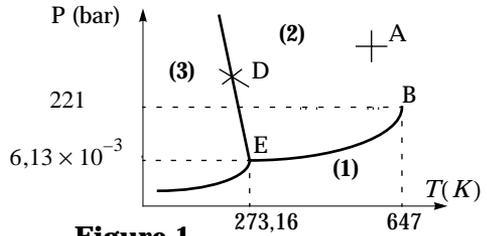


*Partie I - : - Changements d'état de l'eau. Mesure de la chaleur latente de vaporisation de d'eau*

On s'intéresse ici à quelques aspects de l'étude des changements d'état de l'eau, et plus spécialement à la mesure de sa chaleur latente massique de vaporisation (ou enthalpie massique de vaporisation). On donne ci-contre, figure 1, le diagramme d'état de l'eau en coordonnées pression-température.



**Figure 1**

**I.A -**

**I.A.1)**

- a) Identifier les trois domaines numérotés (1), (2) et (3) sur la figure 1.
- b) Nommer les points B et E et décrire ce à quoi ils correspondent.
- c) Existe-t-il un point B' sur la courbe d'équilibre délimitant les domaines (2) et (3), qui serait l'analogue du point B ? (On argumentera la réponse).

**I.A.2)**

a) Soit le système thermodynamique (S) constitué d'une masse m donnée d'eau. Chacun des quatre points A, B, E et D figurant sur le diagramme d'état (figure 1) correspond-il à un seul état physique du système (S) ? Sinon, quels renseignements faut-il éventuellement spécifier, outre la température et la pression, pour que l'état du système soit complètement défini ?

b) Quel est alors l'intérêt du diagramme pression-volume par rapport au précédent ? Représenter sur la copie trois isothermes dans ce nouveau diagramme (pour l'équilibre liquide-vapeur) correspondant à des températures T telles que :  $T > T_{crit}$ ,  $T = T_{crit}$ ,  $T < T_{crit}$  où  $T_{crit}$  désigne la température critique.

**I.A.3)** Un corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2, à la température T, est soumis à une pression  $P_{\text{éq}}$  qui dépend de T (et de la nature du corps pur). La pente  $dP_{\text{éq}}/dT$  de la courbe d'équilibre est liée à la température T, à l'enthalpie massique de changement d'état  $1 \rightarrow 2$  notée  $L_{1 \rightarrow 2}$  et à la différence des volumes massiques des deux phases du corps pur  $\Delta v = v_2 - v_1$ . Cette relation s'écrit :

$$\frac{dP_{\text{éq}}}{dT} = T^\alpha L_{1 \rightarrow 2}^\beta \Delta v^\gamma .$$

a) Par l'analyse dimensionnelle, déterminer les exposants  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La relation ainsi obtenue est dite "relation de Clapeyron".

b) La pente de la courbe d'équilibre (2) | (3) est négative, alors que les deux autres sont positives. Interpréter. Quel fait d'expérience bien connu cela traduit-il ?

**I.B** - On réalise le montage ci-contre dans le but de mesurer l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ .

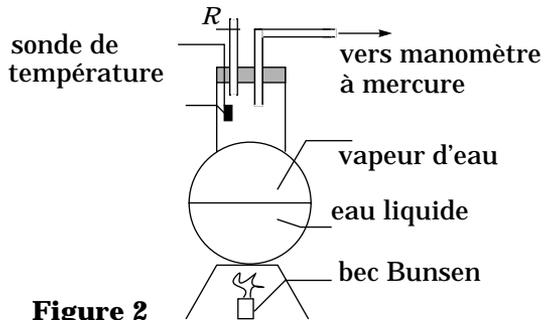
Le robinet  $R$  étant ouvert, on porte l'eau à ébullition et on maintient le chauffage suffisamment longtemps pour que tout l'air initialement présent ait été chassé et remplacé par de la vapeur d'eau.

On cesse alors de chauffer et on ferme  $R$ . Pendant le refroidissement, on enregistre simultanément la pression donnée par le manomètre et la température donnée par la sonde (on ne s'intéresse pas pour le moment au fonctionnement de ces deux appareils). On cherche alors à déduire des variations de  $P_{\text{éq}}$  en fonction de  $T$ , la chaleur latente de vaporisation  $L_{\text{vap}}$  entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  à l'aide de la "relation de Clapeyron" trouvée au I.A.3-a).

I.B.1)

a) Pourquoi prend-on la précaution de chasser l'air initialement présent dans le ballon ?

b) Pouvez-vous dire pourquoi il est préférable d'utiliser la plus grande quantité d'eau possible ? Pourquoi peut-on alors identifier la pression régnant dans le ballon à la pression de vapeur saturante  $P_{\text{éq}}$  ?



I.B.2) La masse volumique de la vapeur d'eau est de l'ordre de  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience réalisée ici. Quelle approximation vous semble-t-il raisonnable de faire dans la "relation de Clapeyron" ?

La figure 3 donne la courbe des variations de

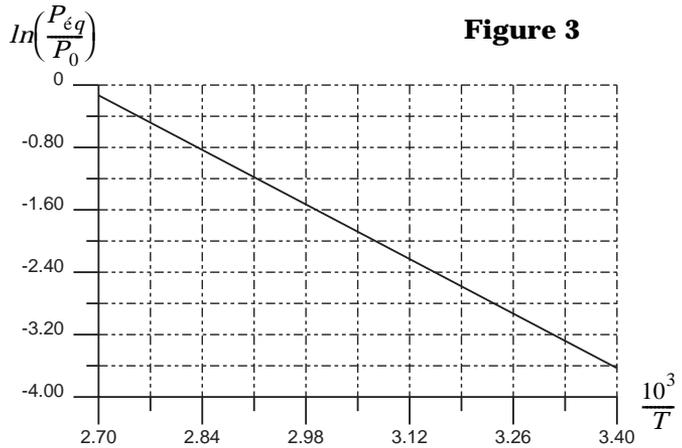


Figure 3

$$\ln\left(\frac{P_{\text{eq}}}{P_0}\right) \text{ (en bar)}$$

en fonction de  $\frac{10^3}{T}$ , ( $T$ , température **absolue**, variant entre 370K et 294K ;

$P_0 = 1 \text{ bar}$ ). Que remarquez-vous ?

I.B.3)

a) On suppose, outre l'hypothèse faite au I.B.2), que la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait. À l'aide de la "relation de Clapeyron" d'une part, de la courbe donnée d'autre part, que pouvez-vous conclure quant à la dépendance de  $L_{\text{vap}}$  par rapport à  $T$  dans le domaine de température exploré ?

b) Proposer une valeur expérimentale de  $L_{\text{vap}}$  dans l'intervalle de température considéré

Données numériques. Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Masse molaire de l'eau :  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

I.B.4) On cherche maintenant à déterminer la dépendance de  $L_{\text{vap}}(T)$  en fonction de  $T$ . On donne (figure 4) la courbe des variations de

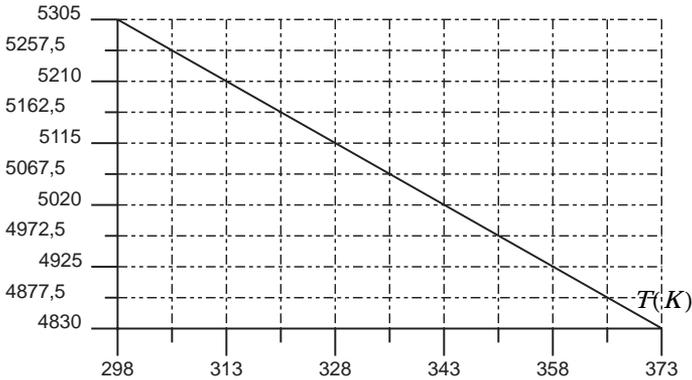
$$\frac{T^2}{P_{\text{eq}}} \cdot \frac{dP_{\text{eq}}}{dT}$$

avec  $T$  ( $P_{\text{eq}}$  en bar et  $T$  en K).

a) Avec les mêmes hypothèses qu'au I.B.3), montrer que  $L_{\text{vap}}(T)$  est une fonction affine de  $T$  ; la déterminer complètement à l'aide des données expérimentales.

$$\frac{T^2}{P_{\text{éq}}} \cdot \frac{dP_{\text{éq}}}{dT}$$

Figure 4



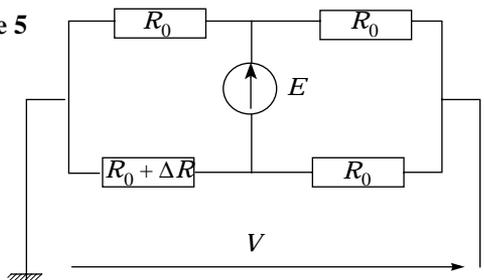
b) Ces résultats expérimentaux sont-ils compatibles avec ceux de la question I.B.3 ? À quoi correspond exactement la valeur numérique trouvée au I.B.3-b) ?

*Partie II - : - Étude des dispositifs de mesure de la température et de la pression de vapeur saturante*

**II.A -**

II.A.1) On considère un conducteur ohmique de forme cylindrique, de longueur  $l$ , de section  $S$  et de conductivité  $\sigma$ . Exprimer sa résistance électrique en fonction de  $\sigma$ ,  $l$  et  $S$ . La résistance d'un conducteur ohmique dépend de la température (essentiellement par l'intermédiaire de sa conductivité  $\sigma$ ).

Figure 5



Nous supposons ici que le conducteur étudié possède une résistance  $R_0$  (résistance de "repos") à la température  $T_0$ . Une modification de température occasionne une modification de la résistance de sorte que :  $R = R_0 + \Delta R$ , où  $\Delta R$  est une grandeur algébrique qui dépend de  $T$ . On pourra

donc accéder aux valeurs de  $T$  si l'on est capable de mesurer  $\Delta R$ . C'est l'objet de cette partie. On cherche à mesurer  $\Delta R$  à l'aide du montage en pont (figure 5).

Le pont est alimenté par une source de tension constante  $E$  ( $E = 10 \text{ V}$ ) et on mesure la tension  $V$  à l'aide d'un voltmètre dont l'impédance d'entrée est supposée infinie.

II.A.2) Si l'on utilise un oscilloscope pour mesurer  $V$ , celui-ci doit-il être commuté sur "AC", "DC" ou "GND"? Dessiner schématiquement l'oscillogramme observé sur l'écran.

II.A.3) Exprimer la tension  $V$  en fonction de  $E$  et  $\Delta R/R_0$ . La relation trouvée est-elle linéaire par rapport à  $\Delta R/R_0$  ?

II.B - On s'intéresse ici à une sonde à résistance de platine, dont la résistance dépend de la température selon la loi :  $R(T) = R_0(1 + \alpha t)$ , avec  $t$  : température exprimée en degrés Celsius ;  $R_0 = R(0^\circ\text{C}) = 100\Omega$ ,  $\alpha = 3,91 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ .

II.B.1) À  $100^\circ\text{C}$ , le voltmètre indique (pour  $E = 10 \text{ V}$ )  $V = -0,82 \text{ V}$ . Calculer numériquement  $\Delta R/R_0$ . Quelle erreur commet-on sur la température si on linéarise la relation liant  $V$  à  $\Delta R/R_0$  ? Peut-on raisonnablement considérer  $V$  comme étant une fonction linéaire de  $t$  ?

II.B.2)

a) Pour des raisons de commodité, on souhaite disposer d'un montage délivrant un signal proportionnel à  $t$ . On considère à cet effet le montage, figure 6 ci-contre. L'amplificateur opérationnel "AO 1" est supposé idéal et fonctionne en régime linéaire. Montrer que le courant  $I$  est une fonction linéaire de  $\Delta R/R_0$ .

b) On remplace le fil reliant le nœud N à la masse par le montage de la figure 7. L'amplificateur opérationnel "AO 2" est aussi supposé idéal et fonctionne également en régime linéaire. Quelle est la fonction de ce montage ? Exprimer la tension  $v_s$  en fonction de  $\Delta R/R_0$ ,  $R'$  et  $E$ .

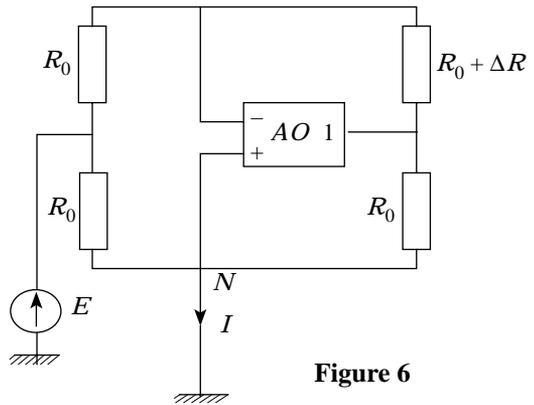


Figure 6

c) On prend  $R = R_0 = 100 \Omega$ . Le voltmètre utilisé pour mesurer  $v_s$  permet d'effectuer des mesures de tensions avec une incertitude de  $1 \text{ mV}$ . Quelle est dans ces conditions la résolution en température de ce dispositif (c'est-à-dire la plus petite différence de température théoriquement mesurable) ? Outre la précision du voltmètre, qu'est-ce qui, d'après vous, limite la résolution en température (on pourra évaluer numériquement  $\Delta R/R_0$ ) ?

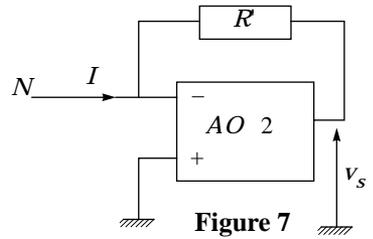


Figure 7

**II.C** - Pour mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau dans l'expérience décrite sur la figure 2, on utilise un manomètre à mercure représenté sur la figure 8 ci-contre. Le mercure est un liquide de masse volumique  $\mu = 13,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ , contenu dans un tube en U. On prendra  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

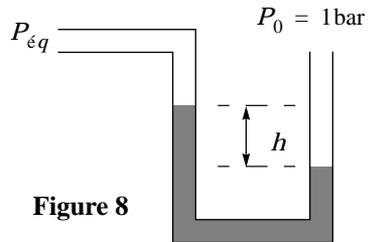


Figure 8

II.C.1) Exprimer  $P_{\epsilon q}$  en fonction de la dénivellation  $h$  et des données. Quelle est la dénivellation maximale observée au cours des mesures présentées dans la Partie I ?

II.C.2) Le manomètre est gradué au millimètre près. Quelle est sa résolution en pression (c'est-à-dire la plus petite différence de pression mesurable) ?

II.C.3) Pourrait-on envisager d'utiliser de l'eau à la place du mercure ? On justifiera la réponse numériquement.

### Partie III - - Étude thermodynamique de l'eau liquide

**III.A** - Dans un large domaine de température et de pression autour d'un état de référence  $P_0$ ,  $T_0$  : de température  $T_0 \ll T_{\text{crit}}$  et de pression  $P_0 \gg P_{\epsilon q}(T_0)$ , on peut donner l'équation d'état de l'eau liquide sous la forme :  $v(P, T) = v_0[1 + a_0 \cdot (T - T_0) - c_0(P - P_0)]$  où  $v(P, T)$  est le volume massique de l'eau liquide à la pression  $P$  et à la température  $T$  ; cette expression ne reste valable que dans le domaine de stabilité de l'eau liquide. On choisit comme état de référence :

$$T_0 = 298 \text{ K} ; P_0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} . \text{ On a alors : } v_0 = 0,998 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} ;$$

$$a_0 = 2,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} ; c_0 = 9,3 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} .$$

Pour une transformation élémentaire où l'unité de masse d'eau liquide passe de l'état  $(T, P, v)$  à l'état  $(T + dT, P + dP, v + dv)$  on peut écrire la variation d'entropie massique :

$$s(T + dT, P + dP, v + dv) - s(T, P, v) = ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{k}{T} dP.$$

On admettra que sur le domaine de température considérée  $c_p$  est indépendant de la température. De même, on note  $h(P, T)$  l'enthalpie massique de l'eau liquide à la pression  $P$  et à la température  $T$ . Pour une transformation élémentaire où l'unité de masse d'eau liquide passe de l'état  $(T, P, v)$  à l'état  $(T + dT, P + dP, v + dv)$  on pose :  $dh = h(T + dT, P + dP, v + dv) - h(P, T)$ .

III.A.1) Écrire la relation existant entre  $dh$  d'une part,  $T$ ,  $ds$ ,  $v$  et  $dP$  d'autre part (identité thermodynamique pour  $h$ ).

III.A.2)

a) Établir que l'on a  $k = -T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ .

En déduire son expression pour l'eau liquide d'après l'équation d'état proposée.

b) Montrer que  $c_p$  est indépendante de la pression. On prendra dans la suite du problème  $c_p = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### III.B - Conséquences sur les transformations de l'eau liquide

III.B.1) Conséquence sur l'entropie

a) Exprimer la différence d'entropie massique  $s(P, T) - s(P_0, T_0)$  en fonction de  $T$ ,  $P$  et des données relatives à l'équation d'état de l'eau liquide proposée.

b) On comprime de l'eau liquide de façon isotherme, depuis l'état de référence  $(P_0, T_0)$  jusqu'à l'état  $(P_1, T_0)$ . Exprimer la différence d'entropie massique correspondante, puis la calculer numériquement en prenant  $P_1 = 5 \text{ bar}$ .

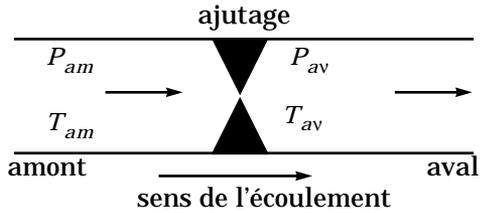
c) Comparer cette variation d'entropie avec celle d'un gaz parfait qui aurait subi une compression isotherme du même état de référence  $(P_0, T_0)$  jusqu'à la même pression finale  $P_1 = 5 \text{ bar}$ . Effectuer l'application numérique pour l'eau à l'état gazeux.

d) Justifier alors que l'on peut considérer avec une bonne précision que l'entropie de l'eau liquide ne dépend que de la température mais pas de la pression, contrairement à un gaz.

III.B.2) Enthalpie de l'eau liquide

a) Exprimer la différence d'enthalpie massique  $h(P, T) - h(P_0, T_0)$  en fonction de  $T, P$  et des données relatives à l'équation d'état de l'eau liquide proposée.

b) Application : de l'eau liquide s'écoule en régime permanent à très faible vitesse à travers l'ajutage d'un robinet presque complètement fermé. Lors du passage par l'ajutage, la pression de l'eau passe de  $P_{am} = 5$  bar à  $P_{av} = P_0 = 1$  bar. Cet écoulement est adiabatique. La température amont est  $T_{am} = T_0 = 298$  K. Déterminer la température de l'eau  $T_{av}$  juste en aval de l'ajutage et commenter sa valeur numérique.



**Figure 9**

III.B.3) Dans toute la suite du problème, on posera pour l'eau liquide et pour toutes les transformations considérées :  $a_0 = 0$ ,  $c_0 = 0$  ; donc  $v(P, T) = v_0$  dans le domaine de l'eau liquide que l'on considère.

- Quelles propriétés sont ainsi attribuées à l'eau liquide ?
- Montrer qu'alors l'entropie est bien indépendante de la pression, et donner l'expression de  $s(T) - s(T_0)$  en fonction de  $T$ .
- Reprendre dans ces conditions l'expression de  $h(P, T) - h(P_0, T_0)$  et le résultat du III.B.2-b : sa valeur numérique est-elle sensiblement modifiée ?

---

••• FIN •••

---