

Rendu TP1 - Thermodynamique

Doriane Belling-Lefebvre

March 2025

1 Généralités

Van der Waals : $(P + P_i)(V - nb) = nRT$

Développement du Viriel :

- Par rapport à la pression P , pour n moles de gaz :

$$PV = nRT(1 + BP + CP^2 + \dots)$$

- Par rapport au volume V , pour n moles de gaz :

$$PV = nRT\left(1 + \frac{nB'}{V} + \frac{n^2B'}{V^2} + \dots\right)$$

Diagramme d'Amagat (PV, P) :

$$B = \frac{s_0}{y_0}$$

et

$$n = \frac{y_0}{RT}$$

Diagramme ($PV, \frac{1}{V}$) :

$$B = \frac{RT s'_0}{y'^2_0}$$

et

$$n = \frac{y'_0}{RT}$$

Facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{V}{n} \frac{P}{RT} = \frac{u(fluide)}{u(GP \text{ a memes } P, T)}$$

Avec u le volume molaire.

Relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP_S}{dT} = \frac{L}{T(u_V - U_L)}$$

et

$$u_V = \frac{RT}{P_S}$$
$$\rightarrow \frac{dP_S}{P_S} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Avec L la chaleur latente, u_V et u_L les volumes molaires des phases gazeuses et liquides.

2 Introduction :

Cette étude expérimentale s'intéresse aux points critiques des gazs réels, et plus particulièrement, nous nous intéresseront à l'hexafluorure de soufre (SF_6). L'objectif principal est de caractériser la transition fluide-gaz à travers trois axes :

- Le traçage d'un réseau d'isothermes dans un diagramme de Clapeyron (P, V) et dans un diagramme d'Amagat (PV, P) en identifiant les points critiques et la courbe de saturation.
- Calculer le facteur de compressibilité Z exprimé précédemment.
- Etudier la chaleur latente de vaporisation.

Ce travail s'appuie sur des mesures de Pression-Volume à températures contrôlées (de 23°C à 50°C), comportant des états diphasés, liquides et gazeux et qui seront reportées et analysées dans un fichier Excel.

3 Résultats :

Voir fin du document.

3.1 Exploitation des résultats :

Pour rappel :

- Le volume critique où le palier de liquéfaction disparaît.
- La pression critique est mesurée au point critique.

Les points critiques n'ayant été mesurés lors de l'expérience par manque de temps, les données seront estimées par approximation avec leur degré d'incertitude (± 0.5 bar, ± 0.0001 m³/mol).

On a donc :

Points critiques		
T (°C)	P_c (Bar)	V_c (m^3/mol)
23	22.5	0.00018
35	29.5	0.0002
40	34	0.00021
45.5	37.5	0.000209
50	41	0.000215

Pour tracer les isothermes sur le diagramme de Clapeyron, on effectue l'ajustement linéaire suivant :

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT}$$

Avec $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$, T en Kelvin et les valeurs de P , V relevées précédemment :

$$n_{crit} \simeq 2,15373 \text{ mol}^{-1}$$

Facteur de compressibilité :

De même que pour le nombre de mole, le facteur de compressibilité se calcule de cette façon :

$$Z = \frac{PV}{nRT} \implies A.N : Z_c = \frac{(3750000 \cdot 0,000209)}{(2,15373 \cdot 318,65 \cdot 8,314)} \simeq 0.137$$

(Le facteur de compressibilité n'a pas d'unité.)

Par définition, le facteur de compressibilité d'un gaz parfait serait de $Z = 1$. En comparant les valeurs de Z_c :

- Si $Z_c < 1$, le gaz est plus compressible qu'un gaz parfait. Les forces attractives sont dominantes.
- Si $Z_c > 1$, le gaz est moins compressible qu'un gaz parfait. Les forces répulsives sont dominantes.

Ici, le gaz est plus compressible qu'un gaz parfait puisque $Z_c = 0.137 < 1$.

Nous chercherons ensuite une relation entre P_S et T . Posons :

$$\frac{dP_S}{P_S} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$dP_s = \int \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2} = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$\ln(P_s) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

On peut simplifier encore par :

$$P_s = \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) + C$$

3.2 Graphique de Clausius-Clapeyron

Plot de la fonction $\ln(P_s)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ avec python 3.12.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

T = np.array([300, 310, 320, 330, 340])
P_s = np.array([5e5, 6e5, 7.2e5, 8.5e5, 1e6])

ln_P_s = np.log(P_s)
inv_T = 1 / T

pente, intercept = np.polyfit(inv_T, ln_P_s, 1)

plt.figure(figsize=(8, 5))
plt.plot(inv_T, ln_P_s, "o", label="Données expérimentales")
plt.plot(inv_T, pente * inv_T + intercept, "-", label=f"Ajustement linéaire\nPente = {pente:.2f}")
plt.xlabel("1/T (K⁻¹)")
plt.ylabel("ln(P_s)")
plt.title("Graphique de Clausius-Clapeyron")
plt.legend()
plt.grid()
plt.tight_layout()

plt.savefig("clausius_clapeyron_plot.pdf")
plt.show()
```

```
R = 8.314 # J.mol-1.K-1
```

```
L = -pente * R
```

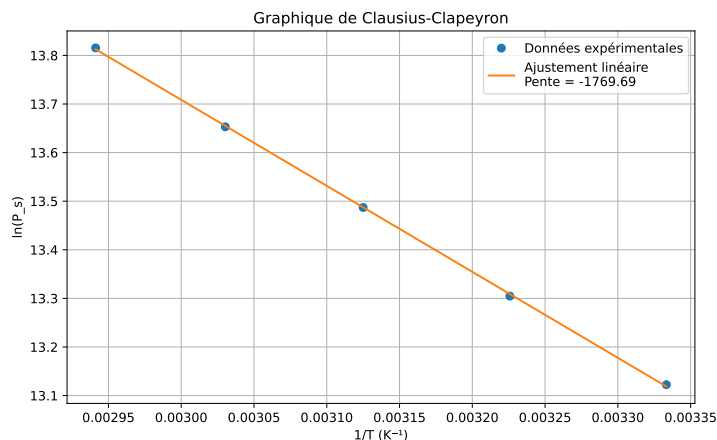
```
print(f"Chaleur latente de vaporisation L {L:.2f} J.mol-1")
```

Par la relation suivante, on en déduit la relation entre la pente α , L et T :

$$\alpha = -\frac{L}{R}$$

$$L = -\alpha \cdot R$$

On se retrouve donc avec le graphe ci-dessous, duquel en découle que la chaleur latente de vaporisation $L_{SF_6} \simeq 14713.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Soit, $L_{SF_6} \simeq 14,71317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui nous donne : $L_{SF_6} > L \simeq 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



4 Conclusion :

Au cours de ce TP sur l'hexafluorure de soufre (SF_6), nous avons pu étudier les propriétés d'un gaz réel de façon expérimentale à travers différentes méthodes.

Il faut néanmoins prendre en compte l'incertitude des mesures effectuées, de part la qualité du matériel à disposition ou encore de la manipulation.

Le relevé des isothermes et leur analyse avec les différents diagrammes a permis de déterminer les points critiques (P_c) pour les températures allant de 23°C à 50°C. Le facteur de compressibilité pour le SF_6 à sa température critique de

318.65°K, démontre que ce gaz est plus compressible qu'un gaz parfait. La force d'attraction entre les molécules du gaz domine. La chaleur latente de vaporisation quant à elle, a été mesurée légèrement plus haute que celle d'un gaz parfait (environ 14.7 KJ.mol^{-1} pour SF_6 contre 9 KJ.mol^{-1} pour les données de l'énoncé).

Ces résultats nous dessinent les différences entre les gazs réels et les gazs parfaits, en utilisant des fluides comme le SF_6 proche de leurs points critiques.

Pour les mesures se référer au fichier Excel.