

## VAN DER WAALS

### 1. But:

- Etude expérimentale des isothermes des gaz  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $SF_6$  . Détermination des coordonnées critiques et de paramètres caractéristiques.
- Etude de la validité des équations d'état: gaz parfait, équation de van der Waals, équation de Viriel, pour décrire le comportement de gaz réels.

### 2. Référence:

- G. Bruhat, Thermodynamique, p.207-232, p. 252-261 (No 5 bibliothèque TPII).
- Notice du constructeur de l'appareil de mesure.

### 3. Théorie:

#### 3.1 Notions fondamentales:

Un gaz parfait est défini par sa double obéissance:

- à la loi de Mariotte:  $PV = nRT$ ,
- à la loi de Joule: l'énergie interne d'un gaz parfait est uniquement fonction de la température :  $U = U(T)$ .

Rappeler les hypothèses utilisées pour le module du gaz parfait

L'étude expérimentale de la compressibilité des gaz montre que la notion de gaz parfait est généralement bien vérifiée lorsque  $P \rightarrow 0$ . Pour des pressions élevées, la loi de Mariotte n'est plus vérifiée. Cependant, il existe toujours une relation entre la pression  $P$ , le volume  $V$  et la température  $T$  d'un fluide réel. Cette relation

$$f(P, V, T) = 0 \quad \text{est appelée équation d'état.}$$

De nombreuses équations d'état ont été proposées; toutes sont valables dans des domaines précis de température et de pression, aucune n'est universelle. Parmi les plus connues, nous nous proposons d'analyser l'équation d'état de van der Waals et l'équation de Viriel.

#### 3.2 Equation de van der Waals:

C'est l'équation d'état la plus simple proposée pour représenter les propriétés d'un fluide réel. On la fait dériver de l'équation des gaz parfaits en tenant compte:

- du fait que la compression ne peut être totale, les molécules de gaz venant en contact. Il faut donc remplacer le volume  $V$  de l'équation de Mariotte par un volume  $(V - nb)$  représentant le volume propre des molécules;  $b$  est appelé le covolume;
- des forces d'interaction des molécules qui créent une pression interne  $p_i$  laquelle au voisinage des parois diminuent la pression  $P$ .

Expliquer qualitativement pourquoi on observe une diminution de la pression

La théorie cinétique démontre que cette pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume:

$$p_i = - a / V^2 \quad (a = \text{facteur de cohésion})$$

Pour  $n$  molécules, l'équation de van der Waals s'écrit :

$$(P + n^2 a / V^2) (V - nb) = nRT$$

ou, en introduisant le volume molaire  $V_0 = V/n$ :

$$(P + a / V_0^2) (V_0 - b) = RT$$

Les isothermes sont représentées en coordonnées de Clapeyron ( $P=P(V)$ ) dans la figure 1:

### Isotherme en représentation de Clapeyron $P = P(V)$

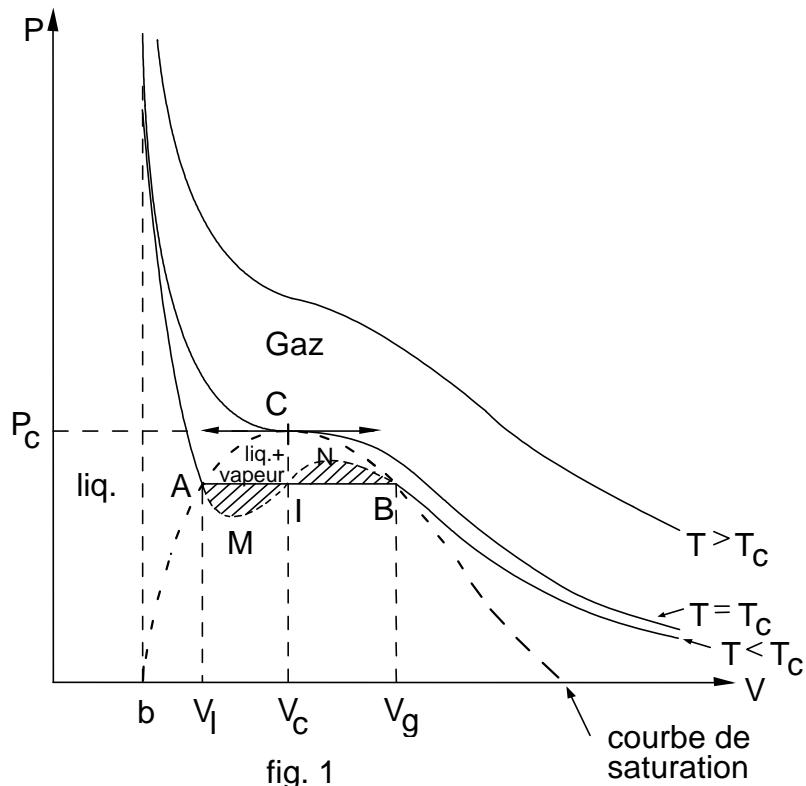


fig. 1

- l'isotherme critique ( $T = T_c$ ) présente une inflexion horizontale;

- pour  $T < T_c$  la portion de courbe BNIMA n'est pas décrite. En B commence la liquéfaction et le palier BIA correspond à un équilibre entre une phase vapeur et une phase liquide. Notons cependant que les portions AM et NB se rencontrent expérimentalement :

- BN : retard à la liquéfaction.  
 AM : retard à la vaporisation.

La branche MIN correspond à des états d'équilibre instable irréalisables.

- pour  $T > T_c$  on n'observe plus la liquéfaction.

Le lieu des extrémités B et A des paliers de liquéfaction est la courbe de saturation, la portion BC est la courbe de rosée, la portion AC est la courbe d'ébullition.

A chaque température inférieure à la température critique correspond dans le diagramme de Clapeyron un palier de liquéfaction. L'ensemble de ces paliers constitue, dans un diagramme  $P - T$ , la courbe de pression de vapeur saturante, limitée vers le haut par le point critique.

Diagramme  $P = P(T)$

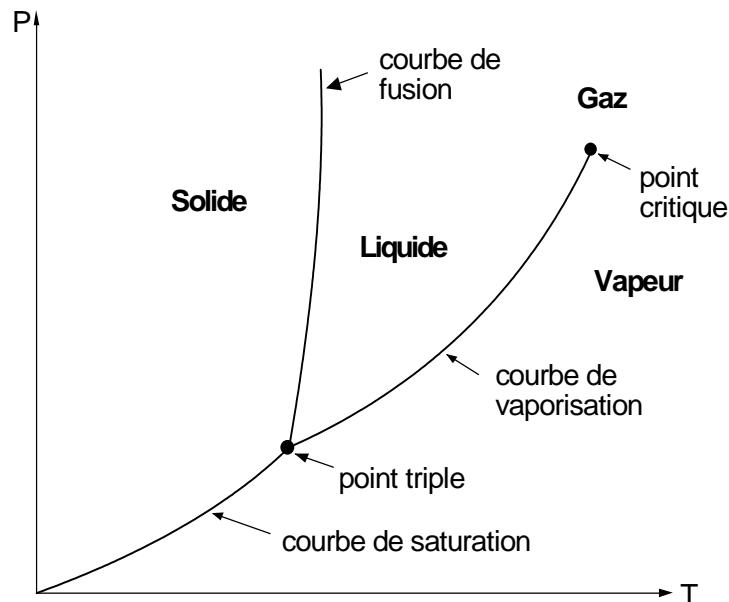


fig. 2

La pente de la tangente à cette courbe à une température  $T$  donne la chaleur de vaporisation  $L(T)$ :

$$L(T) = T(V_g - V_l) dP/dT$$

Soient  $V_l$  et  $V_g$  les volumes respectifs du liquide et de la vapeur saturante sur la courbe de saturation,  $V_c$  le volume critique. Les courbes représentant  $V_o/V_l$  et  $V_o/V_g$  en fonction de  $T$  se rencontrent sans discontinuité au point critique. L'ensemble des milieux des cordes verticales de la courbe ainsi formée est une droite de **pente négative** (loi des diamètres rectilignes).

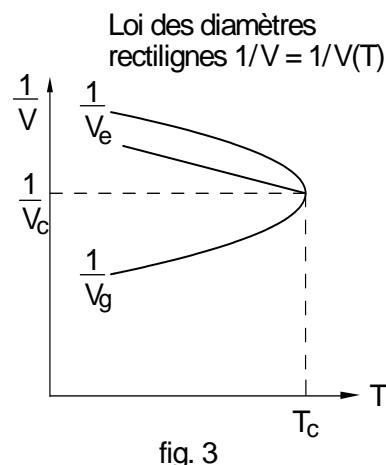


fig. 3

Pour déterminer les coordonnées du point critique, mettons l'équation de van der Waals sous la forme

$$f(P, V, T) = 0$$

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

L'équation obtenue est une équation du troisième degré en  $V$ . Les coordonnées du point critique ( $P_c$ ,  $V_c$  et  $T_c$ ) s'obtiennent en écrivant

- que l'équation de van der Waals est satisfaite en ce point :

$$P_c V_c^3 - (P_c b + RT_c) V_c^2 + aV_c - ab = 0$$

- que ce point critique est un point d'inflexion horizontale :

$$(dP/dV)_c = 0$$

$$(d^2P/dV^2)_c = 0$$

Par identification des coefficients on obtient :

$$V_c^{\text{mol}} = 3b$$

$$P_c = a/27b^2$$

$$T_c = 8a/27Rb$$

#### Loi des états correspondants:

Dans les coordonnées réduites  $\Omega = P/P_c$ ,  $\Phi = V/V_c$ ,  $\theta = T/T_c$ , l'équation de van der Waals se réduit à :

$$(\Omega + 3/\Phi^2)(3\Phi - 1) = 8\theta$$

expression indépendante du choix du gaz. Deux gaz ayant même pression réduite et même température réduite sont dits dans des "états correspondants". Si l'on trace le diagramme  $\Phi(\theta)$  pour deux gaz ayant la même température réduite  $\theta$ , les isothermes sont confondus.

#### Continuité entre état liquide et état gazeux:

Enfin, le diagramme de Clapeyron permet de mettre en évidence la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux.

Considérons dans le diagramme de Clapeyron deux états représentés par les points A et A' situés sur la même isotherme. Le procédé le plus simple pour amener A en A' consiste à décrire la courbe ABDA'. Ce faisant on verra apparaître une discontinuité entre les états gazeux et liquide.

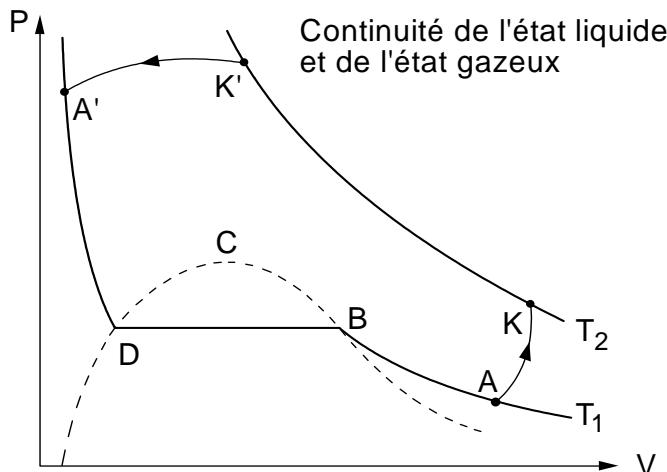


fig. 4

On peut également effectuer cette transformation en faisant décrire au fluide le chemin AKK'A'. Dans ce cas, tous les points correspondent à des états homogènes : on passera de l'état gazeux A à l'état liquide A' sans que le fluide cesse d'être homogène. C'est cette propriété qu'on exprime en disant qu'il y a continuité entre l'état gazeux et l'état liquide.

### 3.3 Equation du viriel:

Une autre équation d'état décrivant bien les propriétés d'un fluide réel est obtenue sous forme d'un développement en série d'une variable, par exemple  $1/V$  ; on obtient ainsi l'équation au viriel:

$$PV = nRT \left( 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots \right)$$

Pour connaître entièrement l'état du fluide dans les conditions  $P, V, T$  il est nécessaire de déterminer les coefficients  $B, C, D, \dots$  appelés coefficients du viriel.

On remarquera :

$$\lim_{(1/V) \rightarrow 0} (PV) = nRT = Y_0$$

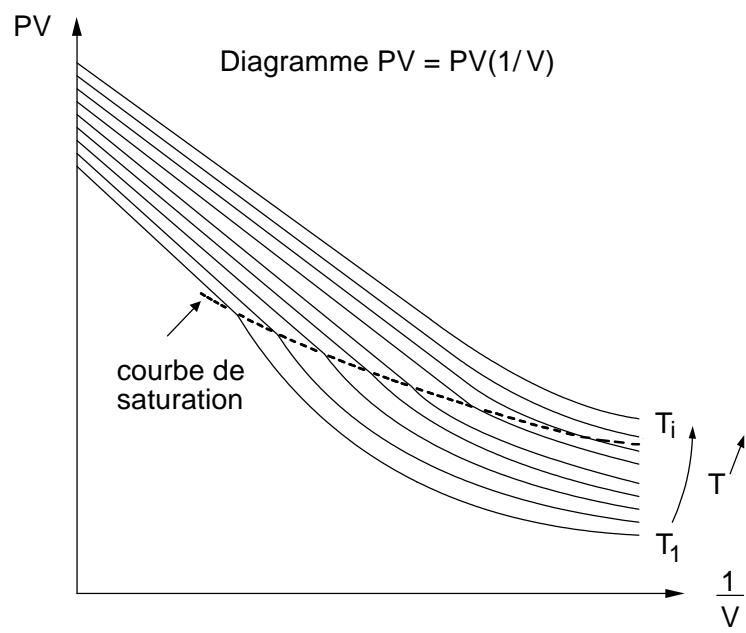
$$\lim_{(1/V) \rightarrow 0} d(PV)/d(1/V) = BnRT = BY_0$$

Par suite lorsque  $1/V$  est petit, les termes d'ordre supérieur sont négligeables. Le produit  $PV$  peut être représenté dans un diagramme  $PV=f(1/V)$ . Vers l'origine  $PV$  est une droite de pente

$$m = BnRT = d(PV)/d(1/V)$$

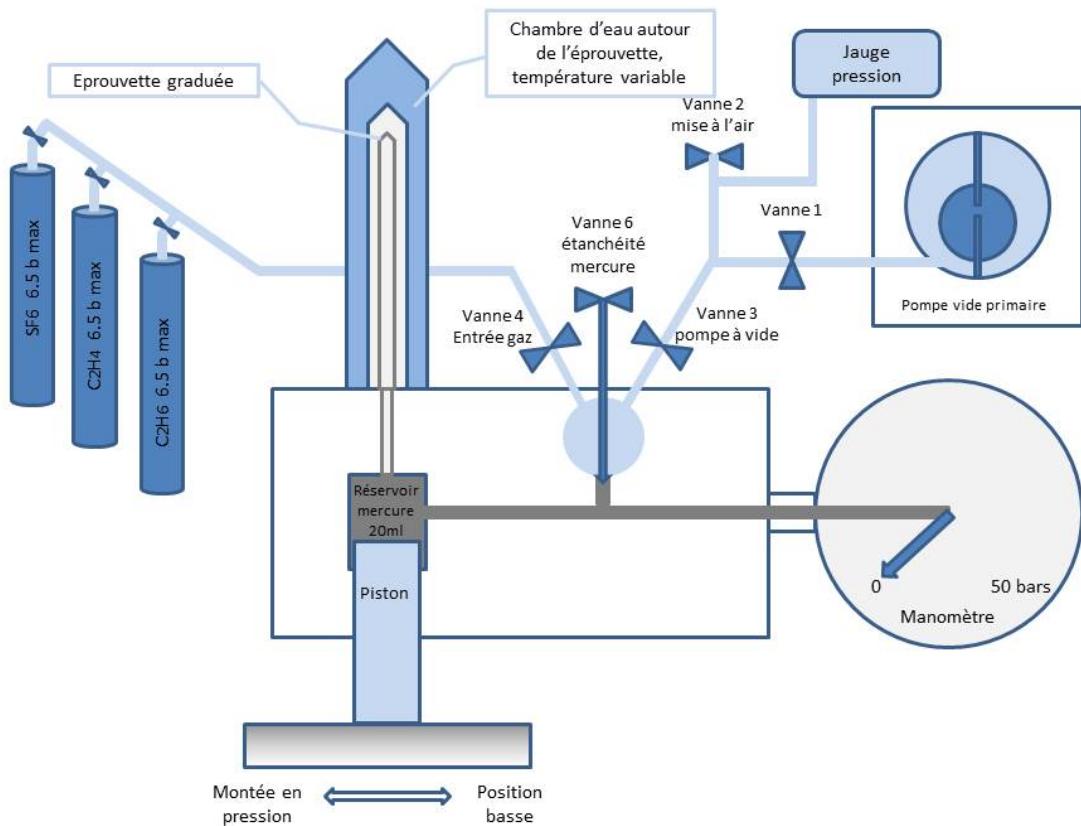
ce qui permet de trouver le second coefficient du viriel  $B$ , exprimé pour une mole:

$$B_0 = B/n = d(PV)/d(1/V) \cdot RT / Y_0^2$$



Les courbes  $PV=f(1/V)$  permettent donc de déterminer  $B_0$  qui est en fait fonction de la température.

#### 4. Appareillage:



Dessin fig. 6

La vanne 6 ferme le bas du piège à mercure, indispensable dès la mise en pression du gaz lors de la prise des mesures, ainsi le mercure reste sous la vanne et peut être poussé vers l'éprouvette. La vanne 3 va en direction de la pompe, la vanne 4 est pour l'arrivée du gaz provenant des bouteilles.

Ne pas oublier d'ouvrir la vanne 6 lors du changement de gaz.

##### 4.1 Description de l'appareil:

Il comprend une éprouvette en verre épais et résistant dans laquelle on comprime le fluide à étudier. Elle est fixée sur une chambre de pression en acier inoxydable.

La chambre contient du mercure et son fond est fermé par un piston avec un joint à lèvre en V assurant une parfaite étanchéité sous pression, toutefois, il est recommandé de baisser la pression au minimum lorsque le système n'est pas utilisé.

Un manomètre à grand cadran permet de connaître la pression dans la chambre.

Le piston déplace le mercure et le chasse dans l'éprouvette comprimant le fluide. Cette déformation est obtenue par un piston actionné par un volant muni d'un axe fileté. Le corps du piston porte une gorge recevant un joint d'étanchéité. Dessous, sur le corps du piston, deux guides plastiques permettent assurer un parfait centrage du piston dans toutes les positions.

La chambre de pression est composée d'un ensemble de robinets servant à isoler certaines parties pour faire le vide dans l'appareil afin d'introduire le fluide à étudier le plus pur possible.

Une cuve cylindrique transparente formant la jaquette thermostatique se place autour de l'éprouvette. Elle recevra de l'eau permettant de maintenir le fluide à une température connue avant la mise en pression du gaz. Un orifice de vidange se trouve en bas de la jaquette. Respecter le niveau maximum. Cette jaquette d'eau est aussi une protection en cas d'éclatement de l'éprouvette, situation à laquelle je ne souhaite jamais être confronté grâce à votre respect inébranlable des consignes de sécurité...!

#### **4.2 Sécurité de fonctionnement:**

Une série d'essais préliminaire a montré que l'éprouvette réalisée dans un verre spécial à une pression d'éclatement supérieure à 110 bars.

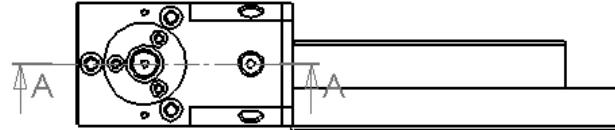
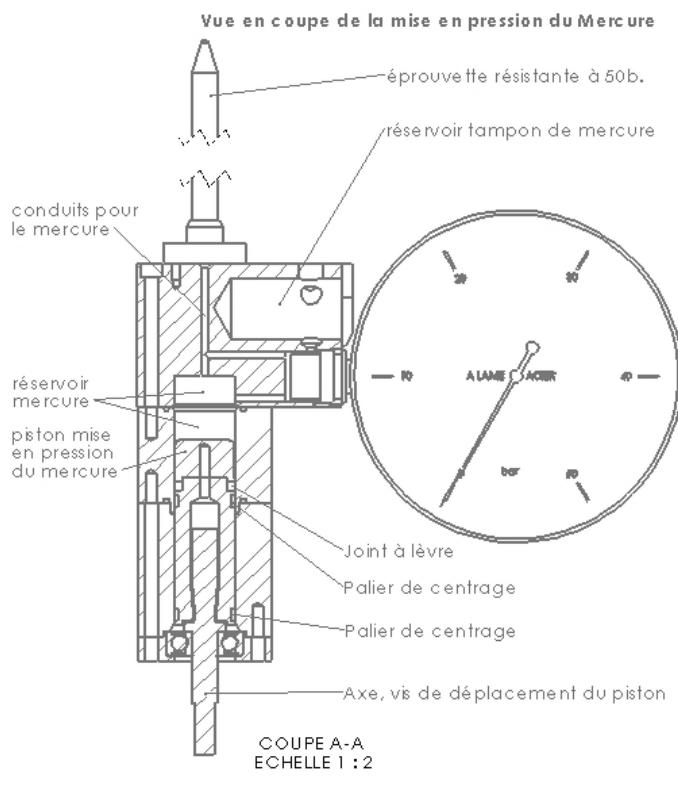
Toutes les éprouvettes livrées sont éprouvées à une pression de 75 bars à la température de 60°C.

D'autre part, le faible volume de l'éprouvette et la jaquette remplie d'eau l'entourant préviennent tout accident dû à une explosion éventuelle.

Pour assurer une parfaite sécurité, il est indispensable que la jaquette soit remplie d'eau avant la mise en pression du fluide.

#### **4.3 Manipulations:**

Les manipulations sont à effectuer avec précaution pour éviter tout retour de mercure dans les pièges malgré l'amélioration du système.



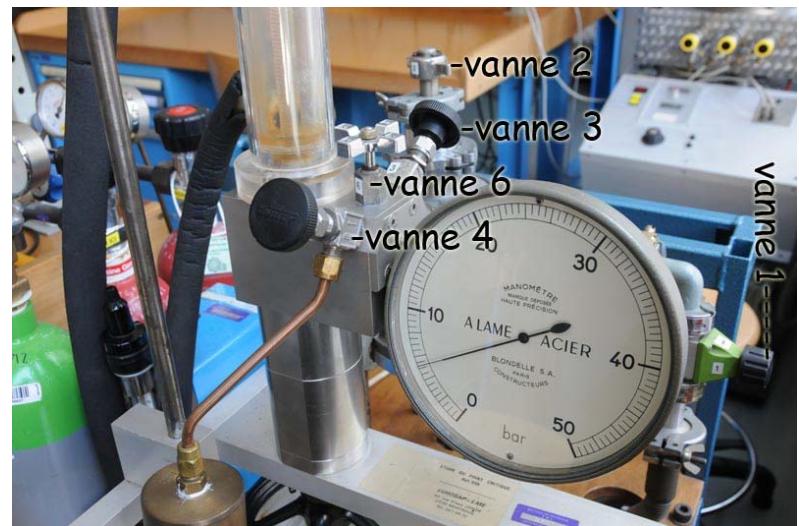
Remarque :

Pour les mesures en-dessous de la température ambiante, remplacer l'eau par de l'eau froide qu'on aura fait longuement couler pour qu'elle soit le plus froid possible, il n'est pas nécessaire de mettre de la glace dans le bain du thermostat pour refroidir mais on peut en trouver en salle 107, dans la chapelle.

Un élément Peltier situé sur une surface latérale du bac permet de maintenir l'eau froide. Le bouton d'enclenchement se trouve sous l'expérience.

Pour une meilleure visibilité du niveau de mercure, il est possible d'enlever les bulles dans la jaquette d'eau en suivant la procédure ci-dessous. Ne plus avoir de pression de mercure dans l'éprouvette, le mercure au plus bas, volant en butée sens antihoraire, arrêter la pompe à eau. Sortir le bout du tuyau du réservoir d'eau allant sur le haut de la jaquette pour permettre à l'air de passer pour vider l'eau.

Remettre en place le tuyau, remplir d'eau avant de faire monter la pression de mercure.



#### 4.3.1 Introduction des gaz selon le nouveau design 2011, sans membrane:

Bac d'eau :

- Fermer le robinet situé sous le bac d'eau (pos. horizontal), remplir avec le récipient à disposition le bac d'eau jusqu'au **bas du repère jaune**.
- Remplir la jaquette d'eau en enclenchant la pompe située sur le bac d'eau.
- Régler le thermostat à la température voulue à l'aide du bouton rotatif en tête de la sonde en verre (débloquer le bouton par la vis de maintien latérale)

Manipulation du Mercure et des gaz :

- Le mercure doit être à son niveau minimum, le volant dans sa position la plus basse (vu de dessus, **le volant doit être à fond en butée** dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, ainsi le piston et le mercure sont en position basse!)
- **Toutes** les vannes doivent être **fermées, aussi celles des bonbonnes de gaz**.
- Enclencher la pompe, ouvrir progressivement les vannes dans l'ordre 1, 3, 4 et 6.  
(ouvrir une vanne=sens antihoraire en faisant 2 tours est largement suffisant)
- Attendre facilement une minute pour bien vider l'air et les précédents gaz utilisés pouvant être dans le système. La qualité du vide déterminera la qualité de vos résultats.
- Fermer la vanne 3.
- Ouvrir la vanne du cylindre de gaz dont on va se servir, normalement, la pression est prérglée, il n'est pas nécessaire de la modifier (vanne bleue)
- Procéder à une chasse de gaz : vanne 3 fermée, envoyer brièvement du gaz en ouvrant la vanne noire à l'envers juste après le détendeur du gaz sélectionné. (ouverture sens horaire vue de dessus !!!)
- Fermer la vanne 4
- Ouvrir la vanne 3 pour vider le gaz, la pompe toujours enclenchée, vanne 1 ouverte.
- Laisser pomper 30s.
- Fermer 3, ouvrir 4 Introduire le gaz, vanne noire jusqu'à la pression prérglée de 5-7 bars visible sur le gros manomètre 50b.
- Fermer la vanne sur la tête du cylindre de gaz ainsi que la vanne noir juste après le détendeur.
- Fermer 3, 4 et 6, arrêter la pompe. Fermer la vanne 1
- L'expérience est prête pour les mesures, à cette étape, **toutes** les vannes sont fermées.

#### 4.3.2 Relevé des isothermes:

- Fixer la consigne de température.
- Relever P(V) Après chaque variation de pression, attendre un certain temps pour que la température soit stabilisée au sein du fluide.
- **Ne pas dépasser la pression limite d'utilisation de 50 bars.**
- Toujours prendre les mesures en faisant progresser le mercure dans le tube, ne pas aller trop haut puis redescendre, la précision des mesures en pâtiraient.
- Faire la prochaine consigne de température.

#### 4.3.3 Evacuation du gaz en fin de séance (sauf si mesures en cours):

- o Toutes les vannes sont fermées.
- o Ramener le niveau du mercure à son minimum, le volant en butée basse **sans forcer**, sens antihoraire. Vider l'eau du bac.
- o Pompe en marche, ouvrir la vanne 1.
- o Ouvrir progressivement et délicatement les vannes 4 puis 3 et 6, maximum 2 tours.
- o Attendre un instant que la pression du gaz diminue.
- o Déclencher la pompe. Arrêter l'élément Peltier, éteindre la multiprise.
- o Ouvrir lentement la mise à l'air de la pompe, vanne 2 puis fermer **toutes** les vannes.

## 5. Travail à effectuer:

### 5.1 Relevé des isothermes:

- Relever les isothermes de température tous les 10°C en-dessous de  $T_c$  puis par palier de 2 degrés entre +/- 10°C de  $T_c$ , sans dépasser la pression max.
- Sur le palier de liquéfaction, relever  $V_{liq}$  et  $V_{gaz}$
- Déterminer  $T_c$  et  $V_c$  à partir de la représentation graphique de  $1/V_g$  et  $1/V_l$  en fonction de  $T$ .
- Pour deux gaz différents, relever des isothermes ayant une température réduite  $T/T_c$  identique.
- Déterminer  $P_c$  à partir du diagramme de Clapeyron  $P(V)$ .

### 5.2 Gaz de van der Waals:

Calculer le nombre de moles  $n$  en considérant deux états à volume constant  $V$ . Par soustraction des équations correspondant à ces états, on obtient :

$$\begin{aligned} dP(V - nb) &= nRdT \\ n &= (1/R)(V - V_c / 3) dP / dT \end{aligned}$$

- Déterminer les coefficients  $a$  et  $b$  du gaz de van der Waals.
- Calculer le diamètre d'une molécule (approximation sphérique).
- Loi des états correspondants : pour une même température réduite  $T/T_c$ , reporter les isothermes de gaz différents dans la représentation en coordonnées réduites  $P/P_c = f(V/V_c)$

### 5.3 Equation du Viriel:

- Faire le graphique  $PV = f(1/V)$ . En déduire le premier coefficient du Viriel  $B$  et sa variation en fonction de  $T$ .
- Calculer  $B$  à partir de  $a$  et  $b$  ( $VdW$ ).

### 5.4 Validité des équations d'état:

- Calculer et reporter les isothermes dans les modèles du gaz parfait, de  $VdW$  et du Viriel.
- A l'aide des résultats obtenus, discuter la validité des équations étudiées.

### 5.5 Appareillage :

- Expliquer comment fonctionne l'élément Peltier utilisé pour maintenir l'eau froide dans le bac.
- Expliquer comment fonctionne la pompe à vide.

Version 13.12.1985 de/gh  
Mise à jour 20.12.1985 /aj  
Mise à jour oct. 2000  
Mise à jour avril-04/lw  
Mise à jour nov 08 lw  
Mise à jour fev 14 lw