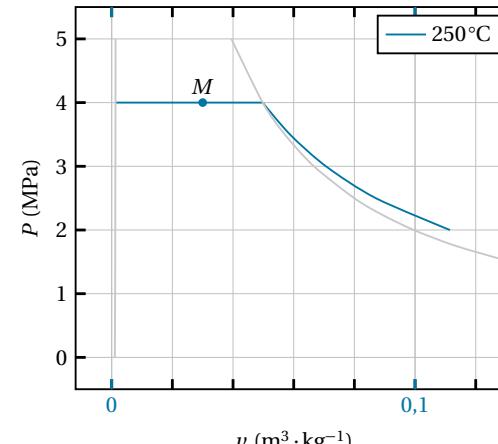
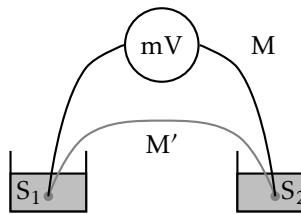


FIG. 2 : Mélange d'eau liquide et de vapeur saturante.

**Correction de l'exercice 1**

2. La température du dispositif n'est pas homogène : il n'est pas à l'équilibre thermodynamique.
3. On détermine :  $e = 5,07 \cdot 10^{-2} \theta_2 + 2,00 \cdot 10^{-5} \theta_2^2$ .
4. Pour  $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$ , on a  $e = 0,0 \text{ mV}$  et  $e = 5,272 \text{ mV}$  pour  $\theta_2 = 100^\circ\text{C}$ , on a donc  $e(\text{mV}) = 5,272 \cdot 10^{-2} t_e$ . À  $\theta = 80^\circ\text{C}$ , on aura  $e = 4,16 \text{ mV}$ , soit une température  $t \approx 79,4^\circ$ .

**Correction de l'exercice 2**

1. À volume constant et pour un système fermé, on a  $T/P = \text{cste}$ . Si  $P$  augmente, c'est donc que la température a augmenté. On a donc  $T_f = (3,3/3,1)T = 312 \text{ K}$ , soit  $39^\circ\text{C}$ .
2. Toutes les opérations s'effectuant à température constante  $T_0$ , on a, pour chacun des systèmes  $PV/N = RT_0 = \text{cste}$ . Pour le pneu, on obtient  $N_1/N_0 = P_1 V_1 / (P_0 V_0)$ . La pression dans la bouteille est alors  $P_0(1) = (N_1 - N_0)RT/V_0$ , soit  $P_0(1) = P_0 - \frac{P_1 V_1}{V_0} : P_0(1) = 13,7 \text{ bar}$ . La pression diminue arithmétiquement avec le nombre de pneus gonflés : on a donc  $P_0(n) = P_0 - n \frac{P_1 V_1}{V_0}$ . On peut gonfler  $n$  pneus avec  $n$  le plus grand entier tel que  $P_0(n+1) \geq P_1$ , puisque la pression dans la bouteille doit toujours être supérieure à  $P_1$  à l'issue du gonflage du dernier pneu. On calcule donc :  $n \leq (\frac{P_0}{P_1} - 1) \frac{V_0}{V_1} : n = 5$ .

**Correction de l'exercice 3**

1.  $V = mRT/(PM)$ , soit  $V_{600} = 0,45 \text{ L}$ , pour  $M = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
2. À pression constante, on a  $T/V = \text{cste}$ , soit  $V_{1600} = 0,96 \text{ L}$ . Si certaines molécules se sont dissociées, le nombre total de moles de gaz est alors  $n = n_0(1 - \alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$  car une mole de  $\text{Br}_2$  donne deux moles de  $\text{Br}$ . On obtient alors  $n_0(1 + \alpha) = PV/(RT)$  et donc  $\alpha = \Delta V/V = 25\%$ .

**Correction de l'exercice 4**

Notons  $P_i$  (resp.  $P_f$ ) la pression dans le cylindre inférieur (resp. supérieur) et  $P'_i$  (resp.  $P'_f$ ) leurs valeurs à l'issue des différentes opérations,  $\mu_s$  la masse surfacique du piston  $H$  la hauteur initiale de chaque compartiment et  $h$  le déplacement du piston.

1. • L'équilibre mécanique du piston, de surface  $S$ , sous l'effet des forces de pression des deux gaz et de son poids (en l'absence de frottement solide) s'écrit :  $SP_i = \mu_s Sg + SP_s$ , soit  $P_i = P_s + \mu_s g$ .
- Pour chacun des gaz, la conservation de la quantité de matière s'écrit  $\frac{PV}{T} = \text{cste}$ , soit  $\frac{P'_i(H+h)}{T'} = \frac{P_i H}{T}$  pour le piston inférieur et  $\frac{P'_s(H-h)}{T'} = \frac{P_s H}{T}$  pour le piston supérieur. L'équilibre du piston à l'équilibre thermique s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P'_i &= P'_s + \mu_s g \rightarrow \frac{T'}{T} \frac{P_i}{1+h/H} = \frac{T'}{T} \frac{P_s}{1-h/H} + \mu_s g \\ \rightarrow \frac{1}{1+h/H} &= \left(1 - \frac{\mu_s g}{P_i}\right) \frac{1}{1-h/H} + \frac{\mu_s g}{P_i} \frac{T}{T'}. \end{aligned}$$

La résolution de cette équation du second degré en  $h/H$  donne  $h/H = 1,4 \cdot 10^{-2}$ , soit  $h = 7 \text{ mm}$ .

2. • Les équilibres mécanique du piston s'écrivent maintenant :  $\begin{cases} P_i &= P_s + \mu_s g \\ P'_s &= P'_i + \mu_s g \end{cases}$ .
- Ce sont maintenant les produits  $PV$  qui sont constants, soit  $P'_i(1+h/H) = P_i$  et  $P'_s(1-h/H) = P_s$  (en effet le piston va maintenant descendre) puisque  $T$  ne change pas ici. On aboutit à l'équation :

$$\frac{1 - \frac{\mu_s g}{P_i}}{1 - h/H} = \frac{1}{1 + h/H} + \frac{\mu_s g}{P_i},$$

dont la résolution donne maintenant  $h/H = 0,105$ , soit  $h = 5,2 \text{ cm}$ .

**Correction de l'exercice 5**

- Initialement, le volume du cylindre est  $V_m$  (car la soupape de refoulement  $r$  se ferme dès qu'on recule le piston) et la pression  $P_{n-1}$ . Dans le réservoir, de volume  $V_0$ , la pression est  $P_{n-1}$ .
- On détend le gaz dans le cylindre jusqu'à ce que la pression y soit égale à la pression extérieure pour que la soupape d'admission  $a$  s'ouvre. Comme l'opération s'effectue à température constante et à nombre de moles constant (les deux soupapes sont fermées), on a  $PV = \text{cste}$ . La soupape d'admission s'ouvre pour  $P_0$ , soit  $V_n = V_m \frac{P_{n-1}}{P_0}$ .
- Après ouverture de la soupape d'admission, on continue à tirer le piston jusqu'à avoir un volume  $V_M$  à la pression  $P_0$ . Dès qu'on commence ensuite à repousser le piston, la soupape d'admission se referme et on comprime à température et nombre de moles constantes. Quand la soupape de refoulement s'ouvre, on a  $P \geq P_{n-1}$ , soit  $P_0 V_M = P_{n-1} V' n : V'_n = V_M \frac{P_0}{P_{n-1}}$ .
- Au début de la compression, on avait un nombre de moles total  $(P_{n-1} V_0 + P_0 V_M)/T$  (somme du gaz dans le réservoir et du gaz dans le cylindre). À l'issue de la compression, on a un seul gaz, à la pression  $P_n$  dans le volume  $V_0 + V_m$ . On a donc  $P_{n-1} V_0 + P_0 V_M = P_n (V_0 + V_m)$ , soit  $P_n = P_{n-1} \frac{V_0}{V_0 + V_m} + P_0 \frac{V_M}{V_0 + V_m}$ .

En utilisant la relation fournie, on obtient :  $P_n = P_0 \left( \frac{V_0}{V_0 + V_m} \right)^n + P_0 \frac{V_M}{V_m} \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V_0 + V_m} \right)^n \right)$ . Quand  $n \rightarrow \infty$ ,  $P_n \rightarrow P_0 \frac{V_M}{V_m}$ , puisque  $V_0/(V_0 + V_m) \leq 1$ . Ce résultat directement en écrivant  $P_n = P_{n-1}$  dans la relation de récurrence.

Pour une pompe à vélo, la soupape de refoulement est placée sur la chambre à air et la soupape d'admission dans le corps de la pompe.

**Correction de l'exercice 6**

1. À pression et température ambiante, le butane est sous forme gazeuse. Comme la température du point critique est plus élevée que la température ambiante, une simple compression isotherme devrait permettre de réaliser la liquéfaction. Il faut atteindre la pression de vapeur saturante du butane.
2. Dans un récipient rigide, le volume est supposé ne pas varier. Il vient :

$$\alpha(T - T_0) + \chi_T(P - P_0) = 0 \implies \Delta P = \frac{\alpha}{\chi_T} \Delta T. \quad (1)$$

Application numérique :  $\Delta P = 35,7 \text{ MPa}$ , soit  $\Delta P = 3,6 \cdot 10^2 \text{ bar}$ .

La pression atteinte serait alors nettement plus grande que la pression critique.

3. L'augmentation de pression est énorme, car le liquide est faiblement compressible. D'ailleurs, s'il était rigoureusement incompressible, on aurait  $\Delta P \rightarrow \infty$ . Il faut alors que le récipient soit suffisamment résistant. Pour remédier à cela, on évite de le remplir entièrement. En pratique, la limite est d'environ 80 %. Le liquide est alors en équilibre avec la vapeur nettement plus compressible. Une augmentation de température se traduit par une augmentation de la pression de vapeur saturante. Par exemple, on peut lire que la pression de vapeur saturante vaut 1,6 bar à 12 °C et 2,6 bar à 27 °C. Ce qui est nettement plus raisonnable.
4. Pour imposer une pression réglable à un liquide, il faut exercer cette pression par l'intermédiaire d'une « membrane » déformable en contact avec un gaz. En fait, c'est la pression du gaz que l'on règle. C'est la condition d'équilibre mécanique de la membrane qui détermine la pression dans le liquide.

### Correction de l'exercice 7

#### Analyse du problème.

- L'ordre de grandeur de la masse d'eau liquide que l'on pourrait stocker dans le volume  $V$  est de 10 kg. La masse introduite ici est beaucoup plus faible (3 ordres de grandeur en dessous). Donc le système ne sera pas à l'état de liquide pur. De plus, ces ordres de grandeur permettent d'affirmer que le liquide, s'il existe, occupera un volume négligeable devant celui occupé par la vapeur.
- Ensuite, la question est de savoir si, à l'équilibre, on a un équilibre liquide-vapeur ou bien si l'on obtient de la vapeur sèche seulement. Dans le premier cas, la pression est égale à la pression de vapeur saturante à la température d'équilibre. Dans le deuxième cas, la pression est donnée par l'équation d'état du gaz. Rien ne permet de trancher *a priori*.
- On doit choisir le modèle à adopter pour la vapeur. Le modèle du gaz parfait a le mérite de la simplicité, mais il est très inapproprié dans les conditions de liquéfaction la vapeur saturante. Les tables de données sont évidemment plus précises, mais également plus fastidieuses à manipuler.

1. Nous allons calculer la masse de vapeur saturante sèche que peut contenir ce récipient. Si elle est plus grande que la masse  $m$  introduite, alors l'état final est de la vapeur sèche. Sinon, il s'agit d'un équilibre liquide-vapeur. **Modèle du gaz parfait.** La masse de vapeur à la pression  $P_{s1}$  vaut :

$$m_{s1} = \frac{P_{s1} V M}{R T_1} = 1,97 \text{ g.} \quad (2)$$

**Conclusion.** Comme  $m_{s1} < m$ , l'état final est forcément un équilibre liquide-vapeur. En outre, comme suggéré plus haut, nous négligeons le volume occupé par le liquide devant celui occupé par le gaz (nous reviendrons plus tard sur cette approximation). Donc la masse de la phase vapeur est  $m_v = m_{s1} = 2,0 \text{ g}$  et celle de la phase liquide est également de 2,0 g.

**Remarques.** Même si l'énoncé ne le demande pas, on peut aussi calculer le titre massique en vapeur :  $x = 0,5$ . On peut également rechercher l'ordre de grandeur du volume occupé par le liquide ? En prenant un volume massique de  $1,0 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (valeur à 4 °C), le volume de liquide vaut  $V_\ell = 2,0 \text{ mL}$ , qui est effectivement négligeable au vu du nombre de chiffres significatifs utilisés.

2. La masse maximale de vapeur d'eau vaut  $m_{s1} = 1,98 \text{ g}$ . Cette valeur est très proche de celle trouvée avec le modèle du gaz parfait, on peut en conclure que ce modèle se révèle suffisant pour traiter le problème considéré.

À l'état de vapeur saturée, l'eau est un fluide réel dont le comportement s'éloigne \**a priori*\* de celui d'un gaz parfait. En effet, l'eau est proche de la liquéfaction, signe que les interactions entre molécules ne sont pas négligeables.

3. Reprenons le calcul de la masse de vapeur maximale, cette fois à la température  $T_2$  et à la pression  $P_{s2}$ . Par le modèle du gaz parfait, on trouve  $m_{s2} = 5,88 \text{ g}$ .

À cette température, l'état final est composé de vapeur sèche, à une pression inférieure à  $P_{s2}$ . Le modèle du gaz parfait donne  $P_f = 68,9 \text{ kPa}$ .

### Correction de l'exercice 8

1. Sous  $P = 1 \text{ bar}$ , la température d'ébullition de l'eau est de 100 °C. Pour sécher du linge, nous exploitons le phénomène d'\*évaporation\* qui se produit spontanément, si la pression \*partielle\* en vapeur d'eau dans l'air est inférieure à la valeur de la pression de vapeur saturante à température ambiante. Par situer les choses, à 13 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut 1,5 kPa.

2. (a) En altitude, la température et la pression ambiantes sont plus faibles qu'au sol, donc la pression de vapeur saturante de l'eau est également plus faible. Par conséquent, la température d'ébullition de l'eau est plus basse et les pâtes cuisent moins bien, car dans une eau de température insuffisante.

- (b) La cocotte-minute est le remède. Ce récipient est fermé donc, suite au chauffage, il y règne une pression plus grande qu'à l'extérieur. Donc la température d'ébullition est supérieure à 100 °C. Même s'il n'y a pas d'ébullition pendant la cuisson, la température de cuisson  $T_c$  est plus élevée qu'à pression ambiante, donc les aliments cuisent plus vite. Quand on ouvre la soupe, la pression chute brutalement et passe sous la pression de vapeur saturante à la température  $T_c$  ce qui provoque une ébullition brutale.

3. Le sèche-cheveux favorise le séchage en exploitant deux mécanismes :

- En élévant la température localement, on augmente la pression de vapeur saturante de l'eau donc on favorise l'évaporation.

**Remarque :** Le chauffage fournit également l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau. Certains sèche-cheveux ont une position « sans chauffage ». On peut constater que l'évaporation de l'eau refroidit nettement la tête.

- En chassant la vapeur d'eau qui vient de s'évaporer, on évite qu'un matelas d'air saturé en humidité ne se forme, ce qui bloquerait l'évaporation.

### Correction de l'exercice 9

La masse de la phase liquide vaut  $\frac{5 \cdot 10^{-3}}{1,02 \cdot 10^{-3}} = 4,9 \text{ kg}$ .

La masse de la phase vapeur vaut  $m_g = \frac{5}{5,04} = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ .

Le titre massique en vapeur vaut donc  $x = \frac{0,99 \cdot 10^{-3}}{4,9} = 2 \cdot 10^{-4}$ .

**Correction de l'exercice 10**

On peut estimer le volume d'une pièce à  $V = 5 \times 5 \times 3 = 75 \text{ m}^3$ . La quantité de vapeur d'eau correspondant à une pression partielle de vapeur égale à  $0,80 P_s(\text{H}_2\text{O})$  est alors :  $n = 0,8 P_s(\text{H}_2\text{O})V/(RT) = 57 \text{ mol}$ , soit une masse de  $Mn \simeq 1,03 \text{ kg}$ .

Pour avoir  $P(\text{H}_2\text{O}) = P_s(\text{H}_2\text{O})$  et donc équilibre possible avec de l'eau liquide, il faudra introduire plus de  $MP_s(\text{H}_2\text{O})V/(RT) = 1,3 \text{ kg}$ , soit environ 1,3 L d'eau liquide dans une telle pièce pour que toute l'eau ne s'évapore pas.

**Correction de l'exercice 11**

1. On trouve :

- le liquide aux faibles volumes massiques ;
- la vapeur aux grands volumes massiques ;
- les équilibres liquide-vapeur dans la zone où les isothermes sont confondues avec les isobares.

2. Plus la pente de l'isotherme est grande, plus le facteur de compressibilité isotherme (à cette température particulière) est grand. Dans le domaine liquide pur, les isothermes sont presque verticales, ce qui traduit le caractère très peu compressible du liquide.

3. Le premier graphe est en échelle linéaire. Mis à part le palier de vaporisation, il est difficile de distinguer beaucoup d'éléments. Nous constatons que, dans le domaine vapeur sèche, les deux isothermes représentées sont apparemment très proches de la courbe de rosée.

Le second graphe utilise les échelles logarithmiques à la fois en abscisse et en ordonnée (diagramme log-log). Nous arrivons à mieux séparer les différentes courbes. En revanche, le théorème des moments ne sera plus applicable.

**Synthèse.** Le diagramme de Clapeyron est un outil théorique intéressant mais peu utilisé en pratique. Dans l'étude des cycles de machines thermiques, nous lui préférerons le diagramme entropique ou bien le diagramme dit « des frigoristes ».

4. Il faut prendre son double décimètre. Soit  $L$  le point situé à l'extrémité gauche du palier et  $V$  celui qui est à son extrémité droite. Le titre massique en vapeur est donné par le théorème des moments :

$$x = \frac{LM}{LV} \implies x = 0,6. \quad (3)$$

**Correction de l'exercice 12**

Dans tout cet exercice, le système est thermostaté, par l'atmosphère, à  $\theta$ .

1. (a) L'éther étant moins dense que le mercure, il monte jusqu'en haut de la colonne grâce à la poussée d'Archimède. On a alors un liquide à une pression quasi-nulle, inférieure à la pression de vapeur saturante (très élevée pour l'éther) de 44 cmHg, il n'est pas en équilibre et une partie se vaporise.
- (b) L'éther gazeux au sommet de la colonne de mercure va y augmenter la pression et faire descendre celle-ci. Supposons tout d'abord que tout l'éther se vaporise et notons  $P$  sa pression. L'hypothèse de vapeurs sèche demande que  $P \leq P^*(T)$ . Sous cette hypothèse, la loi fondamentale de l'hydrostatique appliquée entre le sommet de la colonne de mercure (à l'altitude  $h$ ), où la pression est  $P$  et la surface libre du mercure ( $z = 0$ ) à la pression atmosphérique  $P_0$  s'écrit :

$P + \rho_{\text{Hg}}gh = P_0 = \rho_{\text{Hg}}gH$ , soit  $P = P_0 \left(1 - \frac{h}{H}\right)$  avec  $H = 76 \text{ cm}$  la hauteur de la colonne en l'absence d'éther. Par ailleurs la loi des gaz parfaits, pour la vapeur sèche d'éther, s'écrit :  $P(V_0 - sh) = Ps(l-h) = nRT$ , avec  $V_0 = sl$  le volume initialement vide au dessus du mercure<sup>ii</sup> et  $n = m/M$  la quantité d'éther introduit. On a alors :

$$sP_0(l-h) \left(1 - \frac{h}{H}\right) = nRT \rightarrow h^2 - h(H+l) + lH = \frac{nRTH}{P_0s} \rightarrow h = \frac{1}{2} \left(H + l \pm \sqrt{(l-H)^2 + \frac{4nRTH}{P_0s}}\right)$$

soit, puisque  $h \ll l$      $h = \frac{1}{2} \left(H + l - \sqrt{(l-H)^2 + \frac{4nRTH}{P_0s}}\right) = 43,6 \text{ cm}$  avec  $n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

On vérifie alors que la pression de la vapeur sèche d'éther, qui vaut (en cm Hg)  $H(1 - h/H) = 32,4 \text{ cmHg}$  est bien inférieure à la pression de vapeur saturante.

2. Pour une hauteur  $h'$  de la colonne de mercure, le volume accessible à l'éther est  $V' = s \left(l - \frac{h'}{\cos \alpha}\right)$  quand le tube est incliné d'un angle  $\alpha$ , avec toujours une longueur totale émergée de  $l$ , la relation liant la pression  $P'$  à  $P_0$  et  $h'/H$  restant valable. Quand la première goutte d'éther liquide apparaît, on a  $P' = P^*(T)$ , soit :

$$V = s \left(l - \frac{h'}{\cos \alpha}\right) = \frac{nRT}{P^*} \rightarrow \left(l - \frac{(1 - P^*/P_0)H}{\cos \alpha}\right) = \frac{nRT}{sP^*}$$

soit, après calculs :  $\cos \alpha = \frac{\left(1 - \frac{P^*}{P_0}\right) \frac{H}{l}}{1 - \frac{nRT}{sP^*}} \rightarrow \alpha = 57^\circ$ .

3. Tant qu'on a coexistence des deux phases la pression et donc la hauteur de mercure restent constantes à  $h' = (1 - P^*/P_0)H = 32 \text{ cm}$ . Si on continue à incliner le tube, on diminue encore le volume accessible à l'éther. Le volume massique diminue à pression constante, et le mélange s'enrichit en liquide (penser aux isothermes d'Andrews).

ii. On a ici considéré un tube cylindrique, et non pas fermé par une demi-sphère comme c'est usuellement le cas pour les tubes à essai, mais si  $(l-h) \gg \sqrt{s^2}$ , la forme de l'extrémité du tube n'a pas d'importance.