

Gaz réel et point critique

ANALYSE QUANTITATIVE D'UN GAZ REEL ET REPRESENTATION DU POINT CRITIQUE

- Observation de l'état liquide et gazeux de l'hexafluorure de soufre.
- Saisie des isothermes dans le diagramme pV .
- Observation des écarts des gaz réels par rapport à l'état du gaz parfait.
- Représentation du point critique.
- Saisie des courbes de pression de la vapeur saturée.

UE2040300

01/18 JS/GH/UD

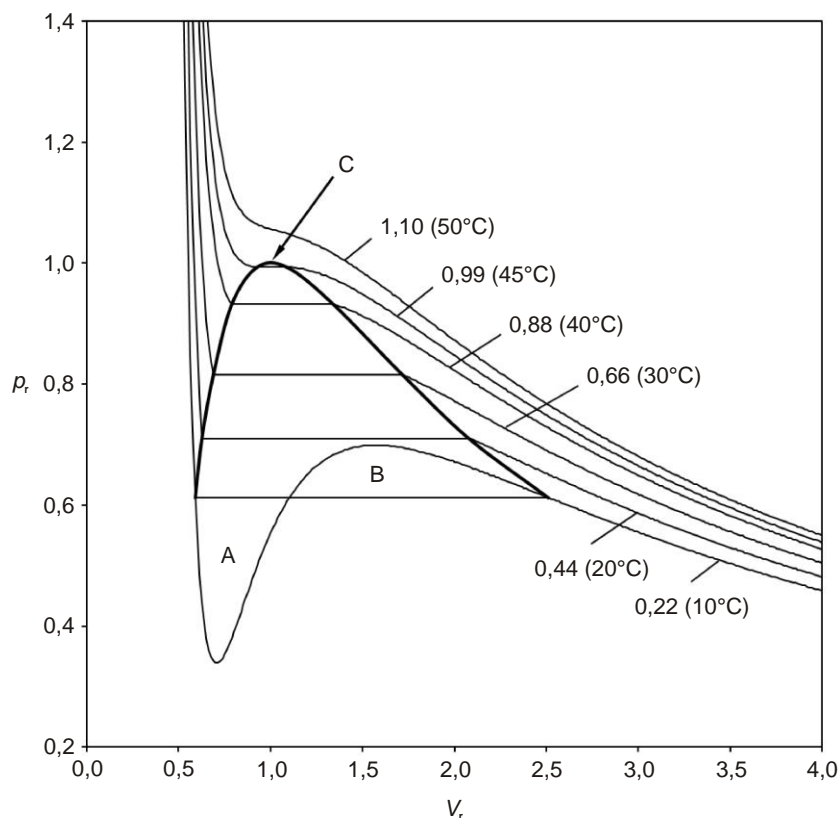


Fig. 1: Diagramme de phase de Clapeyron, isothermes calculés à partir de la forme réduite de l'équation de van der Waals (entre parenthèses : températures spécifiques pour l'hexafluorure de soufre).

NOTIONS DE BASE GENERALES

Le point critique d'un gaz réel est caractérisé par la température critique T_c , la pression critique p_c et la densité critique ρ_c . En dessous de la température critique, la substance est gazeuse pour un grand volume et liquide pour un petit volume. L'état intermédiaire est celui d'un mélange li-

quide-gaz, dont la part de gaz augmente lors du changement d'état isothermique au fur et à mesure que le volume augmente. La pression du mélange reste quant à elle constante. Etant donné que le liquide et la vapeur ont des densités différentes, ils sont séparés dans le champ de pesan-

teur. A température croissante, la densité du liquide diminue et celle du gaz augmente jusqu'à ce que les deux densités atteignent la valeur de la densité critique. Au-delà de la température critique, il n'y a plus de liquéfaction. Lors du changement d'état isothermique, le gaz ne suit clairement la loi de Boyle-Mariotte qu'au-delà de la température critique.

L'équation suivante s'applique pour un gaz idéal :

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T .$$

- p : pression
- V : volume
- n : quantité de matière
- $R = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$: constante de gaz universelle
- T : température absolue

Le comportement de gaz réels est décrit dans une bonne approximation par l'équation de van der Waals :

$$(2) \quad \left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T .$$

- a : pression de cohésion (pression interne)
- b : covolume

La pression de cohésion tient compte explicitement des forces de van der Waals entre les molécules gazeuses, le covolume et la dilatation finie de la molécule de gaz.

Par conséquent, les isothermes dans le diagramme p - V répondent à l'équation suivante :

$$(3) \quad p(V) = \frac{R \cdot T}{(V/n) - b} - \frac{a}{(V/n)^2} .$$

Comme l'isotherme critique forme un enlacement (Fig. 1), l'équation suivante s'applique :

$$(4) \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{crit}} = 0 \text{ et } \left. \frac{d^2p}{dV^2} \right|_{\text{crit}} = 0 .$$

Il en résulte la pression de cohésion et le covolume suivants :

$$(5) \quad a = \frac{3 \cdot V_{\text{crit}} \cdot p_{\text{crit}}}{n^2} \text{ et } b = \frac{V_{\text{crit}}}{3 \cdot n} .$$

L'utilisation dans l'équation (3) et l'introduction des grandeurs réduites

$$(6) \quad p_r = \frac{p}{p_{\text{crit}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{crit}}} \text{ et } T_r = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

donnent la forme réduite de l'équation de van der Waals

$$(7) \quad \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3 \cdot V_r - 1) = 8 \cdot T_r ,$$

qui est indépendante de la matière. Dans la représentation réduite, les isothermes répondent à l'équation

$$(8) \quad p_r(V_r) = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} .$$

Dans la représentation graphique sous forme de diagramme de Clapeyron (Fig. 1), ils présentent au-dessous de la température critique un minimum et un maximum. Mais en réalité, en cas de compression isotherme, la pression reste constante à partir d'une certaine valeur, même si le volume continue à être réduit, et les isothermes suivent une courbe isobare (droites

horizontales dans la Fig. 1). La condensation du gaz en liquide a lieu le long des droites horizontales. L'égalité des deux surfaces A et B est une condition indispensable pour la position des droites horizontales. L'enveloppe des droites horizontales est appelée binodale et marque la zone biphasée où coexistent le gaz et le liquide.

L'hexafluorure de soufre (SF_6) est un gaz particulièrement bien adapté aux expériences sur les propriétés des gaz réels car sa température critique ($T_c = 319 \text{ K}$) et sa pression critique ($p_c = 37,6 \text{ bars}$) sont comparativement faibles. Il est de plus parfaitement inoffensif et peut donc être utilisé sans problème en cours et pendant les TP.

L'appareil utilisé pour l'analyse du point critique se compose d'une cellule de mesure transparente particulièrement étanche et résistante à la pression. Le volume de la cellule peut être modifié à l'aide d'une roue à main à réglage fin, la variation de volume pouvant être lue avec une précision de l'ordre de 1/1000e du volume maximal. La montée en pression est réalisée par le biais d'un système hydraulique avec de l'huile de ricin dont la qualité correspond à celle utilisée pour les applications médicales. La cellule de mesure et le système hydraulique sont séparés par un joint conique en caoutchouc qui s'enroule lorsque le volume change. Grâce à cette construction, la différence de pression entre la cellule et le compartiment à huile est pratiquement négligeable. A la place de la pression du gaz, un manomètre mesure la pression de l'huile, sans solliciter de volume mort dans la cellule. La cellule de mesure est enveloppée d'un compartiment d'eau transparent. Au cours de l'expérience, une température constante est réglée avec haute précision à l'aide d'un dispositif à thermostat (bain d'eau); la température peut être lue et contrôlée sur un thermomètre numérique.

Lors de l'observation des transitions de la phase gazeuse à la phase liquide et inversement, le faible volume mort permet d'observer, d'une part la formation de la première goutte de liquide et d'autre part la disparition de la dernière bulle de gaz.

LISTE DES APPAREILS

1	Appareil à point critique	1002670 (U104001)
1	Bains thermostatiques et circulation @230V	1008654 (U144002-230)
ou		
1	Bains thermostatiques et circulation @115V	1008653 (U144002-115)
1	Thermomètre de poche numérique ultra-rapide	1002803 (U11853)
1	Sonde à immersion NiCr-Ni type K -65-550°C	1002804 (U11854)
2	Tuyau flexible en silicone, 6 mm	1002622 (U10146)

En plus nécessairement :

Hexafluorure de soufre (SF_6)

Liquide de refroidissement (par ex. Glystantin® G 30 de la société BASF) pour réaliser le fluide de thermorégulation

Compresseur ou pompe à vélo et valve pour la calibration volumétrique

CONSIGNES DE SECURITE

Avant de mettre en service et de manipuler l'appareil à point critique, lire et suivre impérativement les consignes de sécurité du paragraphe 2 des instructions d'utilisation de l'appareil.

NOTES GENERALES

L'appareil d'analyse du point critique est livré rempli d'huile hydraulique mais ne contient pas de gaz d'essai.

Avant de le remplir de gaz d'essai, il faut procéder à un calibrage du volume en utilisant l'air comme gaz idéal. La calibration volumétrique et le remplissage avec du gaz d'essai sont décrits dans ces instructions au paragraphe « Réalisation ».

Le paragraphe 9 des instructions d'utilisation de l'appareil à point critique fournit des informations sur le rangement en cas de pauses prolongées.

En raison de la diffusion inévitable de gaz d'essai à travers le joint calotte, il est nécessaire de dégazer l'huile hydraulique contenue dans l'appareil selon les instructions fournies au chapitre 10. Procéder au dégazage après une durée de service prolongée et avant un stockage de l'appareil (vidé au préalable de son gaz d'essai).

La douille taraudée se trouvant dans l'étrier doit être régulièrement graissée et contrôlée à intervalles plus ou moins réguliers. Vous en trouverez une description détaillée au chapitre 11.

Les travaux de maintenance décrits au chapitre 12 ne sont nécessaires que lorsque les pièces en caoutchouc sont usées et doivent être remplacées.

MONTAGE

- Mettre l'appareil en place à une hauteur convenable pour l'observation de la cellule de mesure et l'ajuster de manière à ce que la soupape de sécurité ne soit pas orientée sur des personnes ou sur des objets à protéger.
- Brancher les tuyaux de silicone entre la sortie du thermostat de circulation et l'entrée de l'enveloppe de thermorégulation et entre la sortie de l'enveloppe de thermorégulation et l'entrée du thermostat de circulation.
- Composer un fluide de thermorégulation avec 2 volumes d'eau et 1 volume de liquide de refroidissement.
- Remplir le thermostat de circulation.

REALISATION

Calibrage du point zéro

Le point zéro de l'échelle graduée pour le volume doit être défini par un calibrage.

On part à cet effet du principe que l'air, dans une plage de pression de 1–50 bars et dans une plage de température de 270–340 K, se comporte comme un gaz idéal (l'écart du facteur de gaz réel par rapport à 1 est inférieur à 1%). On obtient donc à température constante (par ex. à température ambiante), pour deux courses de piston s_0 et s_1 et pour les pressions correspondantes p_0 et p_1 , de l'air enfermé :

$$(9) \quad p_0 \cdot s_0 = p_1 \cdot s_1$$

Pour $s_0 = s_1 + \Delta s$, il en résulte après conversion :

$$(10) \quad s_1 = \frac{p_0}{p_1 - p_0} \cdot \Delta s$$

Ajustage grossier des échelles :

- Ouvrir complètement le robinet de réglage.
- Dévisser la vis sans tête de l'échelle graduée mobile d'un demi-tour (l'échelle tourne à présent légèrement sur la tige filetée, sans qu'il soit nécessaire d'actionner la roue à main ; une pièce à ressort exerce toutefois une contre-pression pour empêcher que l'échelle ne tourne par elle-même).
- Desserrer la roue à main jusqu'à ce que vous sentiez une forte résistance.
- Tourner l'échelle mobile sur la tige filetée sans actionner la roue à main, jusqu'à ce que la graduation 0,0 arrive en haut et que l'échelle fixe indique environ 48 mm.
- Dévisser les vis moletées de l'échelle fixe et la déplacer sur le côté jusqu'à ce que le trait à 48 mm soit exactement positionné sur la ligne médiane de l'échelle mobile (cf. Fig. 2).
- Resserer les vis moletées en veillant à ce que l'échelle fixe n'appuie pas sur l'échelle mobile.

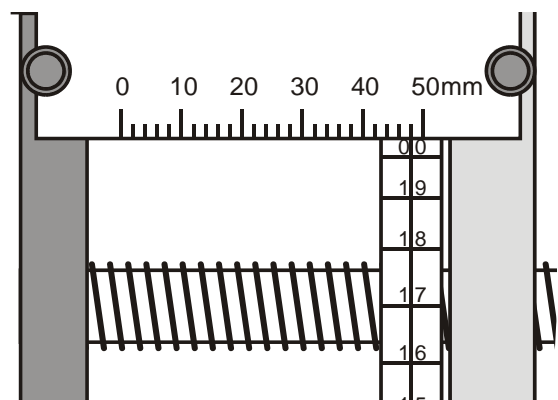


Fig. 2 : Affichage de la position du piston à 48,0 mm

Correction du point zéro :

- Fermer le robinet de réglage (la pression dans la cellule de mesure correspond à présent à la pression ambiante $p_0 = 1$ bar ; dans le cadre de la précision de mesure le manomètre doit indiquer une surpression de 0 bar).
- Resserer la roue à main jusqu'à ce qu'une surpression de 15 bars s'affiche (pression absolue $p_1 = 16$ bars).

- Lire la position du piston s_1 et calculer la course du piston $\Delta s = s_0 - s_1$ à partir de cette dernière.
- Calculer la position du piston au point zéro $s_{1,corr}$ corrigé selon l'équation 10.
- Régler l'échelle mobile sur la valeur corrigée.
- Desserrer éventuellement la roue à main et fixer l'échelle mobile avec la vis sans tête.

Exemples de mesure :

$p_0 = 1 \text{ bar}$, $p_1 = 16 \text{ bars}$, $p_1 - p_0 = 15 \text{ bars}$
 $s_0 = 48,0 \text{ mm}$, $s_1 = 3,5 \text{ mm}$, $\Delta s = 44,5 \text{ mm}$
 ce qui donne $s_{1,corr} = 2,97 \text{ mm}$.

Il faut donc régler l'échelle mobile de façon à afficher 2,97 mm au lieu de 3,50 mm.

Remarque :

Ce calibrage du point zéro permet déjà d'obtenir des mesures qualitatives correctes. En ce qui concerne T et p , on peut également obtenir des mesures d'isothermes quantitativement correctes dans la zone à deux phases proche du point critique. Cependant, l'écart entre les isothermes mesurées est un peu trop important, en particulier dans la phase liquide.

Calibration volumétrique avec de l'air comme gaz idéal

Le rapport exact entre le volume V_G dans la cellule de mesure et la valeur affichée sur l'échelle s dépend de la quantité d'huile présente dans le bain d'huile. Par ailleurs, le bain d'huile se dilate proportionnellement à la pression, en raison de la présence du tube-ressort dans le manomètre. La dilatation de l'huile de ricin est d'autre part supérieure à celle de l'appareil lorsque la température augmente, ce qui entraîne une augmentation de la pression légèrement supérieure à celle de la température. Tous ces phénomènes peuvent être calculés en effectuant un calibrage adéquat avec de l'air utilisé comme gaz idéal.

Il résulte de l'équation de gaz idéal (1) :

$$(11) \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R .$$

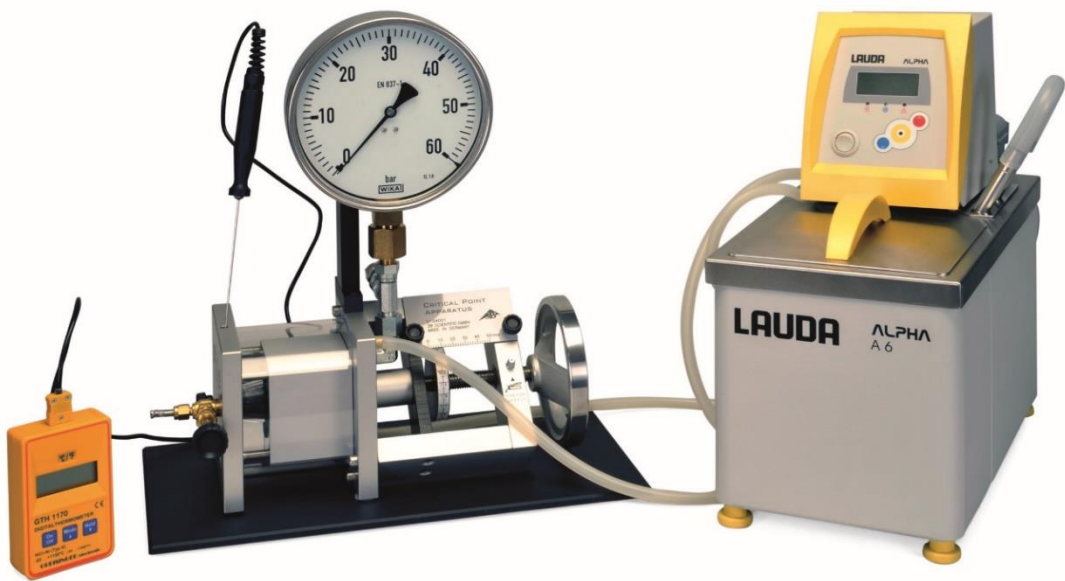


Fig. 3: Disposition pour mesure

La pression absolue peut être calculée selon la formule

$$(12) p = p_e + 1 \text{ bar}$$

à partir de la surpression relevée p_e . La température absolue est obtenue de la manière suivante :

$$(13) T = \vartheta + \vartheta_0 \text{ avec } \vartheta_0 = 273,15^\circ\text{C}$$

Le volume est calculé selon :

$$(14) V = A \cdot s$$

avec $A = 3,14 \text{ cm}^2$ et la position effective du piston

$$(15) s = s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_s \cdot \vartheta$$

s_e : position lue du piston
 p : pression absolue

ϑ : température en $^\circ\text{C}$

s_0, β_p, β_s : libres paramètres

L'utilisation des équations (13), (14) et (15) dans l'équation (11) donne :

$$(16) \frac{p \cdot (s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_s \cdot \vartheta) \cdot A}{\vartheta + \vartheta_0} - n \cdot R = 0 .$$

Si l'on effectue plusieurs mesures N à différentes températures et pressions, le terme se calcule de la manière suivante :

$$(17) Q = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i \cdot (s_{e,i} + s_0 + \beta_p \cdot p_i - \beta_s \cdot \vartheta_i) \cdot A}{\vartheta_i + \vartheta_0} - n \cdot R \right)^2$$

et les paramètres libres s_0 , β_P , β_S et n doivent être sélectionnés de façon à obtenir une valeur minimum pour Q .

- Relier le tuyau flexible en plastique de diamètre intérieur de 3 mm à l'embout du raccord à gaz 1/8".
- Ouvrir le robinet de réglage.
- Desserrer le piston en utilisant la roue à main jusqu'à ce qu'il atteigne par exemple la position 46,0 mm.
- Produire une surpression d'environ 3 à 8 bars dans la cellule de mesure avec un compresseur ou une pompe à bicyclette.
- Fermer le robinet de réglage.
- Faire varier le volume dans la cellule de mesure ou la température sur le thermostat pour prendre quelques mesures, attendre l'établissement d'un équilibre stationnaire avant de lire la pression.
- A l'aide d'un logiciel d'adaptation adéquat, définir les paramètres s_0 , Π , et n de manière à obtenir une valeur minimum pour la somme au carré des erreurs Q (cf. équation 17).
- Si vous le souhaitez, vous pouvez tourner l'échelle mobile sur la valeur approximative s_0 , ce qui rend cette correction superflue.

Avec les paramètres ainsi définis, calculer la position « effective » du piston s à partir de la position relevée s_0 conformément à l'équation 15 et le volume de la cellule de mesure calibré en fonction de l'équation 14.

Remplissage avec du gaz d'essai

L'hexafluorure de soufre (SF_6) n'est pas toxique et est complètement inoffensif pour les individus. La valeur MAC de danger d'étouffement par raréfaction de l'oxygène est de 1000 ppm. Ceci correspond environ à 6 cellules de mesure remplies pour 1 m³ d'air.

Le SF_6 est toutefois très nuisible à l'environnement et produit un effet de serre 24 000 fois plus important que le CO_2 . Il est donc vivement déconseillé d'en évacuer de grandes quantités dans l'environnement.

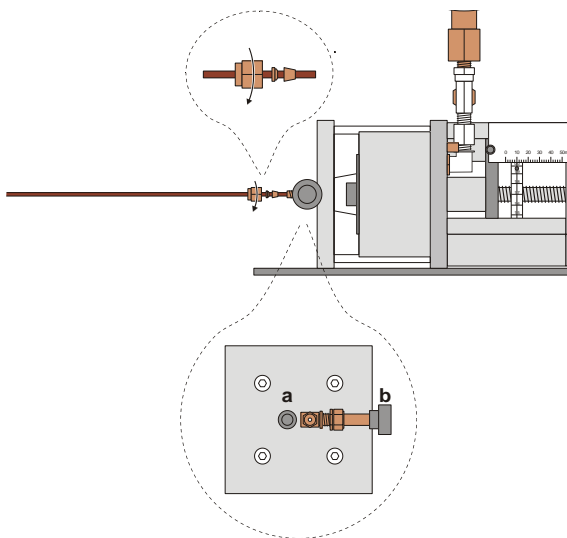


Fig. 4: Raccord de la tuyauterie fixe (a) soupape de vidange, (b) robinet de réglage

Conformément aux principes fondamentaux de « bonne pratique en laboratoire », il est recommandé d'utiliser une conduite fixe (diamètre extérieur de 1/8" et, si nécessaire des raccords

de réduction, par ex. de la société Swagelok (www.swagelok.com)) d'alimentation en gaz (par ex. bouteille de gaz SH ILB et robinet de réglage Y11 L215DLB180 de la société Airgas (www.airgas.com)), surtout si l'appareil d'analyse du point critique est utilisé régulièrement.

Avant de remplir l'appareil, il convient d'effectuer plusieurs vidanges pour évacuer l'air contenu dans la tuyauterie. Le nombre des vidanges à effectuer dépend de la longueur de la tuyauterie (plus exactement du rapport entre le volume de la tuyauterie et le volume de la cellule de mesure). Ce faisant, veiller à réduire au minimum la quantité de gaz SF_6 à effet de serre libérée dans l'atmosphère.

- Si nécessaire, enlever la protection du raccord à gaz et retirer l'embout de 1/8" de ce dernier en dévissant l'écrou d'accouplement (SW 11).
- Raccorder la tuyauterie (si nécessaire, avec les raccords de réduction) à la robinetterie à gaz.
- Glisser les raccords vissés fournis sur la tuyauterie en commençant par l'écrou d'accouplement (cf. Fig. 4, ordre et orientation comme indiqués avec l'attache-câbles !).
- Placer la tuyauterie sur le robinet de réglage et serrer l'écrou d'accouplement de manière à fixer la tuyauterie jusqu'à ce qu'il soit impossible de la dévisser avec les doigts.
- Bloquer le robinet de réglage à l'aide d'une clé plate (SW 13) et serrer l'écrou d'accouplement du robinet en tournant de 270° supplémentaires.

Le raccord est à présent étanche au gaz. Lorsque vous dévissez plus tard l'écrou d'accouplement, il faudra bloquer le robinet avec une clé plate.

- Régler le piston avec la roue à main sur la position 10 mm.
- Ouvrir lentement le robinet de réglage pour laisser entrer le gaz SF_6 jusqu'à ce qu'une pression d'env. 10 bars soit atteinte.
- Fermer le robinet de réglage.
- Ouvrir légèrement la soupape de vidange jusqu'à ce que la pression soit presque retombée à 0 bar.
- Fermer la soupape de vidange.
- Après avoir effectué au moins quatre vidanges, ouvrir le robinet de réglage jusqu'à ce qu'une pression de 10 bars soit atteinte.
- Fermer le robinet de réglage.
- Régler le piston avec la roue à main, par ex. sur 46 mm.
- Ouvrir lentement le robinet de réglage et le refermer lorsqu'une pression de 10 bars est atteinte.

Si l'appareil n'est utilisé qu'occasionnellement, il est plus avantageux d'utiliser du gaz d'essai provenant d'une bouteille de gaz comprimé MINICAN® entnehmen (par exemple de la société Westfalen (www.westfalen-ag.de)). Le raccord à gaz d'une bouteille MINICAN® est similaire à la valve des aérosols vendus dans le commerce et s'ouvre donc lorsque la MINICAN® est directement pressée sur l'embout du raccord à gaz.

Avant d'effectuer le remplissage, procéder ici aussi à plusieurs vidanges pour évacuer l'air.

- Si nécessaire, enlever la protection du raccord à gaz.
- Positionner le piston sur 10 mm au moyen de la roue à main.
- Raccorder la bouteille Minican® contenant le SF_6 à l'embout du raccord à gaz après avoir enlevé le couvercle de protection (Fig. 5).

- Presser la bouteille MINICAN® contre l'embout, ouvrir lentement le robinet de réglage (b) et remplir de SF₆, jusqu'à obtenir une pression d'environ 10 bars.
- Fermer la soupape de réglage.
- Ouvrir légèrement la soupape de vidange jusqu'à ce que la pression affichée soit pratiquement redescendue à 0 bar.
- Fermer la soupape de vidange.
- Après avoir effectué au moins quatre vidanges, presser la bouteille MINICAN® sur l'embout, ouvrir lentement le robinet de réglage et remplir de SF₆, jusqu'à obtenir une pression d'environ 10 bars.
- Fermer le robinet de réglage.
- Faire revenir le piston, à 46 mm par exemple, en utilisant la roue à main.
- Presser la MINICAN®, ouvrir lentement le robinet de réglage et la refermer lorsqu'une pression de 10 bars est atteinte.

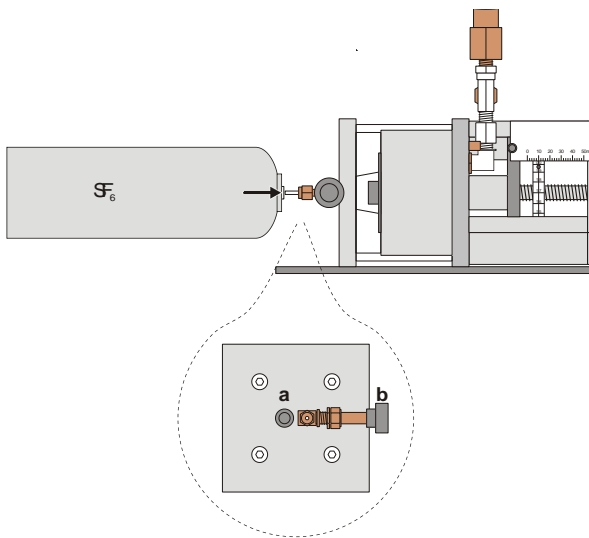


Fig. 5: Remplissage de gaz au moyen d'une bouteille de gaz comprimé MINICAN® (a) soupape de vidange, (b) soupape de régulation

Le gaz peut séjourner quelques jours dans la cellule de mesure.

Si aucune expérience n'est réalisée, il est recommandé de remettre le piston dans une position où il ne subit qu'une très faible pression - par exemple à 46 mm - en utilisant la roue à main.

Dans la mesure du possible, l'appareillage devrait toujours rester rempli du fluide de thermorégulation.

Relevé des isothermes

Lors du passage de l'état liquide à l'état gazeux, la surface limite des phases, en raison de bulles de vapeur qui se forment partout dans le liquide, est sensiblement plus grande que lors du passage de l'état gazeux à l'état liquide, où elle est limitée à la surface du liquide. Pour que l'équilibre se fasse le plus rapidement possible à chaque relevé d'une valeur de mesure, nous recommandons la procédure suivante (Fig. 6) :

Si la pression de SF₆ se situe à 8 – 10 bars en cas de volume maximum, c'est-à-dire que la roue à main est entièrement sortie, la position du piston jusqu'à 10 mm est réglée de sorte que la pression augmente, c'est-à-dire que la roue à main est rentrée.

Pour de petits volumes avec $s_e < 10$ mm, la position du piston jusqu'à 10 mm est réglée de sorte que la pression diminue, c'est-à-dire que la roue à main est sortie.

Ainsi, le réglage de l'équilibre dure 1 - 5 min, le relevé des points de mesure au bord de la zone biphasée nécessitant le plus de temps.

- À volume maximum, régler successivement les températures $\vartheta = 10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}$ et 50°C sur le thermostat de circulation.
- À chaque température, réduire pas à pas le volume dans la cellule de mesure, jusqu'à ce que le piston atteigne la position 10 mm. À chaque position de piston, attendre un équilibre stationnaire, puis lire et noter la position de piston s_e ainsi que la surpression p_e .
- Ensuite, en commençant par un volume si possible faible, augmenter pas à pas le volume dans la cellule de mesure jusqu'à ce que le piston atteigne la position 10 mm. À chaque position de piston, attendre un équilibre stationnaire, puis lire et noter la position de piston s_e ainsi que la surpression p_e .

Pendant la mesure, observer les états liquide et gazeux, l'état dynamique lors de la transition des phases et la formation des points de transition à différentes températures.

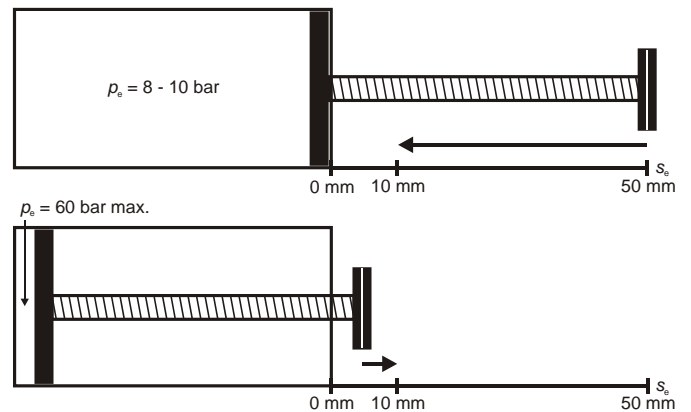


Fig. 6: Réglage du volume en fonction de la pression.

Calcul de la masse gazeuse

- Enlever si nécessaire le tuyau et monter l'embout du raccord à gaz.
- Desserrer complètement la roue à main, par ex. à 46 mm.
- Ouvrir légèrement le robinet de réglage et évacuer le gaz dans le sac en plastique à travers l'embout du raccord à gaz.
- Fermer le robinet de réglage.
- Calculer la masse du gaz évacué en tenant compte du poids à vide du sac en plastique et de la force ascendante de l'air.
- Diminuer le volume dans la cellule de mesure jusqu'à ce que la pression dans la cellule ait à nouveau atteint sa valeur d'origine.
- A partir de la différence de volume avant et après la vidange et en tenant compte du volume encore présent dans la cellule de mesure, calculer la masse gazeuse disponible à l'origine.

Comme variante, la masse gazeuse peut être déterminée à partir d'un comparatif avec des valeurs empiriques (par ex. Clegg et al. in : Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen, volume II, 1re partie, Springer-Verlag, Berlin, 1971).

EXEMPLE DE MESURE ET EVALUATION

Calibration volumétrique avec de l'air comme gaz idéal

La minimisation de la grandeur Q dans l'équation (17) avec les valeurs de mesure du Tab. 1 donne les valeurs de paramètres suivantes :

$$(18) \begin{aligned} s_0 &= 0,19 \text{ mm} \\ \beta_p &= 0,023 \text{ mm/bar} \\ \beta_\vartheta &= 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \\ n &= 0,00288 \text{ mol} \end{aligned}$$

Note

Les paramètres s'appliquent pour l'appareillage utilisé ici. La calibration volumétrique doit être réalisée et, le cas échéant, contrôlée pour chaque appareillage.

Calcul de la masse gazeuse

Masse gazeuse m : 1,05 g

Tab. 1: Valeurs de mesure pour la calibration volumétrique.

i	s_e / mm	ϑ	p / bar
1	40,0	20,0°C	6,6
2	20,0	20,0°C	12,4
3	10,0	20,0°C	23,3
4	5,0	20,0°C	41,8
5	3,5	20,0°C	53,9
6	5,0	20,0°C	41,8
7	5,0	10,0°C	38,9
8	5,0	30,0°C	45,3
9	5,0	40,0°C	49,0
10	5,0	50,0°C	53,5

Relevé des isothermes

- Calculer les pressions absolues p à partir des surpressions lues p_e et de la pression ambiante $p_0 = 1 \text{ bar}$ à l'aide de l'équation (12) et les noter dans l'unité MPa ($1 \text{ MPa} = 10 \text{ bars}$) pour chaque température réglée dans le Tab. 2.
- Calculer les volumes V selon l'équation (14) avec les paramètres (18), puis déduire les volumes spécifiques $v = V / m$ et, pour chaque température réglée, les noter dans le Tab. 2 dans l'unité ml / g ($1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$).

Représentation des isothermes dans le diagramme p - V (diagramme de Clapeyron)

- Appliquer graphiquement les pressions absolues p contre les volumes spécifiques v pour chaque température ϑ (Tab. 2, Fig. 7).
- Dans le diagramme p - v de la Fig. 7, lire les paramètres du point critique :
 $\vartheta_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$
 $p_{\text{crit}} = 3,74 \text{ MPa}$
 $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$

Les valeurs coïncident très bien avec les valeurs empiriques $\vartheta_{\text{crit}} = 45,5^\circ\text{C}$, $p_{\text{crit}} = 3,76 \text{ MPa}$ et $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$ pour l'hexafluorure de soufre.

Jusqu'à la température critique, les isothermes de la Fig. 7 divergent nettement de la courbe hyperbole du gaz idéal et s'en rapprochent au-delà de celle-ci. L'hexafluorure de soufre se comporte comme un gaz réel qui n'atteint pas encore complètement l'état idéal même au-delà de la température critique.

L'écart avec l'état du gaz idéal est également visible dans un diagramme d'Amegat, c'est-à-dire la représentation des isothermes dans le diagramme pV - p .

Tab. 2: Relevé des isothermes : Volume spécifique calculé à partir de la position effective du piston et de la masse de gaz déterminée ainsi que pressions absolues calculées à partir des surpressions lues.

$\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 40^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$	
v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa
0,651	5,24	0,678	5,37	0,724	5,28	0,792	5,14	0,841	5,23	0,913	5,28
0,652	4,75	0,680	4,91	0,729	4,40	0,811	4,48	0,853	4,93	0,947	4,90
0,657	3,88	0,683	4,00	0,741	3,60	0,839	3,92	0,883	4,44	1,017	4,53
0,659	2,96	0,690	3,15	0,757	2,92	0,874	3,54	0,922	4,09	1,069	4,38
0,666	2,07	0,716	2,13	0,801	2,68	0,923	3,37	0,969	3,89	1,203	4,24
0,668	1,65	0,775	2,12	0,860	2,67	0,983	3,35	1,022	3,77	1,350	4,16
0,696	1,64	0,925	2,13	1,009	2,66	1,101	3,35	1,078	3,74	1,498	4,09
0,995	1,63	1,221	2,11	1,158	2,65	1,396	3,33	1,139	3,72	1,642	4,06
1,293	1,62	1,816	2,10	1,754	2,63	1,696	3,31	1,196	3,71	1,789	4,01
1,889	1,61	2,411	2,09	2,349	2,63	1,993	3,30	1,254	3,71	1,937	3,97
2,485	1,60	3,007	2,09	2,348	2,63	2,290	3,32	1,315	3,70	2,079	3,93
3,079	1,60	3,603	2,09	2,944	2,63	2,290	3,30	1,373	3,71	2,229	3,87
3,674	1,61	4,199	2,09	3,541	2,62	2,587	3,27	1,434	3,70	2,371	3,80
4,271	1,61	4,795	2,09	3,838	2,60	2,880	3,20	1,492	3,70	2,517	3,73
4,867	1,60	5,092	2,06	4,130	2,52	3,463	2,98	1,553	3,70	2,662	3,66
5,461	1,59	5,388	2,03	4,716	2,36	4,045	2,77	1,611	3,70	2,804	3,60
5,463	1,60	5,976	1,91	5,889	2,06	4,627	2,57	1,670	3,68	3,095	3,44
6,057	1,60	7,155	1,70	7,066	1,82	5,797	2,23	1,671	3,69	3,386	3,30
6,059	1,61	8,336	1,52	8,247	1,62	6,972	1,95	1,730	3,67	3,386	3,30
6,654	1,59	9,519	1,38	9,429	1,46	6,974	1,95	1,789	3,67	4,544	2,80
7,248	1,56	10,703	1,26	10,613	1,33	8,152	1,73	1,849	3,67	5,710	2,41
7,250	1,58	11,890	1,15	11,797	1,21	9,332	1,55	1,909	3,66	6,884	2,09
8,431	1,42	-	-	-	-	10,515	1,41	1,966	3,66	8,063	1,85
8,432	1,42	-	-	-	-	11,697	1,28	2,114	3,64	9,239	1,65
9,615	1,30	-	-	-	-	-	-	2,262	3,60	10,420	1,49
10,803	1,18	-	-	-	-	-	-	2,555	3,50	11,604	1,35
11,985	1,09	-	-	-	-	-	-	2,844	3,38	11,609	1,35
11,988	1,09	-	-	-	-	-	-	3,425	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,008	2,90	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,588	2,68	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	5,756	2,31	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	6,930	2,02	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	8,107	1,79	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	9,287	1,60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,467	1,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,651	1,32	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,660	1,32	-	-

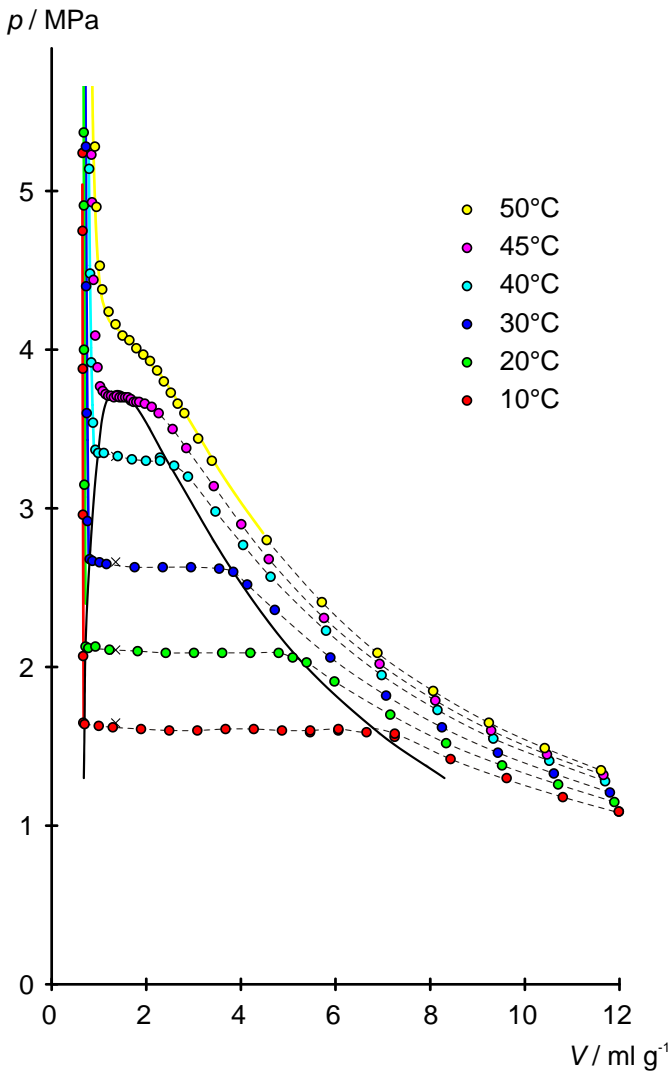


Fig. 7 : Diagramme pV de l'hexafluorure de soufre

Courbe de pression de la vapeur saturée

- Calculer les températures absolues T en kelvins selon l'équation (3) à partir des températures ϑ en degrés Celsius. Lire les pressions absolues constantes p entre les binodales de la Fig. 7 et les représenter graphiquement contre la température absolue T (Fig. 8).

Les points de mesure peuvent être très bien décrits par la forme intégrée de l'équation de Clausius Clapeyron (ligne continue dans la Fig. 8) :

$$(19) \quad p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = p_0 \cdot e^{a \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

ΔH : chaleur d'évaporation molaire
 T_0 : température à la pression p_0

La chaleur d'évaporation molaire peut être déterminée par la représentation de $\ln(p/p_0)$ contre $1/T_0 - 1/T$ et l'adaptation d'une droite (Fig. 9). En règle générale, on indique comme point fixe (T_0, p_0) le point d'ébullition normal, soit la température d'ébullition à pression normale $p_0 = 1013,25$ hPa. Comme pour le SF_6 la pression normale est inférieure à la pression au point triple, il n'y a pas de point d'ébullition normal, mais un point de sublimation normal.

La température de sublimation normale de SF_6 s'élève à $T_0 = 209,25$ K ($\vartheta_0 = -63,9^\circ C$). La chaleur d'évaporation molaire au point de sublimation normal résulte de la pente de droite a :

$$(20) \quad \Delta H = a \cdot R = 2136 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La valeur diverge d'environ 20 % de la valeur empirique $\Delta H = 22$ kJ/mol (selon fiche de données de la Messer AG : $153,20 \text{ kJ/kg} \cdot 146,05 \text{ g/mol} = 22,37 \text{ kJ/mol}$ à $-63,9^\circ C$), parce que le point fixe choisi se trouve sur la courbe de sublimation. Par ailleurs, la chaleur d'évaporation molaire dépend de la température et n'est pas constante comme supposé lors de l'adaptation.

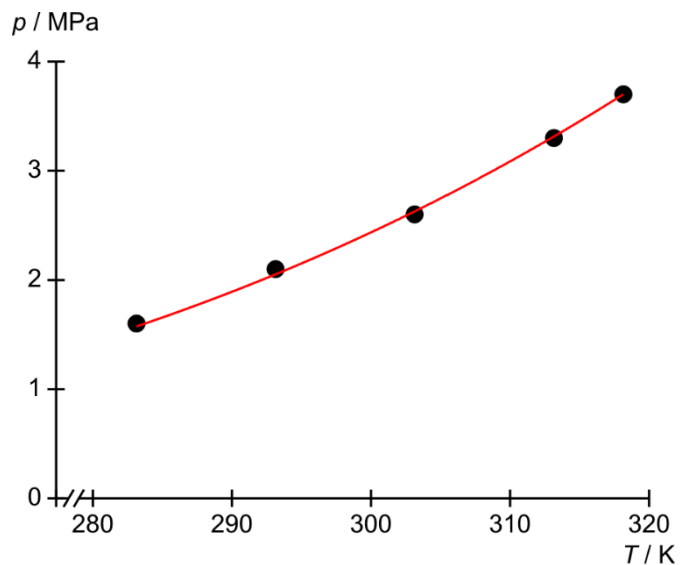


Fig. 8: Courbe de pression de la vapeur saturée de l'hexafluorure de soufre.

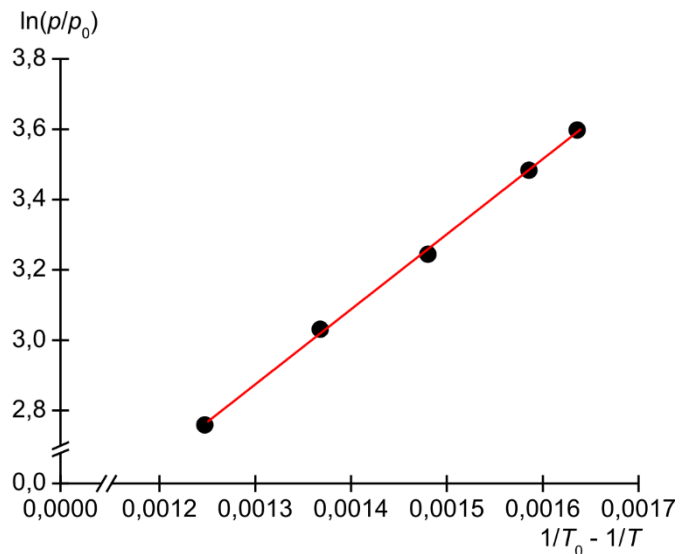


Fig. 9 : Simple application logarithmique des valeurs de mesure pour déterminer la chaleur d'évaporation molaire à partir d'une adaptation de la droite.