

# Compte rendu de TP : Étude du point critique de l'Hexafluorure de Soufre

CHARNAY Valentin, FINOT Sylvain

19 novembre 2016

L'objectif de ce TP est d'effectuer une étude du point critique à l'aide d'un appareil qui permet d'obtenir les courbes isothermes dans le diagramme de phases (courbes d'Andrews).

## 1 RÉSEAU D'ISOTHERMES – APPLICATIONS

### 1.1 Mesure à effectuer

Dans cette partie du T.P, on construit le réseau d'isothermes de  $\text{SF}_6$ . Nous avons réalisé une série de mesures, toutes espacées d'environ 5K. Nous avons utilisé Regressi pour exploiter les données et tracer les différents diagrammes (Amagat, Clapeyron etc). Les incertitudes calculées seront basées sur les incertitudes suivantes :

$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta V$
0,1K	0,5bar	$5 \cdot 10^{-2} \text{mL}$

### 1.2 Utilisation du diagramme de Clapeyron

1. On remarque que pour la majorité des courbes ( $T < T_c$ ), on peut distinguer très nettement trois phases (classées par ordre décroissant de volume) :
  - la pression croît lentement, présence d'une seule phase (gazeuse).
  - plateau horizontal, caractérisé par le fait que la pression reste constante à partir de l'apparition de la première goutte de liquide et ce jusqu'à la disparition de la dernière bulle de gaz.
  - Brusque augmentation de la pression, en effet un liquide est très peu / incompressible.

La température critique correspond à la température pour laquelle il n'y a plus de plateau à pression constante. On en déduit alors la Pression et le Volume critique. Dans notre cas, le point serait entre  $T=318\text{K}$ ,  $V=0,4 \text{ mL}$ ,  $P=38 \text{ bar}$  et  $T=323 \text{ K}$ ,  $V=0,4 \text{ mL}$ ,  $P=41 \text{ bar}$ . Il aurait fallu refaire une série de mesure à température intermédiaire pour le déterminer avec précision.

Après une petite recherche, le point critique de  $\text{SF}_6$  est  $T=318,7\text{K}$  et  $P=37,6$  bar. Notre mesure à  $318\text{K}$  était relativement proche du point critique, quant à celle à  $T=323\text{K}$ , nous l'avons déjà dépassé.

2. On a tracé la courbe de pression de vapeur saturante sur le diagramme de Clapeyron, celle-ci est nommée "Courbe de PVS" dans la légende.

La phase liquide se trouve à sa gauche, la partie biphasée est entre l'axe des abscisses et la courbe et la phase gazeuse est à sa droite.

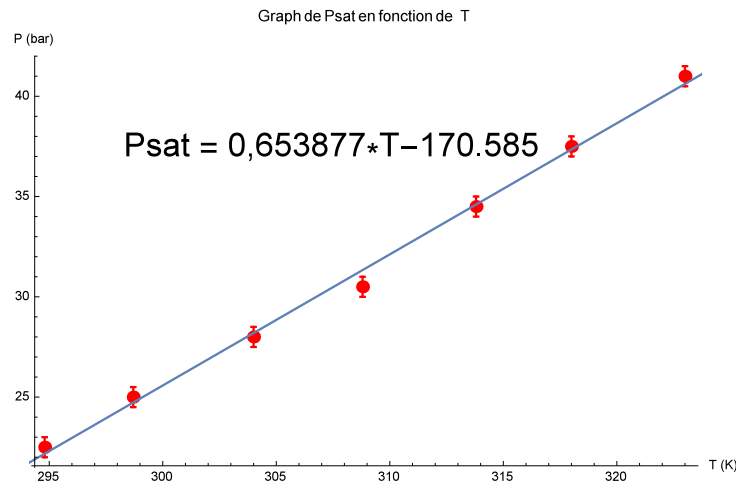
3. Chaleur latente.

La expression de la chaleur latente est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron :

$$L = T \cdot \frac{dP_{\text{Sat}}}{dT} \cdot (v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq}})$$

Remarque : La chaleur latente devrait s'annuler au point critique puisque qu'en ce point,  $(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq}}) = 0$  (les propriétés du liquide sont très proches de celle du gaz en ce point.)

Il nous faut donc déterminer  $\frac{dP_{\text{Sat}}}{dT}$ , pour cela nous avons fait une régression linéaire de la fonction  $P_{\text{Sat}} = f(T)$



On remarque que la régression est plutôt bonne. Nous avons donc la valeur de  $\frac{dP_{\text{Sat}}}{dT} = 0,6539 \cdot 10^5 \text{Pa/K}$

Calculons  $Q(T) = n \cdot L(T)$  (i.e on remplace les volumes molaires). On essaye aussi d'approximer le nombre de mole de gaz en utilisant le modèle des gaz parfaits.

$$Q(T) = T \cdot \frac{dP_{\text{Sat}}}{dT} \cdot (V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}}) \quad (1)$$

$$n = \frac{P \cdot V_g}{R \cdot T} \quad (2)$$

$$L = \frac{Q}{n \cdot M_{\text{SF}_6}} \quad \text{avec} \quad M_{\text{SF}_6} = 146.06 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

P	T	Vg	Vl	n	Q	L
bar	K	mL	mL	mol	J	kJ.kg <sup>-1</sup>
22,50	294,8	1,250	0,3000	0,001148	18,31	109,3 ±14
25,00	298,7	1,100	0,3000	0,001107	15,90	96,61 ±14
28,00	304,0	0,9500	0,3000	0,001052	12,92	84,09 ±15
30,50	313,8	0,8000	0,3000	0,0009352	10,26	75,14 ±17
37,50	318,0	0,6500	0,3000	0,000922	7,278	54,07 ±18

On trouve environ  $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol et une chaleur latente (à 298,7K et 25bar) de  $96,61 \pm 14$  kJ.kg<sup>-1</sup>. Cette dernière valeur est éloignée des 166kJ.kg<sup>-1</sup> donnée à 298k sous une pression de 1bar. Cette différence est peut être du au fait que l'approximation des gaz parfaits soit mauvaise, ou au fait que la valeur est donnée à 1bar alors que nous l'avons calculée à 25bar.

### 1.3 Utilisation du diagramme d'Amagat

Dans le diagramme d'Amagat  $PV = f(P)$  les isothermes d'un gaz parfait sont des droites horizontales ( $PV=nRT$  avec  $nRT=cst$ ). Dans notre cas (voir graphique) :

- lorsque P est faible, le diagramme d'Amagat possède une allure de droite affine avec une pente faible  $\approx$  Gaz Parfait.
- Le plateau horizontal lors du changement de phase présent dans le diagramme de Clapeyron devient une droite verticale de pente infinie. En effet P reste constant mais V diminue lors de la condensation. Le produit PV diminue à P=cst.
- Nous n'avons pas pris suffisamment de point à haute pression pour observer correctement la troisième partie du diagramme d'Amagat. Nous devrions logiquement observer une augmentation rapide du lorsque SF<sub>6</sub> est entièrement sous forme liquide (i.e incompressible). Le volume ne diminue (presque) plus lorsque P augmente.

Par régression linéaire des mesures effectuées à pressions "relativement" faibles ( $P < 16$ bar), on essaye d'approximer n. La régression nous donne une équation affine :  $PV = a * P + b$ , ainsi en approximant a un gaz parfait on obtient :

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = b \stackrel{GP}{=} nRT \implies n = \frac{b}{R.T}$$

T	u(T)	n	u(n)	a	u(a)	b	u(b)
K	K	mol	mol	10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup>	10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup>	J	J
294,8	0,10	0,001835	0,00025	-0,05993	0,049	4,497	0,61
298,7	0,10	0,001875	0,00044	-0,06495	0,095	4,657	1,1
304,0	0,10	0,001881	0,00016	-0,06503	0,027	4,755	0,39
308,8	0,10	0,001834	0,00023	-0,05459	0,045	4,709	0,60
313,8	0,10	0,001858	0,00023	-0,05451	0,044	4,847	0,60
318,0	0,10	0,001891	0,00015	-0,06032	0,025	4,999	0,39
323,0	0,10	0,00187	0,00023	-0,05356	0,043	5,021	0,61

On peut alors encadrer la valeur de  $n$ .

$$n = 1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Cette valeur est relativement éloignée des  $1,1 \cdot 10^{-3}$  trouvé en approximant avec le modèle des gaz parfaits. Il se pourrait donc que l'approximation soit mauvaise.

#### 1.4 Coefficients du viriel

L'équation d'état d'un gaz réel peut s'exprimer sous la forme de développement en série d'une variable :

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B_0}{V} + \frac{B_1}{V^2} + \frac{B_2}{V^3} + \dots \right)$$

Nous pouvons remarquer qu'au premier ordre

$$\lim_{1/V \rightarrow 0} PV = nRT \left( 1 + \frac{B_0}{V} \right)$$

Autrement dit, il s'agit d'une droite d'équation :

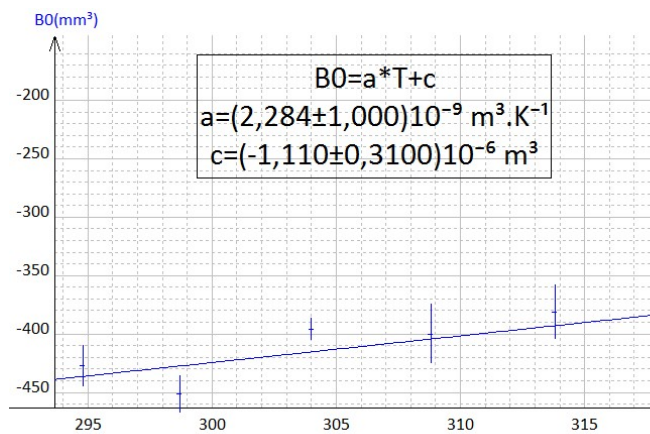
$$f\left(\frac{1}{V}\right) = A * \frac{1}{V} + C \quad \text{avec} \quad A = nRT \cdot B_0 \quad C = nRT$$

Sur le diagramme PV en fonction de  $1/V$ , on constate que les courbes au-dessus de la courbe de saturation ont un comportement affine. Ce qui correspond bien avec notre approximation. Quant à la partie des courbes en dessous de la courbe de saturation, elles ressemblent d'avantage à des paraboles  $\implies$  le terme  $\frac{B_1}{V^2}$  n'est plus négligeable devant le terme  $\frac{B_0}{V}$

Remarque : On peut recalculer le nombre de mole de gaz  $n = \frac{C}{RT}$

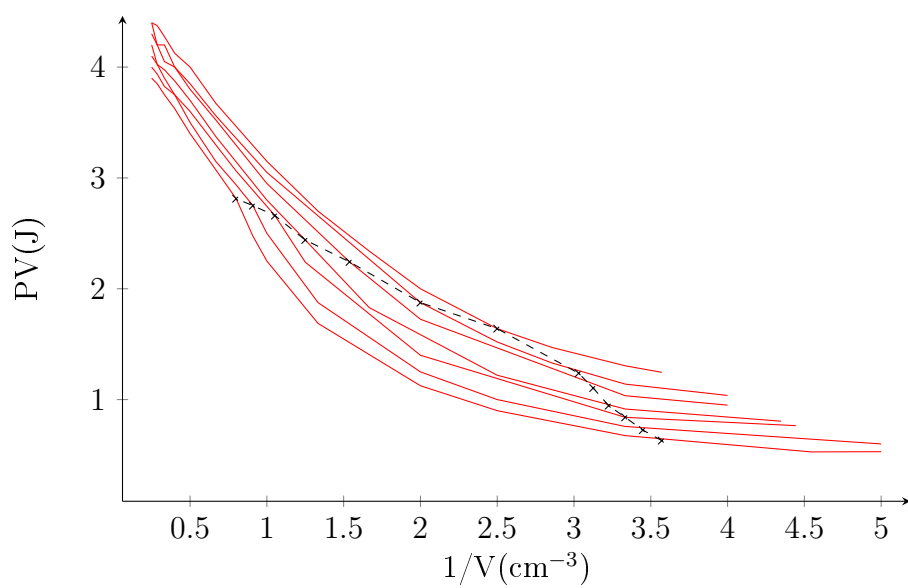
Calculons le premier coefficient de viriel pour chaque température :  $B_0 = \frac{A}{C}$

Par la suite on trace  $B_0(T)$ , on remarque alors que ce dernier est de la forme :  $a \cdot T + c$ . On peut alors supposer que les autres coefficients  $B_i$  ne dépendent eux aussi que de la température.



T	B0	n	A	C
K	m³	mol	m⁵.kg.s⁻²	m³
294,8	-4,272·10⁻⁷	0,001785	-1,868·10⁻⁶	4,374
298,7	-4,515·10⁻⁷	0,001821	-2,042·10⁻⁶	4,523
304,0	-3,959·10⁻⁷	0,001783	-1,784·10⁻⁶	4,506
308,8	-4,00·10⁻⁷	0,001794	-1,843·10⁻⁶	4,606
313,8	-3,814·10⁻⁷	0,001805	-1,796·10⁻⁶	4,708
318,0	-4,245·10⁻⁷	0,001838	-2,063·10⁻⁶	4,860
323,0	-3,509·10⁻⁷	0,001799	-1,696·10⁻⁶	4,832

$$PV = f(1/V)$$



Modele affine pour  $1/V \rightarrow 0$

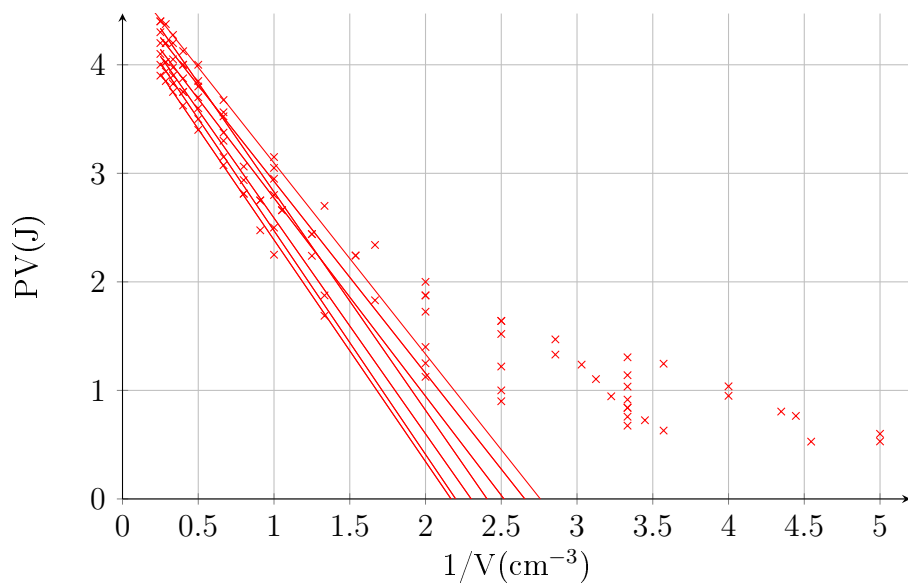


Diagramme de Clapeyron P(V)

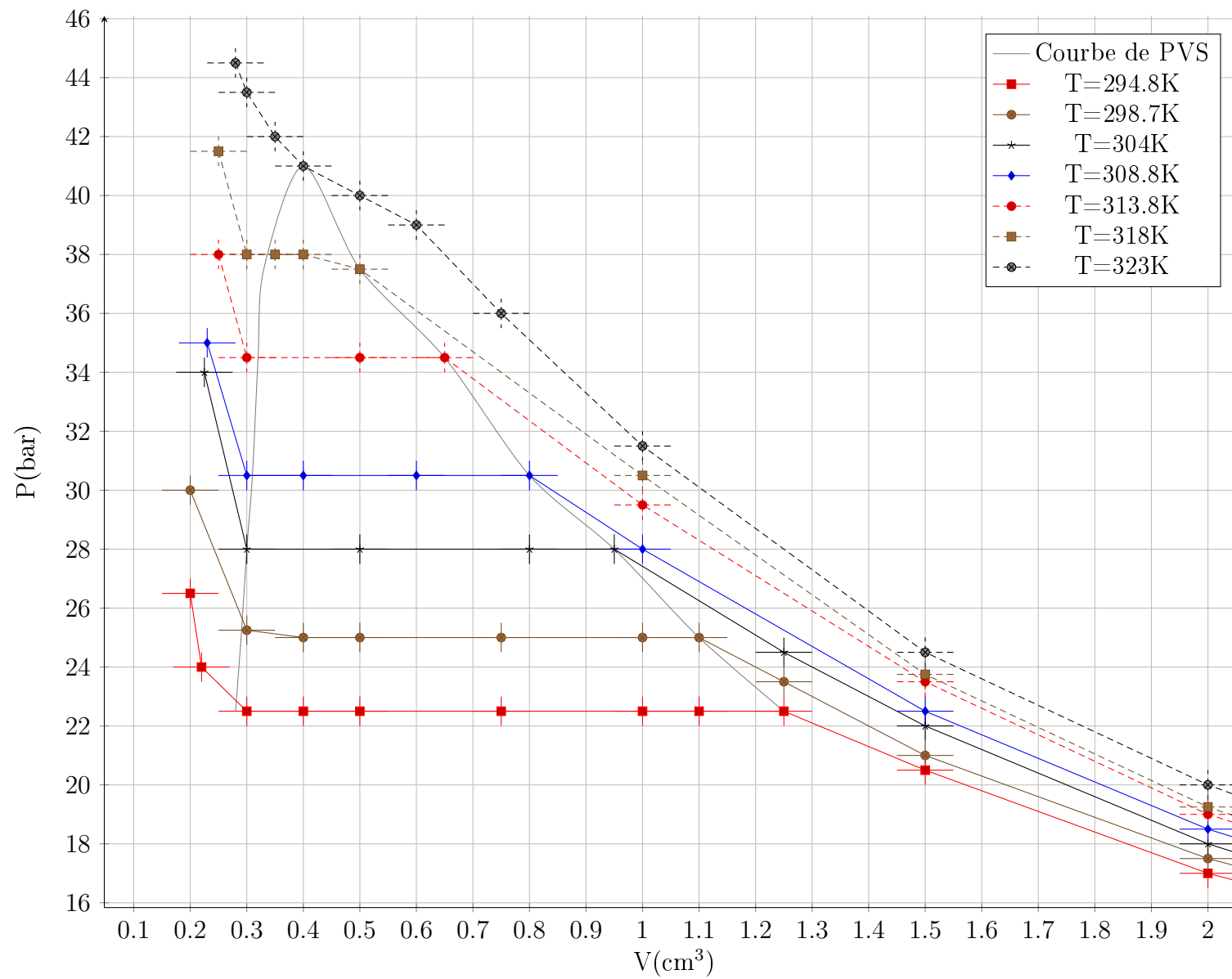


Diagramme d'Amagat

