

Compressibilité et liquéfaction d'un gaz réel.

Buts du TP

Cette manipulation permet d'étudier la compressibilité d'un fluide et sa liquéfaction en fonction des variables P (pression), V (volume) et T (température) qui définissent complètement son état. Elle permettra de tracer le réseau des isothermes de gaz réel dans le diagramme de Clapeyron $P=f(V)$. Nous étudions deux modèles de gaz théoriques - le gaz parfait et le gaz de Van der Waals. Nous comparons ces modèles avec le comportement du gaz réel. Pour la phase liquide de gaz en question nous définissons la chaleur molaire de vaporisation.

A. Matériel utilisé



Figure 1

L'appareil dont vous disposez comprend une éprouvette en verre épais dans laquelle on comprime le fluide à étudier. L'éprouvette est fixée sur une chambre de pression en acier inoxydable. La chambre contient du mercure et son fond est fermé par une membrane déformable assurant une parfaite étanchéité. Un piston actionné par un volant permet de déformer la membrane, et donc de chasser le mercure dans l'éprouvette pour comprimer le fluide.

L'éprouvette a un volume utile de 4ml graduée tous les 0,05ml. Elle est entourée par une cuve transparente dans laquelle on établit une circulation d'eau. L'eau distillée provenant d'un bain thermostaté permet de maintenir le fluide à une température donnée, connue à 0,1°C près entre 10 et 50°C. La température est lue sur le thermomètre plongé dans l'eau de la cuve. Un manomètre à grand écran permet de connaître la pression du fluide dans l'éprouvette: une pression maximale de 50 bars peut être atteinte avec ce système.

Le fluide étudié est l'hexafluorure de soufre SF₆. Il n'est pas toxique, ne présente pas de risque d'explosion, et n'attaque pas les matériaux constituant l'appareillage. De plus, sa

pression et sa température au point critique ne dépassent pas les limites d'utilisation fixées par le constructeur et permettent donc le tracé des isothermes de part et d'autre du point critique.

B. Sécurité de fonctionnement

Il est important de respecter les consignes suivantes :

- L'appareil ne peut être utilisé au-delà d'une pression de 50 bars : le liquide étant très peu compressible, le tube peut éclater sous une pression trop forte. Par sécurité, on se limitera à des pressions inférieures à 45 bars.
- Ne pas chauffer à une température supérieure à 60°C
- Les manipulations seront effectuées avec la cuve, entourant l'éprouvette, remplie d'eau: le niveau d'eau est maintenu constant au-dessus de l'éprouvette à l'aide d'une pince-robot qu'il faut éviter de dérégler.
- Le niveau d'eau dans la cuve thermostatée doit toujours recouvrir la résistance chauffante.
- Ne jamais forcer le volant lorsqu'il est en butée. Cela détériorerait la membrane. À la fin de la séance, revenir à une pression de l'ordre de 10 bars.

C. Notions de base

1 - Équilibre d'un corps pur sous deux phases :

Deux phases sont en équilibre, si :

- Les températures sont identiques : $T_1 = T_2$ (équilibre thermique) ;
- Les pressions sont identiques : $P_1 = P_2$ (équilibre mécanique) ;
- Les potentiels chimiques sont égaux : $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ d'où l'on tire que P est uniquement fonction de T (système monovariant).

Sur la figure 2, on a représenté les trois courbes d'équilibres $P=f(T)$ d'un corps pur sous deux phases. Ce sont :

- La courbe de fusion (équilibre solide-liquide) ;
- La courbe de vaporisation (équilibre liquide-vapeur) ;
- La courbe de sublimation (équilibre solide-vapeur).

On notera deux points particuliers sur les courbes : le point triple T_r et le point critique C . Si le point représentatif $M(P, T)$ d'un corps pur appartient à l'une des courbes précédentes, on aura un équilibre entre deux phases du corps, sinon le corps existe sous une seule phase : solide, liquide, ou gazeuse suivant le cas. Le passage d'une phase à une autre est un processus réversible qui s'effectue à pression et température constantes. La fusion, la vaporisation et la sublimation s'accompagnent toujours d'une absorption de chaleur et la transformation inverse fournit de la chaleur. Cette quantité de chaleur L est la chaleur latente de changement d'état.

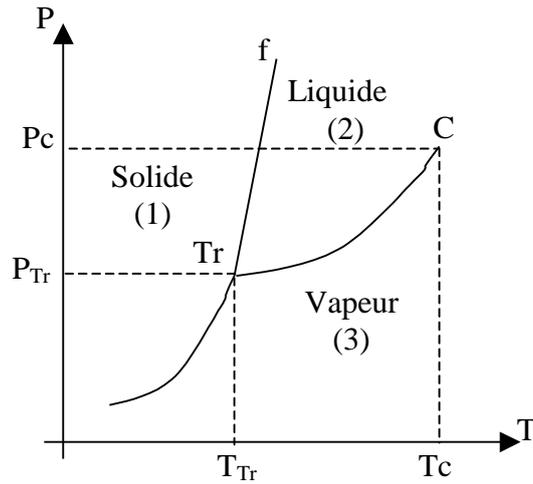


Figure 2

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'équilibre liquide-vapeur (figure 3).

2 – Pression de vapeur saturante

Dans le diagramme (P, V), la courbe d'équilibre (P et T constantes) est représentée par un palier horizontal LG correspondant à une pression P_s qui est la pression de vapeur saturante.

- Si $P < P_s$, on a uniquement de la vapeur sèche ;
- Si $P = P_s$, on a un mélange liquide-vapeur. Le taux de vapeur saturante (rapport entre la masse de vapeur et la masse totale du mélange) est compris entre 1 au point G et 0 au point L ;
- Si $P > P_s$, on a uniquement du liquide ;

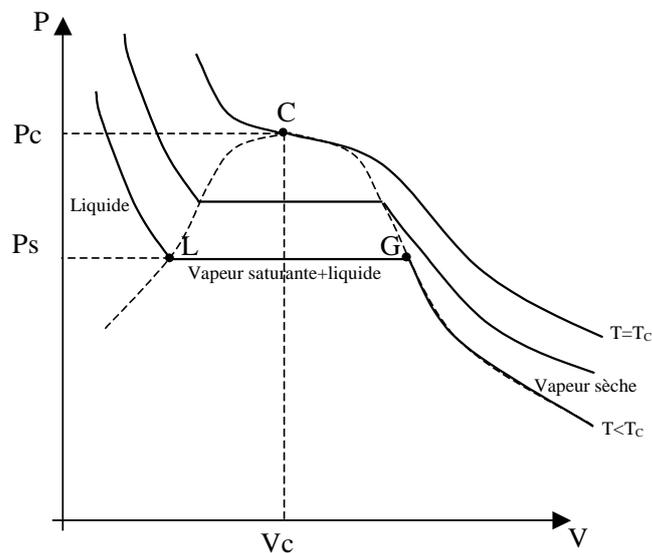


Figure 3

3 – Point critique

Pour une certaine température T_c (température critique), l'isotherme correspondante dans le diagramme de Clapeyron $P=f(V)$ admet en un point C une tangente horizontale avec point d'inflexion. C'est le point critique.

Si on augmente la température, le palier de liquéfaction se rétrécit et se confond finalement avec le point critique C pour une température T_c et une pression P_c . L'isotherme a, en cet

endroit, un point d'inflexion à tangente horizontale. La courbe de vaporisation $P_S=f(T)$ est donc limitée en C. Il est par conséquent impossible de vaporiser un liquide à pression constante si sa température est supérieure à T_c . Au point critique, les phases liquide et vapeur doivent avoir les mêmes propriétés ; en particulier, les densités doivent être les mêmes. Ceci explique pourquoi, au voisinage des conditions critiques, de fortes fluctuations de densité apparaissent qui se manifestent par le phénomène de l'opalescence critique.

4 – Courbe de saturation

Le lieu des extrémités L et G du palier constitue la courbe de saturation formée de la courbe de rosée GC et la courbe d'ébullition LC.

5 – Chaleur latente

Si V_G et V_L sont respectivement le volume du gaz avant liquéfaction (point G) et le volume du liquide après liquéfaction totale (point L), la chaleur de vaporisation est donnée par

$$L = T(V_G - V_L) dP_S / dT$$

6 - Les modèles des gaz

6.1 Gaz parfait à l'équilibre thermodynamique

La loi d'Avogadro, dite aussi loi des gaz parfaits, découverte par Amedeo Avogadro en 1811, énonce que des volumes égaux de gaz parfaits différents, aux mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules.

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit :

$$PV = nRT,$$

n correspond au nombre de moles du gaz considéré. R est la constante universelle des gaz parfaits et vaut $8,314472 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6.2 Gaz de Van der Waals

En pratique, les gaz ne se comportent pas exactement comme le décrit la loi des gaz parfaits, car ils sont composés de molécules ayant un certain volume. La loi des gaz parfaits ignore le fait que les molécules possèdent un volume propre. Le gaz réel ne peut être comprimé à volume plus petit que le volume total des molécules b_n . Le pression, donc, doit grandir rapidement ($P \rightarrow \infty$) dès que $V \rightarrow b_n$, b_n c'est un volume critique (volume des molécules).

En outre, des interactions autres que les simples chocs élastiques du modèle des gaz parfaits existent entre les molécules. Les forces attractives entre les molécules font que la pression d'un gaz réel est inférieure à la pression d'un gaz parfaits, en particulier pour les hautes pressions ($P_{\text{réel}} < P_{\text{parfait}}$).

Les gaz parfaits ne peuvent, de plus, devenir liquides ou solides, indépendamment de la pression ou de la température. Il est donc nécessaire d'ajuster la loi des gaz parfaits pour décrire le comportement des gaz réels. L'équation de Van der Waals s'obtient, contrairement à l'équation des gaz parfaits, à partir d'un modèle de gaz composé de sphères dures soumises à des interactions dipolaires attractives appelées forces de Van der Waals, ce qui conduit aux adaptations suivantes :

$$P_{\text{parfait}} \Rightarrow P_{\text{wdw}} + \frac{a_n}{V^2}, a_n = a \cdot n^2,$$

$$V_{\text{parfait}} \Rightarrow V_{\text{vdw}} - b_n, b_n = b \cdot n.$$

En utilisant ces grandeurs dans l'équation des gaz parfaits, on obtient l'équation de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a_n}{V^2} \right) = \frac{nRT}{V - b_n}$$

6.3 – Coefficient du viriel

L'équation d'état du fluide réel peut s'approcher en forme du développement en série de puissances de $1/V$:

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right), R=8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pour connaître entièrement l'état d'un fluide dans les conditions P, V, T , il est nécessaire de déterminer n et B, C, D, \dots appelés « coefficients du viriel ». On trouve par exemple :

$$nRT = \lim_{1/V \rightarrow 0} (PV); \quad (1)$$

$$BnRT = \lim_{1/V \rightarrow 0} \frac{d(PV)}{d(1/V)}; \quad \text{etc...} \quad (2)$$

L'équation proposée est empirique, les valeurs des coefficients A, B, C, \dots étant choisis de façon à ce que l'équation cadre avec les données expérimentales.

D – Partie expérimentale

- 1) Relever les valeurs et tracer les courbes $P=f(V)$ sur le même figure pour $T = 25, 30, 35, 40, 45, 50$ °C (ou des températures voisines). On fera des pointés en partant de $V = 4 \text{ cm}^3, 3.5, 3, 2.5, \dots \text{ cm}^3$ jusqu'au palier de liquéfaction où on fera des mesures tous les 0.1 cm^3 (on trace toutes les courbes sur la même figure). Marquer sur chaque isotherme les points G_T et L_T .

N.B. La pression monte vite dès qu'on arrive à la phase liquide. Faites attention à ne pas dépasser la pression maximale de 45 bars !

Comment change l'état de SF_6 dans l'éprouvette? Commenter les différentes parties du réseau d'isothermes.

- 2) Afin de déterminer la quantité d'énergie qui est nécessaire pour évaporer 1 mole du liquide (la chaleur latente de vaporisation), évaluer la variation dP_s / dT à 30°C par deux méthodes :
 - a. par l'approximation par la différence finie
 - b. par une tangente après avoir tracé la courbe de pression de vapeur saturante en fonction de T .
- 3) En déduire la chaleur latente de vaporisation L_n du liquide contenu dans l'éprouvette.
- 4) Expliquer dans quelles conditions le comportement d'un gaz réel peut être décrit par le modèle de gaz parfait (notamment par rapport à la température et au volume). Tracer pour la température choisie la courbe $y = f(x)$ avec $y = \frac{PV}{RT}, x = \frac{1}{V}$.
- 5) A partir de cette courbe évaluer le nombre n de moles en extrapolant x au zéro (expliquer pourquoi). N.B. Voir aussi la formule (2) pour viriel.
- 6) En déduire les chaleurs molaire L_μ et massique L_m de vaporisation, comparer avec la valeur tabulée.

- 7) Pour une température T voisine de 42°C (obligatoirement inférieure à 45°C), amener le niveau de mercure dans l'enceinte de façon à avoir des volumes égaux de liquide et de gaz. Augmenter alors conjointement la température et varier la pression de façon à maintenir cette proportion de volume.

On atteint les température et pression critiques T_C et P_C , au moment où le ménisque qui caractérise la surface de séparation liquide-gaz disparaît (accompagné de l'opalescence critique). L'observation du ménisque séparant les phases liquide et gazeuse donne une indication sur les écarts de densité entre les deux phases. La courbure du ménisque diminue lorsque la température augmente, et au voisinage du point critique ($T < T_C$), le ménisque est plat. Il apparaît en incidence oblique comme une lame et n'est visible que parce que l'indice de réfraction est encore légèrement différent pour les deux phases. Au passage du point critique, le ménisque disparaît progressivement en donnant une zone floue.

Noter les coordonnées du point critique T_C , P_C et V_C et reporter ce point sur le diagramme $P=f(V)$

- 8) Montrer que l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a_n}{V^2} \right) (V - b_n) = nRT$$

est équivalente au développement du viriel à l'ordre 2 avec

$$B = \left(b_n - \frac{a_n}{nRT} \right) \text{ et } C = b_n^2.$$

On note, que $b_n \ll V$ et qu'on peut prendre en considération que quelques membres pour le développement en série de Taylor de $\left(1 - \frac{b_n}{V} \right)^{-1}$. On rappelle que $(1 + \alpha)^\beta = 1 + \alpha\beta + \frac{(\beta-1)\beta}{2} \alpha^2 + \dots + C_{\beta n} \alpha^n + \dots$, $C_{\beta n} = \frac{\beta(\beta-1)\dots(\beta-n+1)}{n!}$

- 9) Montre que a_n , b_n et $r_n=nR$ peuvent être déduit dans le cas du fluide de Van der Waals, à partir des grandeurs critiques P_C , T_C , V_C par les expressions:

$$a_n = 3P_C V_C^2; \quad b_n = V_C / 3; \quad r_n = (8/3)P_C V_C / T_C.$$

On vous rappelle que l'isotherme dans le point critique a une tangente horizontale et que le point critique c'est un point d'inflexion.

- 10) Calculer numériquement a_n , b_n et n . Comparer n à la valeur précédemment trouvée.

- 11) Tracer dans le diagramme (P , V) les isothermes à 30°C :

- du gaz réel,
- de l'isotherme théorique pour le gaz parfait
- de l'isotherme théorique pour et le gaz Van der Waals.

Tracer les trois diagrammes pour 50°C sur un autre figure.

Ajouter sur ces figures l'asymptote $b_n = \frac{V_C}{3}$. Marquer le point critique.

Conclusions ?

Annexe. Références sur les notions mathématiques utilisées

Interpolation - http://fr.wikipedia.org/wiki/Interpolation_num%C3%A9rique

Extrapolation - <http://en.wikipedia.org/wiki/Extrapolation>

Différence finie - http://fr.wikipedia.org/wiki/Diff%C3%A9rence_finie

Point d'inflexion - http://fr.wikipedia.org/wiki/Point_d%27inflexion

Série de Taylor - http://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9rie_de_Taylor