

## T.P. N°5 – EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR-POINT CRITIQUE

### GENERALITES

Au-delà d'une température, dite "critique", il est impossible de liquéfier un gaz par simple compression. L'allure des isothermes  $P = f(V)$  d'un gaz est donnée ci-dessous :

Graphique en salle de TP et vu en cours

Pour  $T < T_c$ , l'isotherme présente trois parties; celle correspondant à l'état liquide, aux pressions élevées, avec une pente  $\frac{dP}{dV}$  importante (faible compressibilité); un segment de droite correspondant à un palier de liquéfaction, et enfin la troisième partie correspondant à l'état vapeur, aux pressions faibles avec une pente  $\frac{dP}{dV}$  faible (grande compressibilité).

Pour  $T > T_c$ , l'isotherme ne présente plus de discontinuité de pente; elle présente un point d'inflexion de pente négative aux températures proches de  $T_c$ , à pente devenant nulle pour  $T_c$ . Aux températures très supérieures à  $T_c$ , l'isotherme se rapproche de celle d'un gaz parfait.

Le lieu des extrémités des paliers s'appelle courbe de saturation, formée de deux branches, la courbe d'ébullition, et la courbe de rosée.

Ces deux courbes se raccordent au point critique. L'état correspondant du fluide est l'état critique, pour lequel les propriétés du liquide et de la vapeur saturante viennent à se confondre.

La figure ci-dessous montre la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. On peut en effet, en réalisant le trajet LMNOP, passer de l'état liquide à l'état gazeux, sans rencontrer l'équilibre liquide-vapeur.

Graphique en salle de TP et vu en cours

## PRINCIPE DE MESURE

On se propose de tracer les isothermes de l'éthane  $C_2 H_6$ . Ayant fixé la température de la colonne gazeuse, on augmente progressivement la pression, et on relève le volume  $V$  pour chaque pression  $P$ .

## MATERIEL ET MODE OPERATOIRE

La photo ci-dessous décrit le dispositif

Photo en salle de TP

La pompe à vide a permis de faire le vide avant d'introduire l'éthane dans la colonne (bombe d'éthane reliée au dispositif). Vous n'avez pas à faire ce travail. L'appareil est prêt à utiliser, avec une pression de départ de l'ordre de 12 bars.

La colonne de gaz est graduée en  $cm^3$ . Pour augmenter la pression, on tourne le volant afin de faire monter le mercure dans la colonne. Ne pas dépasser  $P_{max} = 50$  bars

Régler le thermostat à  $T_{\text{ambiante}}$ . Contrôler le débit d'eau, afin qu'elle ne déborde pas.  
La température du gaz est lue au thermomètre fixé sur l'appareil de compression.

Consignes générales importantes :

1. **NE PAS MODIFIER** La température d'alarme ( $60^{\circ}\text{C}$ )
2. **NE JAMAIS FORCER** sur le volant quand vous arrivez en butée, ne jamais tourner au-delà du repère.
3. Mise en route de la circulation d'eau :
  - Fermer la pince de Mohr
  - Mettre en route le thermostat circulateur
  - Ouvrir doucement la pince de Mohr, et observer la montée du niveau d'eau dans l'enceinte
  - Lorsque l'eau atteint l'orifice de sortie, ralentir le débit (en fermant un peu la pince)
  - Régler le débit pour que le niveau d'eau reste constant (surface immobile)
4. Il est essentiel de **NE JAMAIS DEPASSER** la pression de 50 bars
5. Un système réfrigérant permet de travailler à  $T < T_{\text{amb}}$ . Pour  $T > T_{\text{amb}}$ , utiliser la résistance chauffante du bain thermostaté, et arrêter le cryostat !

## MANIPULATION

### 4.1 - Tracé des isothermes

- Faire une première série de mesures  $P, V$  à  $10^{\circ}\text{C}$ . Puis recommencer aux températures approximatives suivantes :  $15^{\circ}\text{C}$ ;  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $34^{\circ}\text{C}$   
Attention au débit d'eau !
- Tracer le réseau de courbes sur la même feuille.  $P = f(V)$
- Commentaires.
- En déduire  $P_c$ ,  $T_c$  et  $V_c$ .

### 4.2 - Pression de vapeur saturante

- Tracer la courbe  $P_s = f(T)$

- Commentaire

### 4.3 - Relation de Clapeyron. Détermination expérimentale de la chaleur latente de liquéfaction de l'éthane

Rappel de cours : Liquide  $\begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix}$  vapeur

$$L = T (u_v - u_\ell) \frac{dP_s}{dT}$$

$u_v$  : volume molaire de la vapeur

$u_\ell$  : volume molaire du liquide

$$u_v = \frac{RT}{P_s} \text{ et } u_\ell \ll u_v \text{ pour } T \ll T_{\text{critique}}$$

la relation de Clapeyron devient

$$L = \frac{RT^2}{P} \frac{dP_s}{dT} \Rightarrow \ln P_s = -\frac{L}{RT} + \text{cste.}$$

- Tracer la courbe  $\ln P_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .
- Déterminez une plage sur laquelle la relation est linéaire. Calculez la chaleur latente molaire de l'éthane  $L$ , sur cette plage.
- Concluez

$$R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$