

AUTORES:

Natalia Muñoz Rujas

Gabriel Rubio Pérez

Mohamed Lifi

Fatima E. M'Hamdi Alaoui

Eduardo A. Montero García

INGENIERÍA TERMODINÁMICA

Ecuación de estado térmica de fluidos



UNIVERSIDAD
DE BURGOS

**INGENIERÍA TERMODINÁMICA.
ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA DE FLUIDOS
MEDIANTE EXPERIMENTACIÓN**

**ENGINEERING THERMODYNAMICS.
THERMAL EQUATION OF STATE OF FLUIDS BY
EXPERIMENTATION**

**INGÉNIERIE THERMODYNAMIQUE.
ÉQUATION D'ÉTAT THERMIQUE PAR
L'EXPÉRIMENTATION**

**NATALIA MUÑOZ RUJAS
GABRIEL RUBIO PÉREZ
MOHAMED LIFI
FATIMA E. M'HAMDI ALAOUI
EDUARDO A. MONTERO GARCÍA**

**INGENIERÍA TERMODINÁMICA. ECUACIÓN
DE ESTADO TÉRMICA DE FLUIDOS
MEDIANTE EXPERIMENTACIÓN**

**ENGINEERING THERMODYNAMICS.
THERMAL EQUATION OF STATE OF FLUIDS
BY EXPERIMENTATION**

**INGÉNIERIE THERMODYNAMIQUE.
ÉQUATION D'ÉTAT THERMIQUE PAR
L'EXPÉRIMENTATION**



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

2021

Esta obra tiene su origen en el Convenio Específico de Innovación Docente para la Transición del laboratorio a los Recursos Educativos Digitales Abiertos en Ingeniería suscrito entre la Universidad de Burgos (España) y la Universidad Chouaib Doukkali–El Jadida (Marruecos) el 13/10/2020, que tiene por objeto la elaboración de recursos educativos abiertos (Open Educational Resources, OER) en ingeniería.



EDITORES CIENTÍFICOS / SCIENTIFIC EDITORS / ÉDITEURS SCIENTIFIQUES

Universidad de Burgos

Natalia Muñoz Rujas
Eduardo Montero García
Fernando Aguilar Romero
Jesús Marcos García Alonso
Ángel Rodríguez Sáiz
Gabriel Rubio Pérez
Raúl Briones Llorente

Université Chouaib Doukkali

Fatima E. M'Hamdi Alaoui
Sanae El Hassani
Mohamed Lifi
Tarek Riaji

Edita: Servicio de Publicaciones e Imagen Institucional

UNIVERSIDAD DE BURGOS

Edificio de Administración y Servicios

C/ Don Juan de Austria, 1

09001 BURGOS - ESPAÑA

ISBN: 978-84-18465-04-8 (e-book)

DOI: <https://doi.org/10.36443/9788418465048>

Tabla de Contenidos / Table of Contents / Table des matières

Presentación / Presentation / Présentation	9
<i>Edición en Español</i>	11
1. Introducción. Ecuación de estado térmica de fluidos mediante experimentación.....	13
2. Descripción del aparato experimental.	13
3. Medidas preliminares. Ecuación de estado térmica.....	16
4. Diagrama presión-volumen-temperatura. Medidas iniciales a temperatura constante (I).	18
5. Diagrama presión-volumen-temperatura. Medidas iniciales a temperatura constante (II).	22
6. Descripción de los primeros datos presión-volumen-temperatura.	25
7. Conjunto de datos presión-volumen-temperatura.....	33
8. El punto crítico de una sustancia.	37
<i>English edition</i>	41
1. Introduction. Thermal Equation of State of Fluids by Experimentation.	43
2. Description of the Apparatus.	43
3. Preliminary Measurements. Thermal Equation of State.....	46
4. Pressure-Volume-Temperature Diagram. Initial Measurements at Constant Temperature (I).	48
5. Pressure-Volume-Temperature Diagram. Initial Measurements at Constant Temperature (II).	52
6. Description of the First Set of Pressure-Volume-Temperature Data.	55
7. Full Set of Pressure-Volume-Temperature Data.	63
8. The Critical Point of a Substance.	67
<i>Édition française</i>	71
1. Introduction. Détermination de l'équation d'état thermique par expérimentation.	73
2. Description de l'appareil.....	73
3. Mesures préliminaires: Équation d'état thermique.....	76
4. Diagramme pression-volume-température. Mesures initiales à température constante (I).	78
5. Diagramme pression-volume-température. Mesures initiales à température constante (II).	82
6. La description des premières données pression-volume-température.	85
7. L'ensemble des données pression-volume-température.	93
8. Le point critique d'une substance.	97

PRESENTACIÓN / PRESENTATION / PRESENTATION

La edición y publicación del presente trabajo científico se ha realizado merced al *Convenio Específico de Innovación Docente para la Transición del Laboratorio a los Recursos Educativos Digitales Abiertos en Ingeniería* suscrito entre la Universidad de Burgos (España) y la Universidad Chouaib Doukkali–El Jadida (Marruecos), 2020-2022.

The edition and publication of this scientific work has been carried out through the *Specific Convention on Teaching Innovation for the Transition from the Laboratory to Open Digital Educational Resources in Engineering* signed between the University of Burgos (Spain) and the University Chouaib Doukkali-El Jadida (Morocco), 2020-2022.

L'Édition et la publication de ces travaux scientifiques ont été réalisées dans le cadre de la *Convention Spécifique sur l'Innovation en Matière d'Enseignement pour la Transition du Laboratoire aux Ressources Éducatives Numériques Ouvertes en Ingénierie*, entre l'Université de Burgos (Espagne) et l'Université Chouaib Doukkali-El Jadida (Maroc), 2020-2022.

Edición en Español

1. Introducción. Ecuación de estado térmica de fluidos mediante experimentación.

En muchas industrias se emplean fluidos en los procesos de producción. Estos fluidos, sean líquidos, gases o mezclas de ambos, se almacenan en depósitos y se transportan por conductos en las instalaciones industriales. El volumen que cada kilogramo de fluido ocupa en estas instalaciones puede variar si también lo hacen su presión y temperatura (Figura 1). Encontrar esta interdependencia entre presión, volumen y temperatura resulta crucial para dimensionar depósitos y conductos. Conocer la relación matemática que expresa la interdependencia física de estas tres propiedades es esencial en ingeniería.



Figura 1. Interdependencia entre las propiedades presión, volumen y temperatura en los fluidos.

En este libro veremos de modo experimental la interdependencia que presentan las propiedades presión, volumen y temperatura en fluidos. Lo haremos a través un caso práctico.

En este libro mostraremos:

- (1) la dependencia mutua de las variables de estado presión-volumen-temperatura (PVT) para el fluido contenido en un volumen variable al modificar la presión y la temperatura.
- (2) la distinción de las propiedades de un fluido en las diferentes zonas de operación.
- (3) la obtención de la curva de vaporización presión-temperatura (P-T) y el diagrama presión-volumen (P-V) de un fluido.

2. Descripción del aparato experimental.

Comenzaremos por describir el equipo experimental.

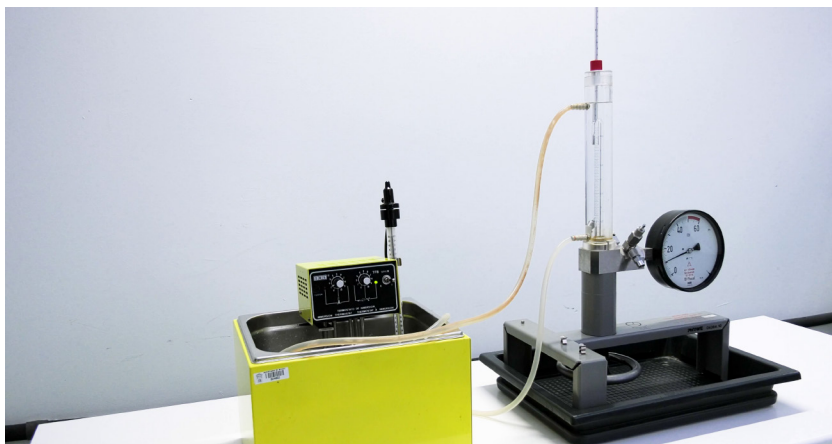


Figura 2. Vista general del aparato experimental.

El equipo de laboratorio está formado por un tubo graduado que contiene el fluido translúcido con el que vamos a realizar el experimento, según la Figura 3. Se puede controlar el volumen del gas encerrado girando el volante, haciendo subir la columna de mercurio y midiendo el volumen del fluido en la columna graduada. El volumen puede llegar a los 4 centímetros cúbicos

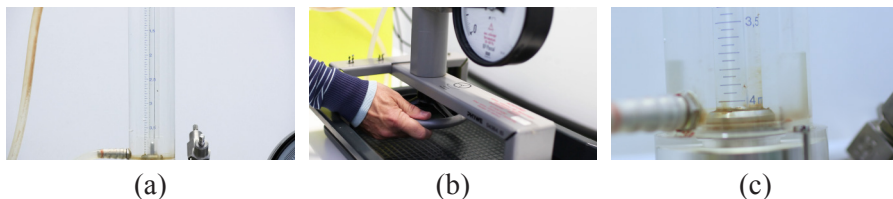


Figura 3. (a) Vista general del tubo de medida; (b) Volante de control de volumen; (c) Volumen máximo de 4 cm³.

La presión del fluido se mide mediante el manómetro colocado sobre el soporte, como se muestra en la Figura 4. El mismo giro del volante, al variar el volumen, también hace variar la presión. El manómetro puede medir presiones hasta $60 \cdot 10^5$ Pascal, es decir, 60 bar. Por razones de seguridad no superaremos los 50 bar.

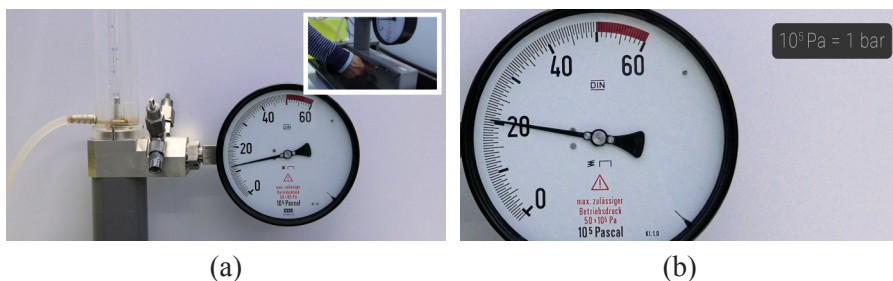


Figura 4. (a) Manómetro y accionamiento mediante volante; (b) Presión máxima de 50 bar.

La medida de la temperatura del fluido se realiza de forma indirecta. El tubo que contiene el fluido está rodeado por otro tubo concéntrico y el espacio intermedio se rellena con agua procedente de un baño termostático, como se ve en la Figura 5. Cuando se alcanza el equilibrio térmico estacionario entre el fluido de ensayo y el agua, ambas temperaturas son iguales y basta medir la del agua. En este aparato mediremos temperaturas entre 20°C y 50°C.

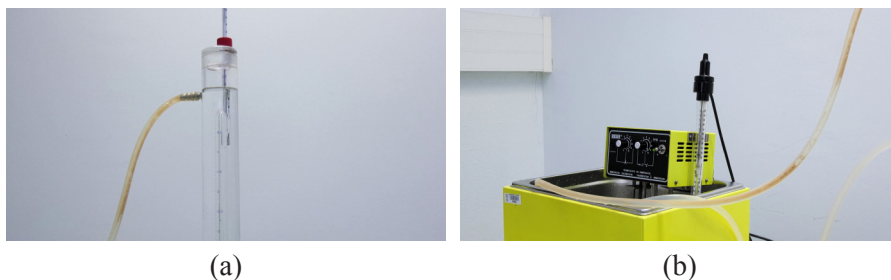


Figura 5. (a) Baño concéntrico de agua sobre el tubo de medida; (b) Baño termostático de control.

Es importante para la correcta realización de la práctica que tanto la presión como el volumen y la temperatura del gas estén estabilizados en el tiempo mientras se toman las medidas (Figura 6). A este estado estable en el tiempo de las propiedades se le denomina estado estacionario.



Figura 6. Condiciones de realización de las medidas experimentales.

El fluido que llena el tubo de medida es hexafluoruro de azufre. La Figura 7 muestra algunas de sus características. El hexafluoruro de azufre es un compuesto inorgánico de fórmula SF_6 . En estado gas presenta una elevada resistencia dieléctrica (muy aislante), por lo que se usa habitualmente como aislante en los sistemas de distribución de electricidad, especialmente en sistemas de alta tensión.



Figura 7. Características del hexafluoruro de azufre.

También se aplica en algunos procesos industriales siderúrgicos, y en cirugía ocular. Es un gas causante de efecto invernadero, catalogado con un índice GWP de 23.500, pero dada su gran densidad no asciende a las capas altas de la atmósfera. Sin embargo, dado que es un gas con una alta vida útil (3.200 años), su contribución al calentamiento global se considera alta.

3. Medidas preliminares. Ecuación de estado térmica.

Lo primero que haremos será comprobar si existe en el fluido alguna interrelación entre las tres propiedades presión, volumen y temperatura. Para ello, iremos manipulando los elementos de control del aparato, baño termostático y volante, como se muestra en la Figura 8. Veremos qué ocurre con los valores de las propiedades.

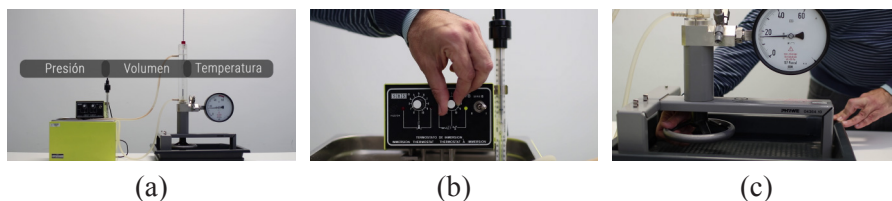


Figura 8. (a) Propiedades interdependientes; (b) Maniobra del control de temperatura del baño termostático; (c) Maniobra del volante de control de volumen.

En primer lugar, fijamos una temperatura constante en el agua del baño termostático y esperamos. Por ejemplo, ahora tenemos 19,5°C de forma estable en el tiempo, es decir, en régimen estacionario. Ahora movemos el volante de actuación en el sentido de elegir un volumen determinado, por ejemplo, 3 centímetros cúbicos. Observamos que el manómetro marca entonces 14,75 bar de presión, como se observa en la Figura 9. Este valor es el resultado del comportamiento del fluido cuando en él hemos elegido una temperatura y un volumen dados.

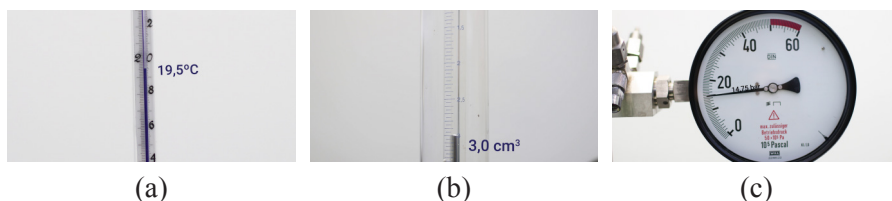


Figura 9. Condiciones de ensayo: (a) Temperatura 19,5°C; (b) Volumen 3 cm³; (c) Presión resultante 14,75 bar.

Manteniendo la temperatura constante, maniobramos el volante hasta obtener un nuevo valor de volumen, por ejemplo 2,9 centímetros cúbicos. Al observar el manómetro, vemos en la Figura 10 que la presión se ha modificado hasta 15,0 bar, como resultado del comportamiento del fluido.

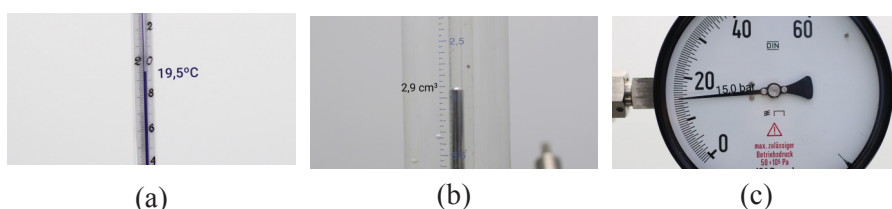


Figura 10. Condiciones de ensayo: (a) Temperatura 19,5°C; (b) Volumen 2,9 cm³; (c) Presión resultante 15,0 bar.

Si modificamos el valor de temperatura a 22°C y elegimos el mismo valor de 3 centímetros cúbicos de la primera experiencia, observamos ahora un nuevo valor de la presión 15,0 bar diferente al de la primera experiencia, según muestra la Figura 11. La evidencia experimental indica que el valor presión resultante en el fluido depende de los valores prefijados de temperatura y volumen.

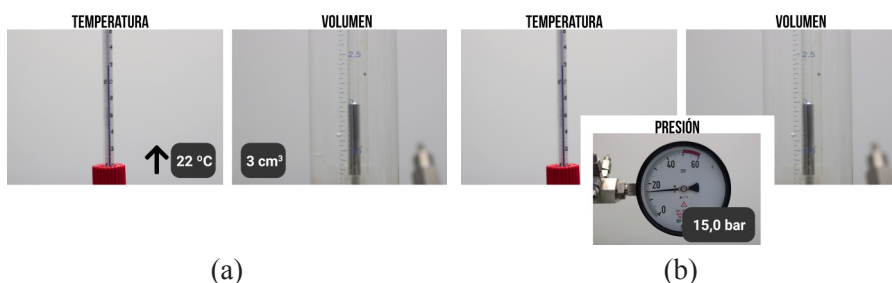


Figura 11. Condiciones de ensayo: (a) Temperatura 22°C; (b) Volumen 3 cm³; (c) Presión resultante 15,0 bar.

Es decir, de las tres propiedades medibles y controlables en el aparato, solo dos pueden fijarse de modo independiente. Esto sugiere una forma matemática de dependencia que podemos expresar como que la presión depende funcionalmente de la temperatura y el volumen. En términos físicos diríamos que el fluido, como sustancia pura, sólo tiene dos grados de libertad en sus propiedades.

Si la variable explícita presión la pasamos al segundo miembro de la ecuación obtenemos como resultado que existe una función en el fluido que relaciona las tres propiedades térmicas en forma de ecuación homogénea. A esta ecuación que describe el comportamiento térmico del fluido se le denomina Ecuación de Estado Térmica.

Si, en lugar de fijar a priori los valores de temperatura y volumen y observar la evolución de la presión, hubiéramos fijado temperatura y presión podríamos observar la evolución resultante en el volumen. Y, de haber escogido presión y volumen como propiedades independientes, hubiéramos podido observar la evolución de la temperatura.

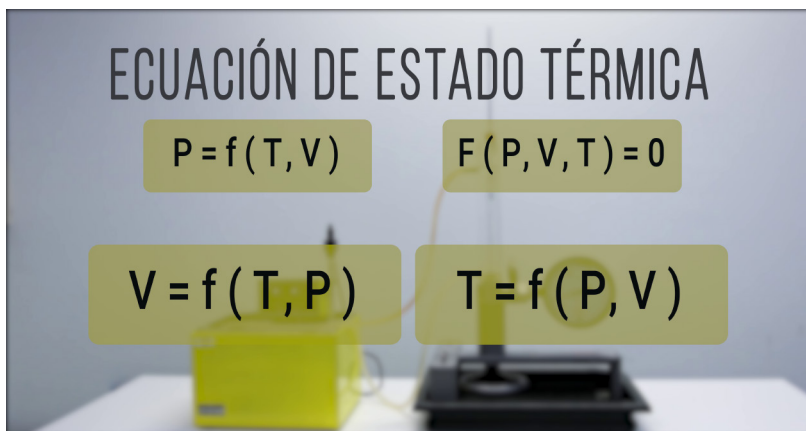


Figura 12. Diversas variantes de la expresión matemática de la Ecuación de Estado Térmica.

En cualquier caso, obtenemos diversas formas matemáticas de la misma dependencia física, según muestra la Figura 12.

4. Diagrama presión-volumen-temperatura. Medidas iniciales a temperatura constante (I).

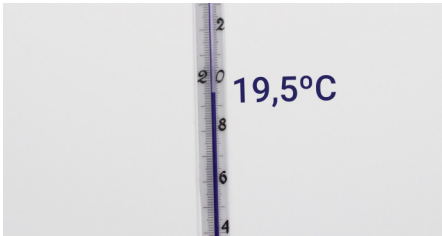
Ahora vamos a obtener una tabla y una representación gráfica del conjunto de valores PVT del hexafluoruro de azufre dentro del rango de medidas que permite nuestro aparato.

Como ilustra la Figura 13, sabemos que, de las tres propiedades presión, volumen y temperatura, sólo dos son independientes para ser usadas como propiedades de control. Elegiremos dos de ellas para controlar nuestro experimento: temperatura y volumen.

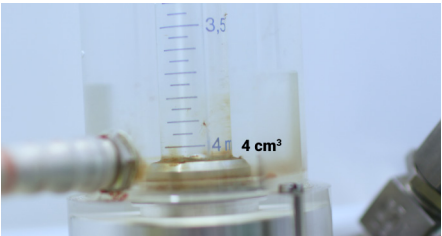


Figura 13. (a) Interdependencia de las tres propiedades; (b) Planificación del experimento.

Comenzamos el experimento fijando un valor de temperatura en 19,5°C. Iniciamos la medida del valor de volumen en 4 centímetros cúbicos y anotamos el valor resultante de presión, 11,50 bar. Copiaremos los datos obtenidos en una tabla y los representaremos en un diagrama plano con el volumen en el eje de abscisas y la presión en el eje de ordenadas, según la Figura 14. Manteniendo la temperatura constante en el valor de 19,5°C, vamos a reducir el volumen en intervalos fijos de 0,1 centímetros cúbicos y anotaremos el valor de presión en bar.



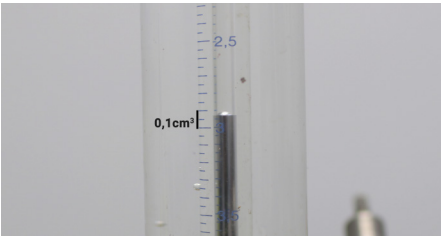
(a)



(b)

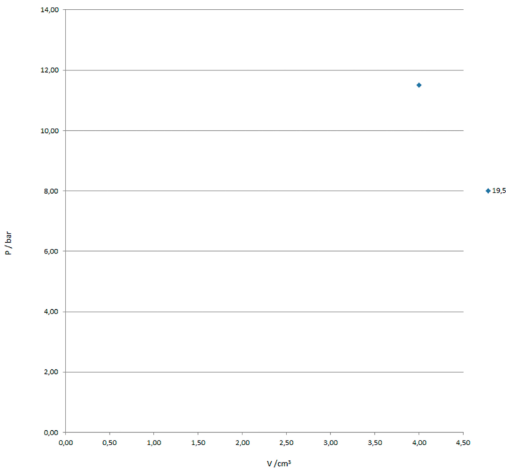


(c)



(d)

T (°C)	
19.5	
V (cm³)	p (bar)
4.0	11.50
3.8	
3.6	
3.4	
3.2	
3.0	
2.9	
2.8	
2.7	
2.6	
2.5	
2.4	
2.3	
2.2	
2.1	
2.0	
1.95	
1.9	
1.8	
1.7	
1.65	
1.6	
1.5	
1.4	
1.3	
1.2	
1.1	
1.05	
1.0	
0.9	
0.85	
0.8	
0.7	
0.65	
0.60	
0.55	
0.50	
0.45	



(e)

Figura 14. Primera medida experimental: (a) Temperatura 19,5°C; (b) Volumen 4 cm³; (c) Presión 11,5 bar; (d) Siguiete reducción de volumen en 0,1 cm³; (e) Representación en diagrama P-V.

Al ir reduciendo el valor de volumen a intervalos regulares se observa un paulatino aumento de la presión. Esto puede ser coherente con experiencias cotidianas con, por ejemplo, el aire: al reducir su volumen a temperatura constante, su presión aumenta. O bien al aumentar la presión a temperatura constante, su volumen disminuye.

Este comportamiento se repite de modo semejante hasta que, en un momento dado, una nueva reducción de volumen a temperatura constante no conlleva un correspondiente aumento de presión.

¿Qué ha ocurrido en el comportamiento observable del fluido?

Observemos el fluido. Hasta el momento anterior, se apreciaba una única fase homogénea y transparente de fluido. Pero ahora puede observarse una diminuta película recubriendo la superficie del émbolo de mercurio, existiendo una interfase de separación entre esta película inferior y la parte superior. Se muestra en la Figura 15.

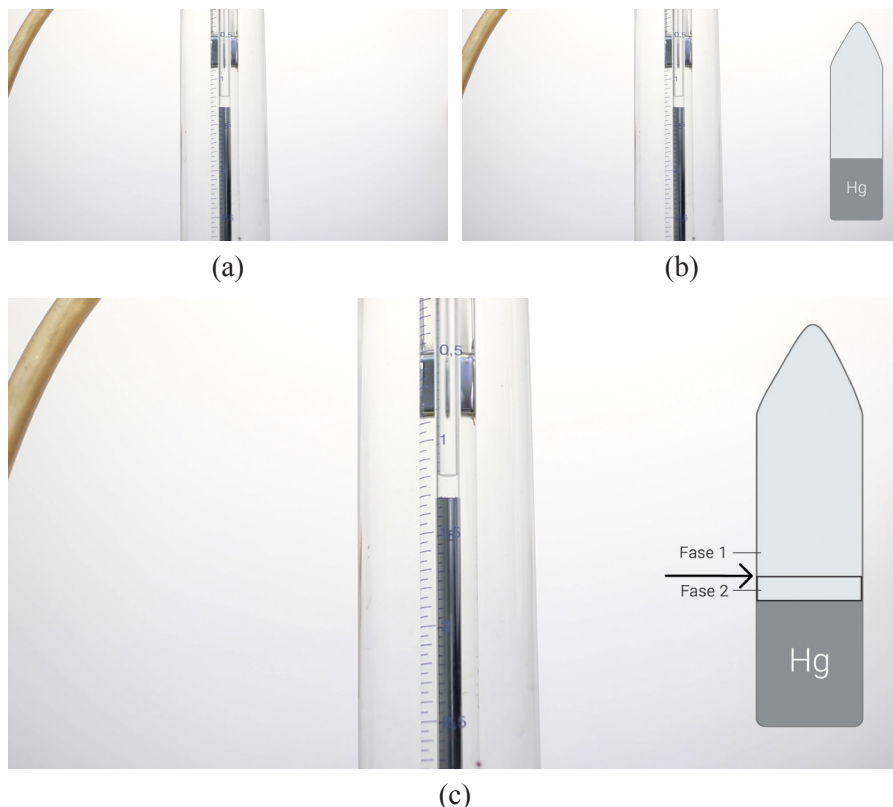


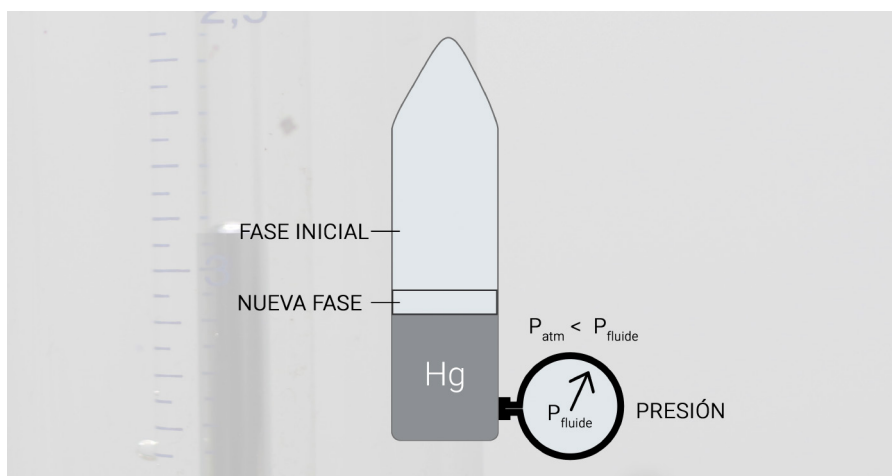
Figura 15. (a) Aparición de dos fases en el fluido; (b) Esquema de una sola fase; (c) Esquema de dos fases.

Esta observación suscita una pregunta: ¿qué ha ocurrido?

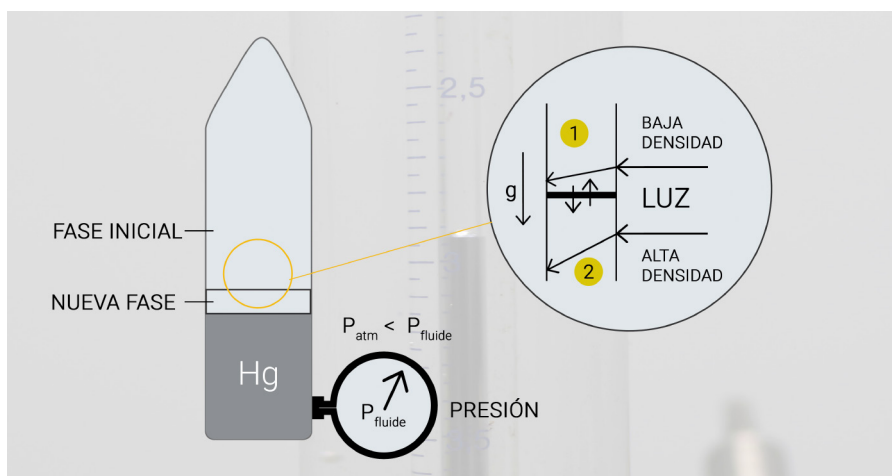
Primera apreciación (Figura 16a): la presión en el manómetro es superior a la atmosférica reinante en el agua exterior que envuelve el tubo y permanece estable en

el tiempo. Esto significa que el tubo que contiene el fluido se mantiene estanco, sin posibilidad de que entre o salga ningún fluido. Es un sistema cerrado.

Segunda apreciación (Figura 16b): lo único que puede haber ocurrido es alguna transformación en el estado de agregación del fluido, que se ha separado en dos fases, identificables por la distinta refracción de la luz que atraviesa la muestra. Sabemos que la luz se refracta de modo diferente en medios de diferente densidad, lo que sugiere que ambas fases pueden tener diferente densidad. Por otro lado, el campo gravitatorio en que se desarrolla el experimento ordena siempre los materiales colocando los más densos abajo y los menos densos arriba. Además, existe un contacto íntimo entre ambas fases que puede permitir el paso de moléculas de una fase a la otra.



(a)



(b)

Figura 16. (a) Estanqueidad del tubo de medida; (b) Efectos de interacción de las dos fases.

Por tanto, podemos formular la siguiente hipótesis, mostrada en la Figura 17: (1) inicialmente el fluido estaba en estado gaseoso; (2) al alcanzar una determinada presión y temperatura, una pequeña reducción adicional de volumen no produce una nueva reducción de presión sino una agregación de moléculas de la fase gas a la fase líquida. La presión y temperatura se mantienen estables, con una reducción del volumen total de fluido.

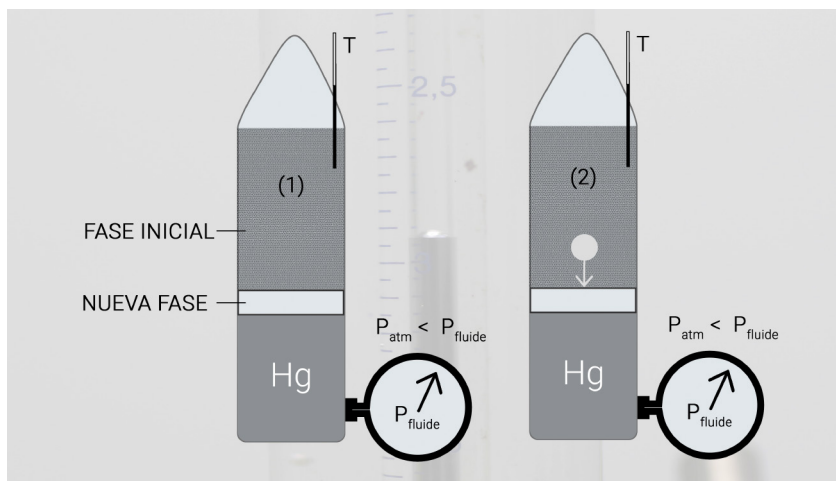


Figura 17. Proceso de condensación del vapor.

5. Diagrama presión-volumen-temperatura. Medidas iniciales a temperatura constante (II).

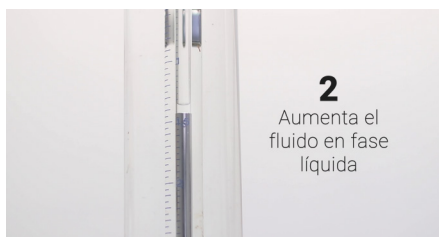
Contrastaremos esta hipótesis en las siguientes medidas experimentales. Continuamos con la reducción de volumen a intervalos constantes de 0,1 centímetros cúbicos.

Observamos, en la Figura 18, cómo:

- (1) se reduce el volumen total de fluido.
- (2) aumenta la cantidad de fluido en fase líquida en relación con el volumen total presente, mientras se reduce la fracción restante de gas.
- (3) la presión permanece constante durante este cambio de fase, al igual que la temperatura.



(a)



(b)

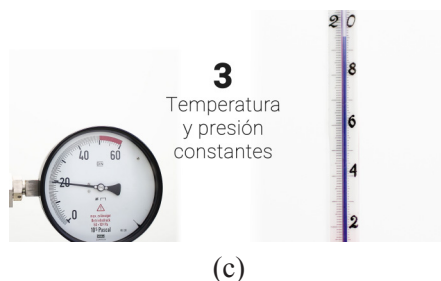


Figura 18. Las tres etapas de evolución inicial del comportamiento del fluido.

Llega un momento en que la fracción de líquido ocupa casi todo el volumen disponible, mientras que la fracción gaseosa es ya pequeña, según se ve en las Figuras 19a y 19b.

¿Qué ocurrirá si seguimos reduciendo el volumen?

Al reducir de nuevo el volumen total se produce la condensación de la última burbuja de gas, y el líquido ocupa la totalidad del volumen, como se observa en la Figura 19c.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Evolución de la interfase líquido-vapor.

¿Qué ocurrirá si tratamos de reducir el volumen un poco más?

Un posterior intento de reducción del volumen requiere un mayor esfuerzo en el giro del volante de accionamiento. Como se muestra en la Figura 20, observamos que el volumen apenas se reduce, mientras que la presión aumenta de nuevo, pero esta vez bruscamente. Observamos que el líquido soporta una presión elevada sin un cambio perceptible en su volumen. De hecho, se alcanza el límite de seguridad de presión fácilmente.



(a)



(b)

Figura 20. Intento de reducción de volumen del líquido: (a) El volumen casi no varía; (b) La presión aumenta bruscamente.

¿Qué ocurre si ahora aumentamos el volumen bruscamente?

La secuencia de imágenes de la Figura 21 muestra lo que ocurre al aumentar bruscamente el volumen del líquido. Observamos la formación brusca de burbujas de gas en el seno del líquido. Estamos observando la ebullición o vaporización del líquido a presión y temperatura constante.



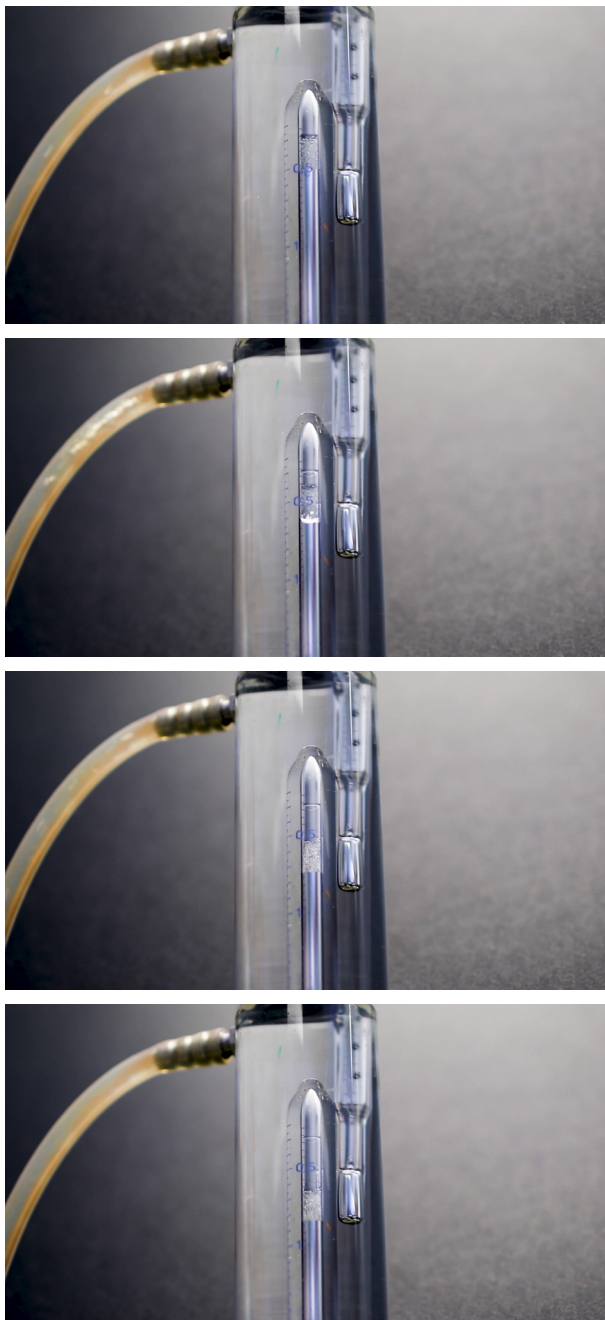


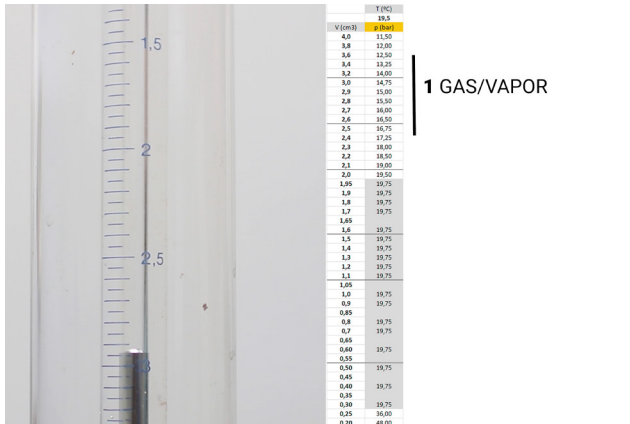
Figura 21. Aumento de volumen en el líquido: ebullición a presión y temperatura constantes.

6. Descripción de los primeros datos presión-volumen-temperatura.

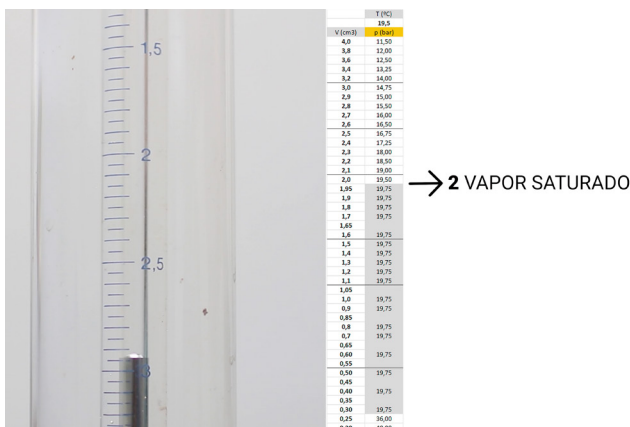
Ya disponemos de un conjunto completo de medidas a temperatura constante.

La Figura 22 muestra que en la tabla de resultados se observan tres tipos de comportamiento, según la hipótesis formulada:

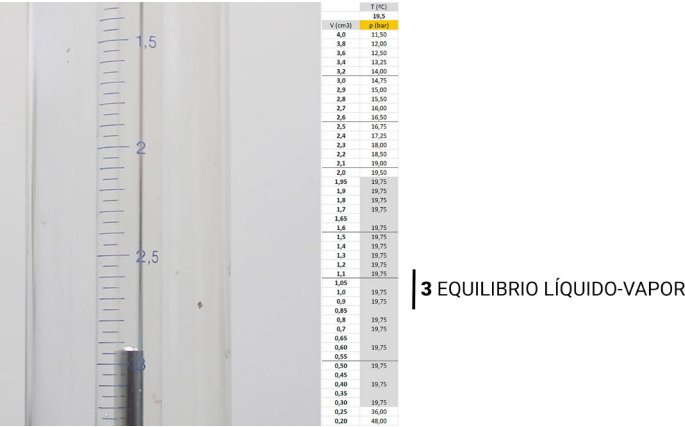
- (1) inicialmente se supone que el fluido es un gas. Las reducciones de su volumen producen un aumento lento de la presión a intervalos casi regulares.
- (2) en un determinado momento aparece lo que suponemos es la primera gota de condensado líquido en el seno del gas. A temperatura constante, el volumen total se reduce, pero la presión permanece constante.
- (3) al seguir reduciendo el volumen total, cada vez aparece más condensado líquido y disminuye la cantidad restante de gas, mientras la presión permanece constante.
- (4) en un determinado momento, la última burbuja de gas desaparece para dar paso a una única fase líquida
- (5) A partir de ese momento el intento de reducir de nuevo el volumen vuelve a producir un aumento de presión, si bien ahora el aumento es muy brusco y rápido.



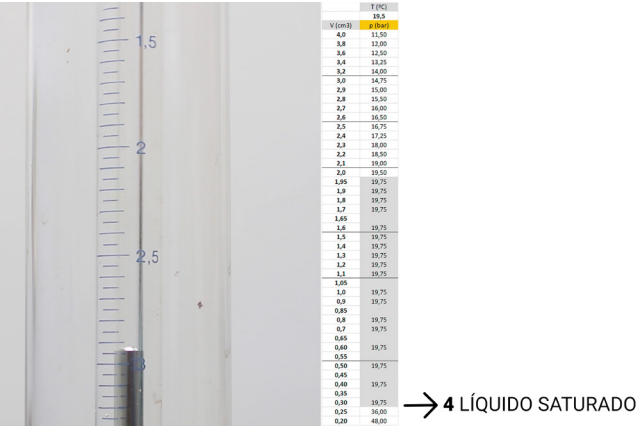
(a)



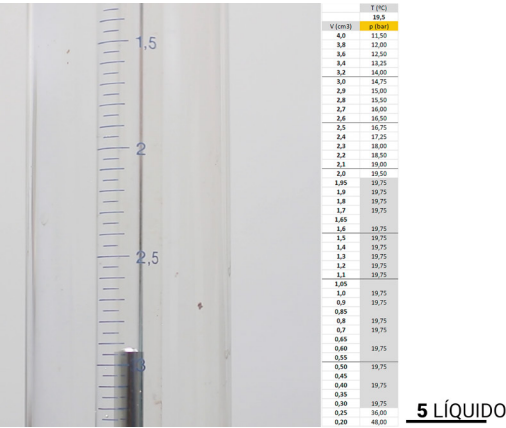
(b)



(c)



(d)

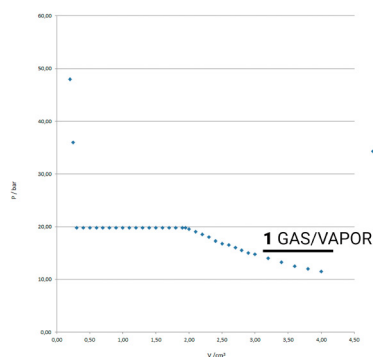
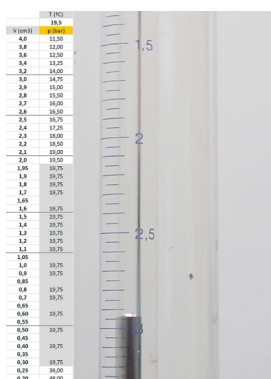


(e)

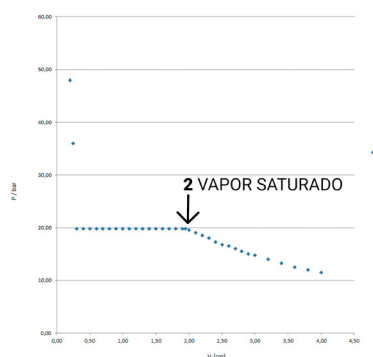
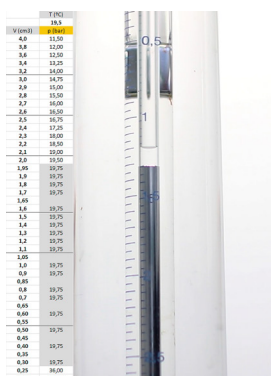
Figura 22. Estados del fluido: (a) Gas/vapor; (b) Vapor saturado; (c) Equilibrio líquido-vapor; (d) Líquido saturado; (e) Líquido.

Si representamos gráficamente esta misma información observamos en la Figura 23

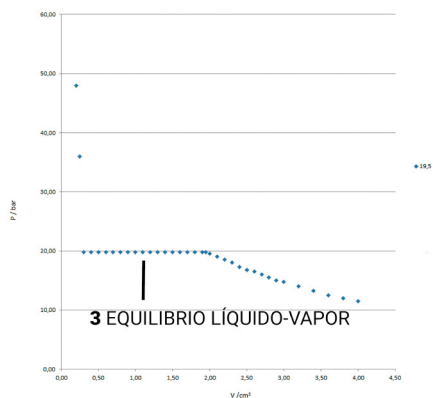
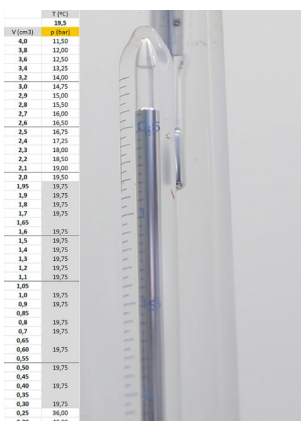
- (1) la zona gas, en la que el fluido sufre un suave incremento de la presión a medida que se reduce el volumen a temperatura constante.
- (2) la aparición de la primera gota de condensado líquido. Podemos expresar que el gas, a la presión y temperatura que tiene, ha saturado su capacidad de mantener todas sus moléculas en estado gaseoso y agrupa unas pocas moléculas en la primera gota líquida. Denominamos a este estado de gas o vapor saturado.
- (3) una zona en la que el volumen total se reduce mientras la presión se mantiene y coexisten junto la fase gas y la fase líquida del fluido. La reducción gradual de volumen hace aumentar la proporción de líquido respecto de la de gas. Denominamos a esta zona de equilibrio líquido-gas, líquido-vapor o vapor húmedo.
- (4) la desaparición de la última burbuja de gas, quedando una única fase líquida. En este estado fronterizo, podemos expresar que el líquido, a la presión y temperatura que tiene, ha saturado su capacidad de mantener todas sus moléculas en estado líquido y agrupa unas pocas moléculas en la primera burbuja de gas. Denominamos a este estado de líquido saturado.
- (5) la zona líquida, en la que el fluido sufre un brusco incremento de la presión a medida que se reduce el volumen a temperatura constante.



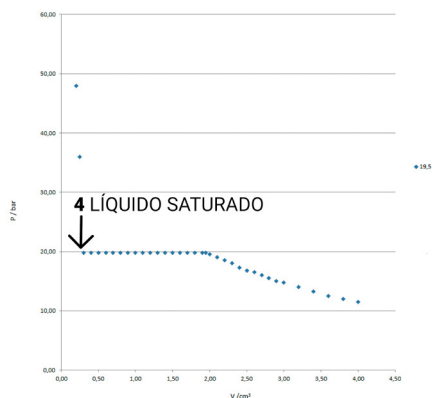
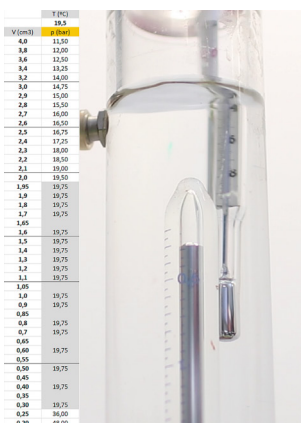
(a)



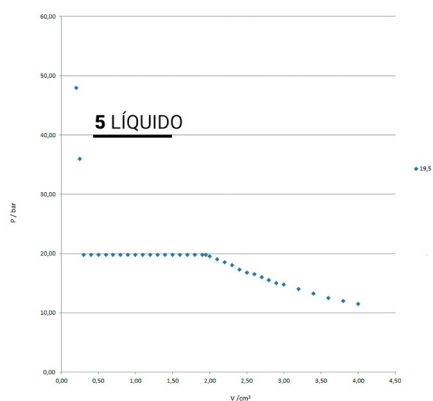
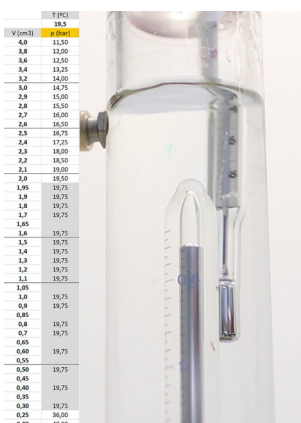
(b)



(c)



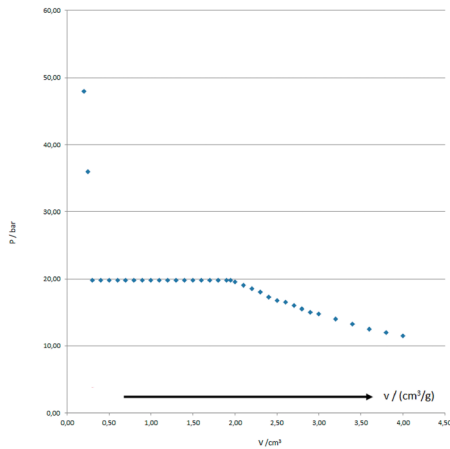
(d)



(e)

Figura 23. Diagrama P-V de los estados del fluido: (a) Gas/vapor; (b) Vapor saturado; (c) Equilibrio líquido-vapor; (d) Líquido saturado; (e) Líquido.

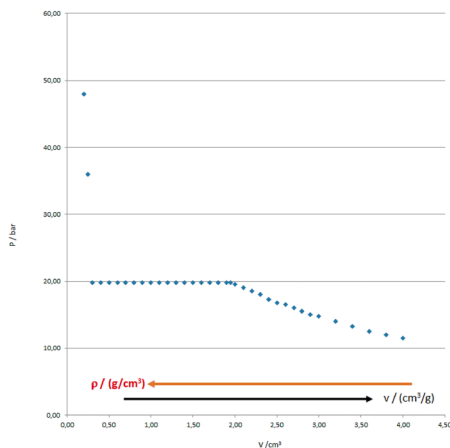
No conocemos la masa de hexafluoruro de azufre presente en el experimento. Lo que sí sabemos es que es siempre la misma, al ser estanco el tubo de ensayo. Por tanto, podemos poner en paralelo con el eje de volumen un nuevo eje de volumen por unidad de masa, es decir, de volumen específico, medido en centímetros cúbico por cada gramo, como ilustra la Figura 24a. Esta propiedad volumen específico es la inversa de la densidad, expresada en gramos por cada centímetro cúbico, según la Figura 24b. Este eje aumentaría en el sentido contrario al de volumen.



$$v = V/m \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

Volumen específico

(a)



$$\rho = 1/v = m/V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Densidad

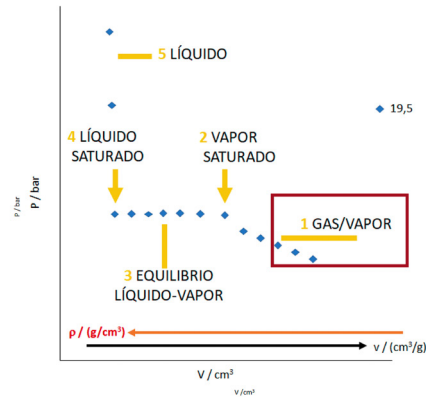
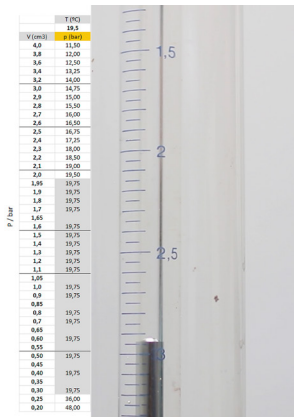
(b)

Figura 24. (a) Definición de volumen específico; (b) Definición de densidad.

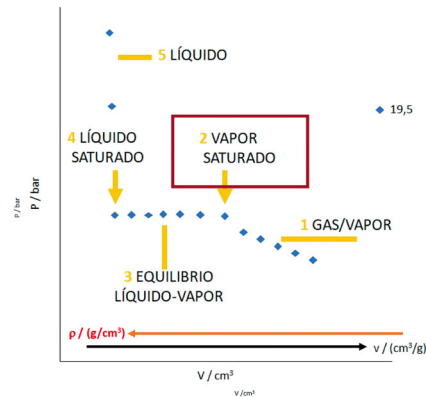
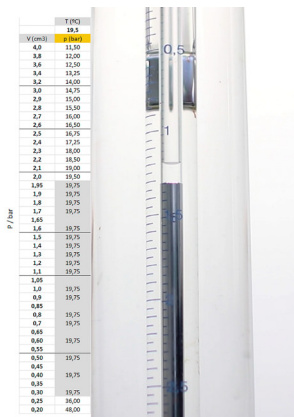
Podemos entonces reinterpretar los resultados en términos de densidad, como se muestra en la Figura 25:

- (1) la zona gas, en la que el fluido sufre un suave incremento de la presión a medida que aumenta la densidad a temperatura constante.

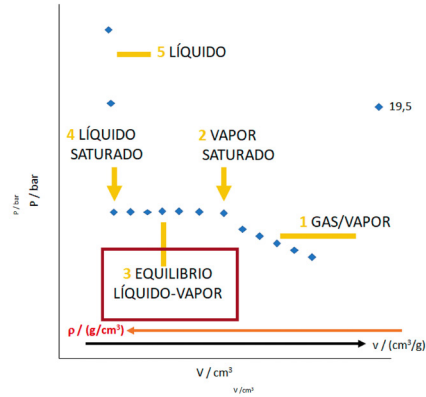
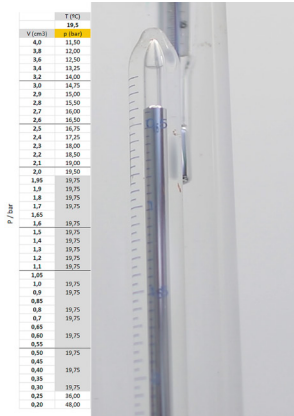
- (2) la aparición de la primera gota de condensado líquido. Podemos expresar que el gas, a la presión y temperatura que tiene, ha saturado su capacidad de mantener todas sus moléculas en estado gaseoso y agrupa unas pocas moléculas en la primera gota líquida. Denominamos a este estado de gas o vapor saturado, que presenta la densidad de vapor saturado correspondiente.
- (3) una zona en la que la densidad total aumenta mientras la presión se mantiene y coexisten junto la fase gas y la fase líquida del fluido. El aumento de la proporción de líquido respecto de la de gas se traduce en un aumento de la densidad total. Esta es la zona de equilibrio líquido-gas, líquido-vapor o vapor húmedo.
- (4) la desaparición de la última burbuja de gas, quedando una única fase líquida. En este estado fronterizo, podemos expresar que el líquido, a la presión y temperatura que tiene, ha saturado su capacidad de mantener todas sus moléculas en estado líquido y agrupa unas pocas moléculas en la primera burbuja de gas. Denominamos a este estado de líquido saturado y se produce a la correspondiente densidad del líquido saturado.
- (5) la zona líquida, en la que el fluido sufre un brusco incremento de la presión a medida que aumenta ligeramente la densidad a temperatura constante.



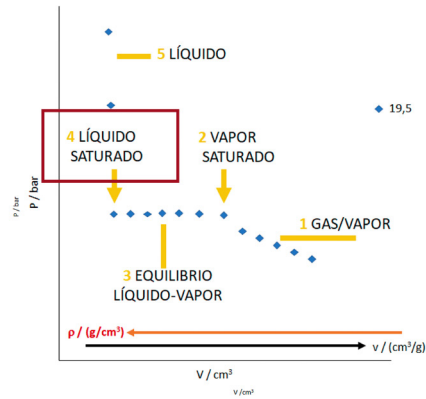
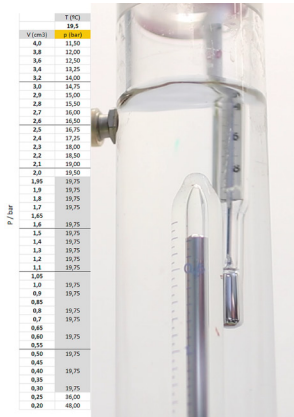
(a)



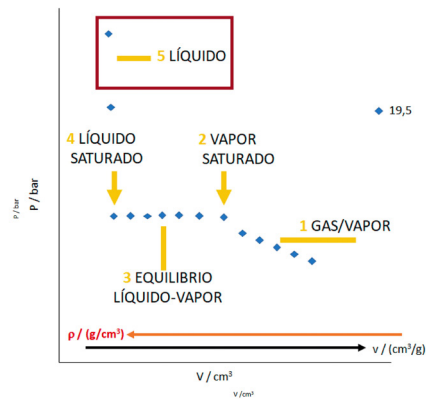
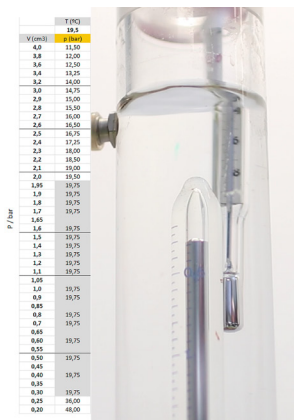
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 25. Diagrama P-V de los estados del fluido. Expresión en el eje de densidad: (a) Gas/vapor; (b) Vapor saturado; (c) Equilibrio líquido-vapor; (d) Líquido saturado; (e) Líquido.

7. Conjunto de datos presión-volumen-temperatura.

¿Qué ocurrirá si ahora repetimos las medidas a una temperatura superior?

Para una temperatura diferente ¿se obtendrán los mismos valores de presión para un volumen dado, o unos diferentes? Los estados de vapor saturado y de líquido saturado ¿ocurrirán en los mismos valores de volumen y presión?

Repetimos la experiencia manteniendo ahora la temperatura constante en el nuevo valor de 22°C. Vamos a reducir de nuevo el volumen en los mismos intervalos fijos de 0,1 centímetros cúbicos y anotaremos el valor de presión en bar.

De entrada, observamos que, para el mismo valor de volumen o densidad, la presión del gas es en todo momento superior a la del experimento inicial, como se ve en la Figura 26. Parece que el aumento de temperatura se corresponde con un comportamiento del gas a mayor presión. Al ir reduciendo gradualmente el volumen (aumento de densidad), la presión aumenta suavemente, reproduciendo el comportamiento observado anteriormente, típico de la fase gas. Únicamente, a mayor temperatura, el fenómeno se produce a mayor presión.

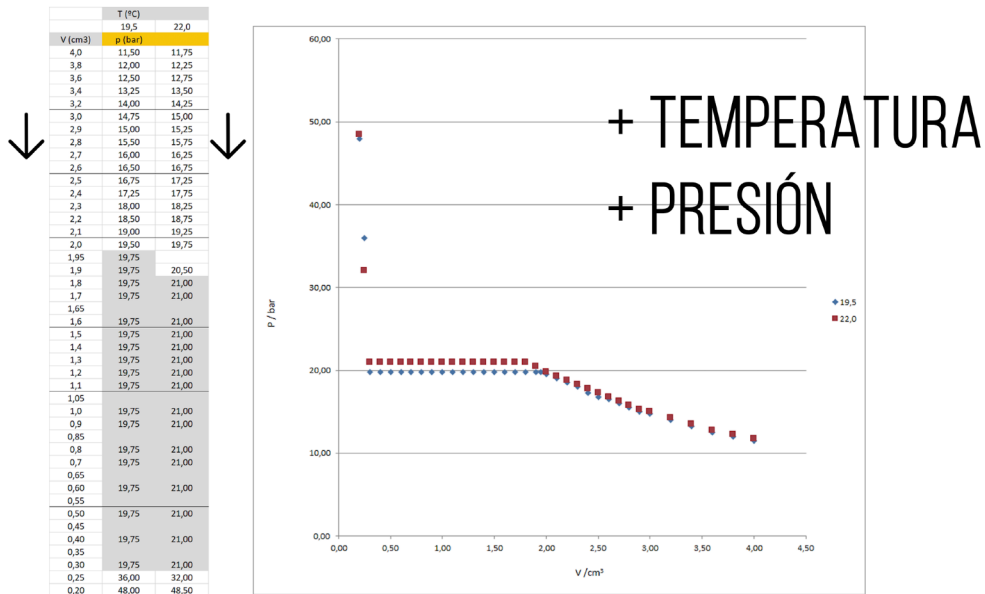


Figura 26. Evolución del volumen y presión del fluido en la isoterma de 22°C.

En esta nueva isoterma, ¿la aparición de la primera gota de condensado se produce en las mismas condiciones de volumen y presión?

El fluido nos demuestra que no, como se ve en la Figura 27: el estado de vapor saturado se produce a una presión mayor y a un volumen total menor al haber aumentado la temperatura.

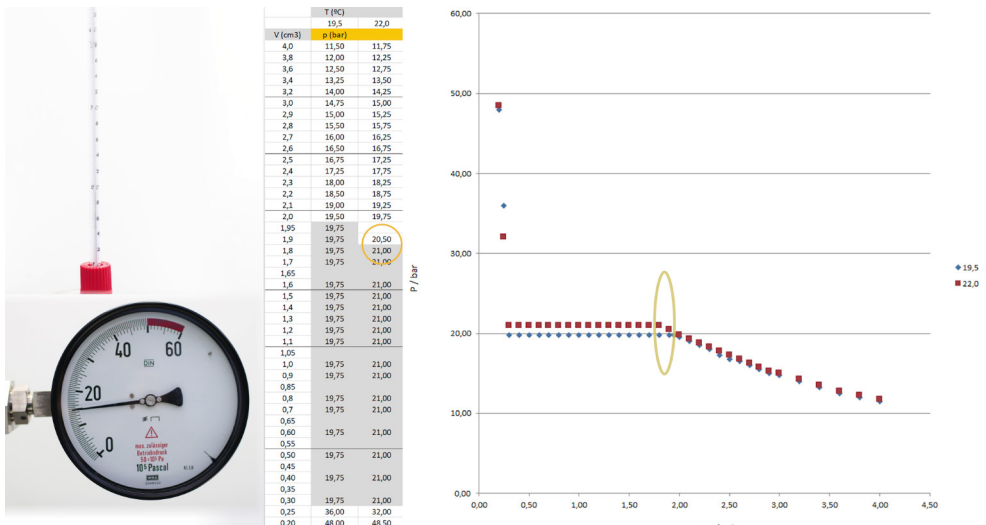


Figura 27. Aparición de la primera gota de condensado en la isoterma de 22°C.

Una vez obtenida la primera gota de condensado, la siguiente reducción de volumen o aumento de densidad tiene lugar tanto a temperatura constante como a presión constante, como en el primer experimento, aunque en valores mayores de estas propiedades.

En esta nueva isoterma, ¿la desaparición de la última burbuja de gas se produce en las mismas condiciones de volumen y presión?

El fluido nos demuestra de nuevo que no, según la Figura 28: el estado de líquido saturado se produce a una presión mayor y a un volumen total ligeramente menor o densidad ligeramente mayor, al haber aumentado la temperatura.

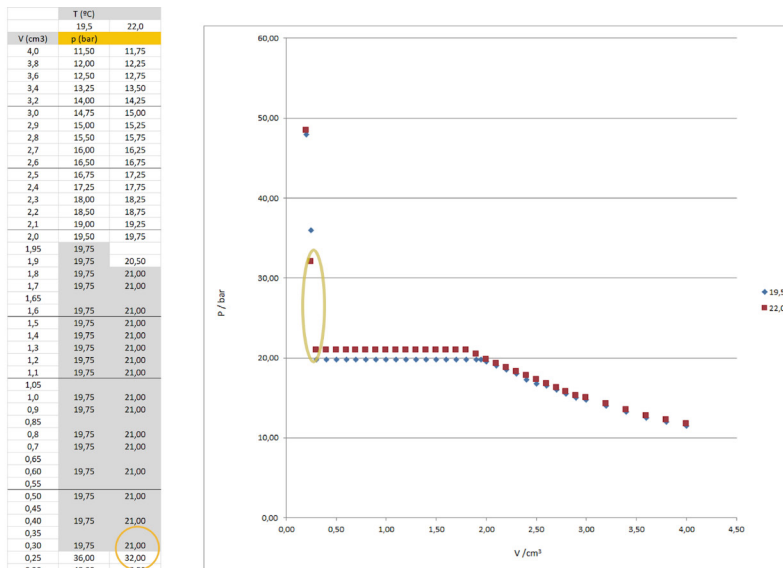


Figura 28. Desaparición de la última burbuja de gas en la isoterma de 22°C.

Por último, una vez con todo el fluido en fase líquida, el intento de reducir el volumen total produce de nuevo un aumento brusco y rápido de la presión. El modo de comportamiento se ha reproducido, pero a una temperatura mayor, los valores de presión resultante también han sido mayores para el mismo valor de volumen.

Si reproducimos el experimento a varias temperaturas superiores, 25,4, 32,0, 37,4 y 42,1°C, ¿qué ocurre?

Pues que el modo de comportamiento sigue el mismo patrón, pero a medida que la temperatura aumenta, los valores de presión resultante también aumentan para el mismo valor de volumen o densidad, como se muestra en la Figura 29.

	T (°C)							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
V (cm ³)	p (bar)							
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00		
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75		
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50		
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25		
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00		
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00		
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00		
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00		
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25		
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75		
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00		
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00		
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75		
1,65			23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75		
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75		
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00		
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05				31,25				
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25		
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50		
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50		
0,65						34,50		
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50		
0,55						34,50		
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50		
0,45								
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50		
0,35								
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00		
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00				
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50		

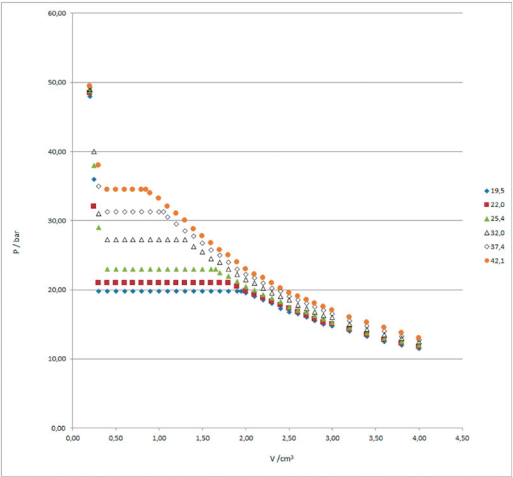


Figura 29. Isotermas de 25,4, 32,0, 37,4 y 42,1°C.

En el diagrama P-V observamos, a la derecha, la sucesión de estados de vapor saturado. Estos estados, de diferente volumen, presión y temperatura, tienen en común ser los estados del fluido en que aparece la primera gota de condensado en el seno del gas. Podemos unir con una isolínea estos puntos representativos, que se representa en la Figura 30. En los estados en que no hemos medido, esta curva nos da una predicción de su situación aproximada.

	T (°C)							
	19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
V [cm ³]	a [bar]							
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00		
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75		
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50		
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25		
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00		
3.0	14.75	15.00	15.25	15.75	16.25	16.75		
2.8	15.00	15.25	15.50	16.25	16.75	17.00		
2.6	15.50	15.75	16.25	16.75	17.50	18.00		
2.4	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50		
2.2	16.50	16.75	17.00	17.75	18.50	19.00		
2.0	17.25	17.50	17.75	18.50	19.00	19.50		
1.8	17.75	18.00	18.25	19.00	19.50	20.25		
1.6	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00		
1.4	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75		
1.2	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25		
1.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00		
0.9	19.75	20.00	20.75	21.75	22.50	23.25		
0.8	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00		
0.7	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.6	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.5	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.4	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.3	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.2	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.1	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.0	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		

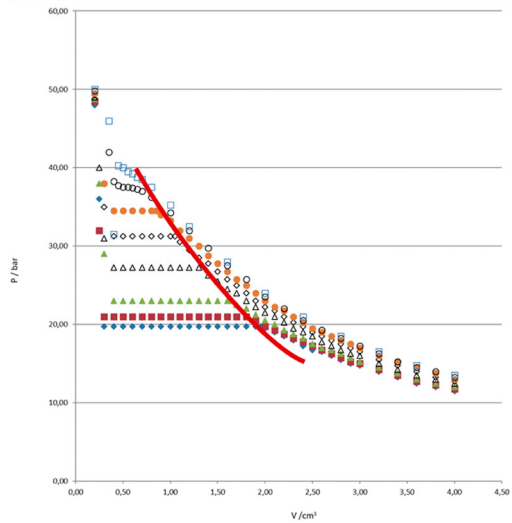


Figura 30. Isolnea de los estados de vapor saturado.

Mientras, a la izquierda, observamos la sucesión de los estados de líquido saturado. Estos estados, de diferente volumen, densidad, presión y temperatura, tienen en común ser los estados del fluido en que aparece la primera burbuja de gas en el seno del líquido. Podemos unir con una isolnea estos puntos representativos, mostrada en la Figura 31. En los estados en que no hemos medido, esta curva nos da una predicción de su situación aproximada.

	T (°C)							
	19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
V [cm ³]	a [bar]							
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00		
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75		
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50		
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25		
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00		
3.0	14.75	15.00	15.25	15.75	16.25	16.75		
2.8	15.00	15.25	15.50	16.25	16.75	17.00		
2.6	15.50	15.75	16.25	16.75	17.50	18.00		
2.4	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50		
2.2	16.50	16.75	17.00	17.75	18.50	19.00		
2.0	17.25	17.50	17.75	18.50	19.00	19.50		
1.8	17.75	18.00	18.25	19.00	19.50	20.25		
1.6	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00		
1.4	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75		
1.2	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25		
1.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00		
0.9	19.75	20.00	20.75	21.75	22.50	23.25		
0.8	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00		
0.7	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.6	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.5	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.4	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.3	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.2	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.1	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
0.0	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		

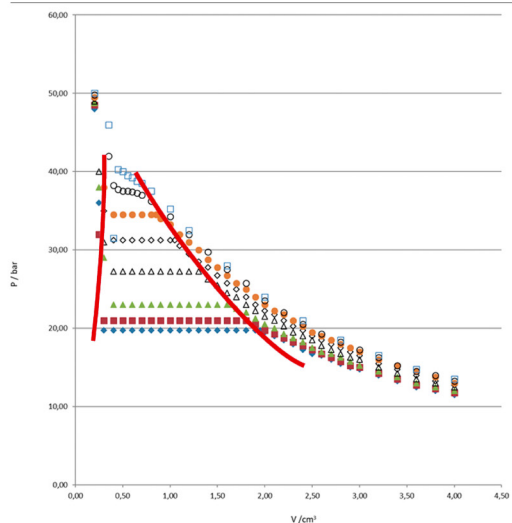


Figura 31. Isolnea de los estados de líquido saturado.

Parece que ambas líneas, de líquido y vapor saturados, tienden a unirse en un punto, a medida que aumenta la presión y la temperatura.

¿Podemos observar esto experimentalmente?

8. El punto crítico de una sustancia.

Para observar que ocurre con la evolución de las líneas de líquido y vapor saturado vamos a realizar una medida a la temperatura de 45,5°C, siguiendo el mismo procedimiento de las isothermas anteriores.

El comportamiento inicial de la presión del gas cuando reducimos el volumen es similar al de isothermas anteriores: suave aumento de la presión con cada reducción de volumen.

Como en experimentos anteriores podríamos esperar que, a medida que el volumen se reduce y la presión aumenta, en un momento dado apareciera la primera gota de condensado líquido. Sin embargo, no se produce este fenómeno, si se observa la Figura 32.

V [cm ³]	T [°C]							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
p [bar]								
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50	14,50	
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,25	
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,25	
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25	
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25	
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50	
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00	
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50	
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	25,75	
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00			
1,65			23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50	
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75	
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00	
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05				31,25				
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25	
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25	
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00	
0,65							37,25	
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40	
0,55							37,50	
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50	
0,45							37,75	
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25	
0,35							42,00	
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00		
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00				
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80	

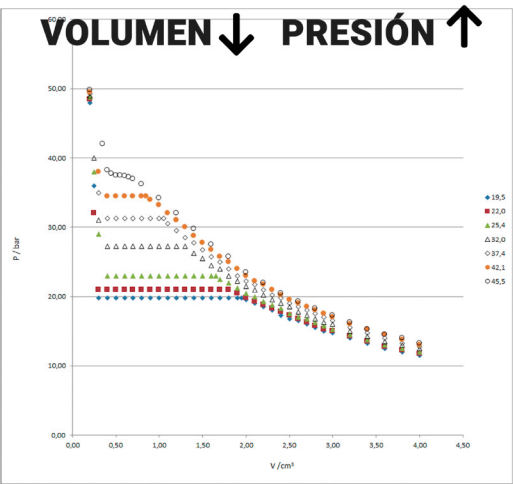


Figura 32. Isotherma de 45,5°C.

A medida que avanzamos en el experimento se observa que el comportamiento de la presión con la reducción de volumen cambia: en lugar de un aumento suave, característico del comportamiento del gas, se produce un aumento más rápido, característico del líquido. Cuando llegamos a valores muy reducidos del volumen observamos ya el aumento brusco de la presión, típico del líquido.

Al representar la curva P-V en la Figura 33, vemos que existe un punto de inflexión en la misma, con pendiente horizontal, sin que se haya apreciado en ningún momento la coexistencia simultánea de líquido y gas. Más bien se ha producido una transición continua de la fase gas a la fase líquida con un aumento gradual de la densidad.

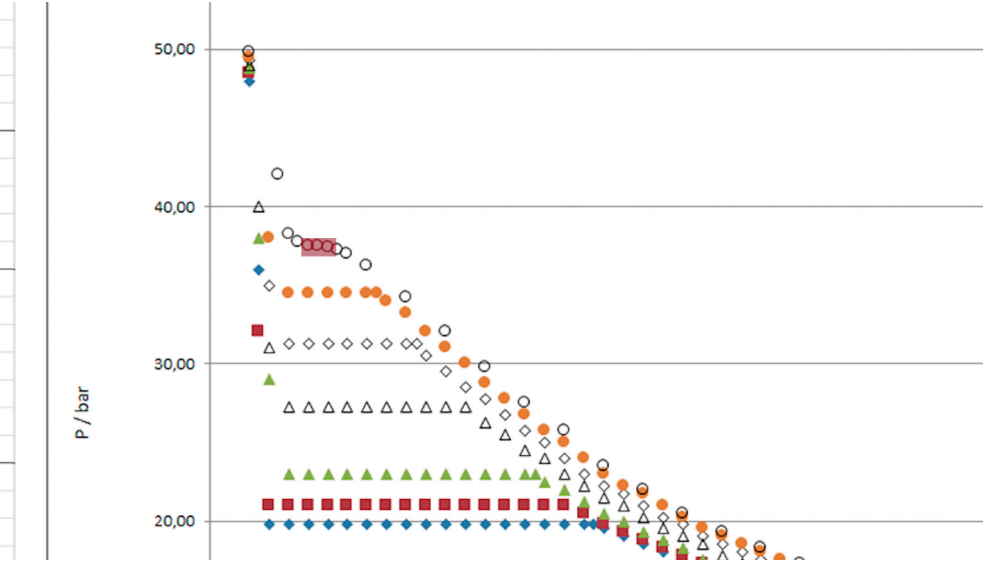


Figura 33. Tangente horizontal en la isoterma de 45,5°C.

Ahora vamos a realizar otra medida isoterma a 48°C, que se muestra en la Figura 34.



Figura 34. Isotherma de 48°C.

Se repite la experiencia con el mismo procedimiento anterior. En ningún momento se aprecia la coexistencia del gas con el condensado líquido, sino una transición gradual del estado gas, poco denso, al estado líquido, más denso, con el correspondiente comportamiento de la presión. En esta isoterma ya no se aprecia ningún punto de pendiente horizontal.

Por tanto, parece que el punto de pendiente horizontal de la isoterma de 45,5°C es el punto límite de lo que, a temperaturas inferiores, era un segmento de transición desde el vapor saturado hasta el líquido saturado, a temperatura y presión constante.

Podríamos decir que este punto superior de la zona de líquido-vapor es a la vez vapor saturado y líquido saturado. Esta singularidad del estado del fluido se denomina punto crítico de la sustancia y se representa en la Figura 35. En el caso del hexafluoruro de azufre se produce a 37,5 bar y 45,5°C.

V (cm3)	T (°C)							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
p (bar)								
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50	14,75	
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,25	16,50
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,25	
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25	18,50
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25	
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50	21,00
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00	
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50	24,00
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	23,00	22,00	23,00	24,00	25,00		
1,7	19,75	21,00		22,50	24,00	25,00	25,75	
1,65			23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50	28,00
1,5	19,75	22,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75	
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00	32,50
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05					31,25			
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25	35,25
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25	37,50
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00	38,50
0,65							37,25	38,75
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40	39,25
0,55							37,50	39,50
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50	40,00
0,45							37,75	40,25
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25	41,50
0,35							42,00	46,00
0,30	19,75	21,00		29,00	31,00	35,00	38,00	
0,25	36,00	32,00		38,00	40,00			
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80	50,00

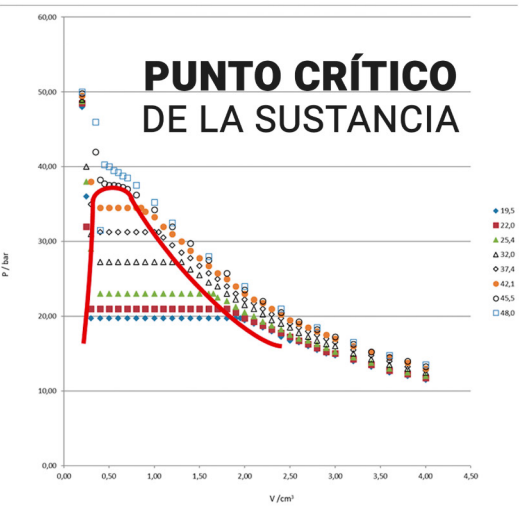


Figura 35. Punto crítico.

El punto crítico es un punto fijo de la sustancia: tantas veces como se repita el experimento, en cualquier dirección de variación de la presión, volumen y temperatura, se produce siempre en los mismos valores de presión, temperatura y densidad. La Figura 36 representa el resumen de todo el experimento, delimitando todas las zonas de comportamiento del fluido en su transición de líquido a vapor.

Ecuación de Estado Térmica

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

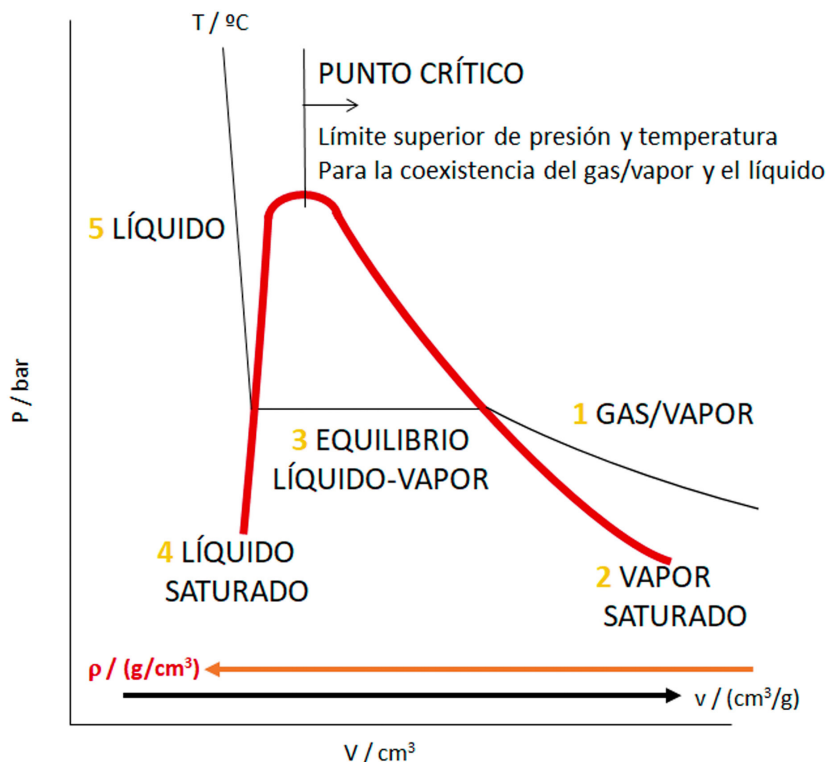


Figura 36. Representación de las zonas de comportamiento del fluido en su transición de líquido a vapor.

Este punto crítico supone el límite superior de presión y temperatura en los que se puede producir la coexistencia del gas y el líquido de la sustancia. Por encima de los valores de presión y temperatura del punto crítico la transición de gas a líquido, o viceversa, se produce con una variación gradual de la densidad del fluido, sin observarse la coexistencia de fase gas y fase líquida, con la discontinuidad de densidad entre ambas fases que eso supone.

English edition



1. Introduction. Thermal Equation of State of Fluids by Experimentation.

Fluids are frequently used in many production processes in the industry. These fluids, namely liquids, gases, or mixtures of both, are stored in tanks, and transported in industry installations. The volume that each kilo of fluid occupies in these installations may vary as pressure and temperature do (Figure 1). Finding this interdependence amongst pressure, volume and temperature is crucial in order to scale up tanks and pipes. The knowledge of the mathematical relation that physically demonstrates the interdependence between these three properties is essential in engineering.

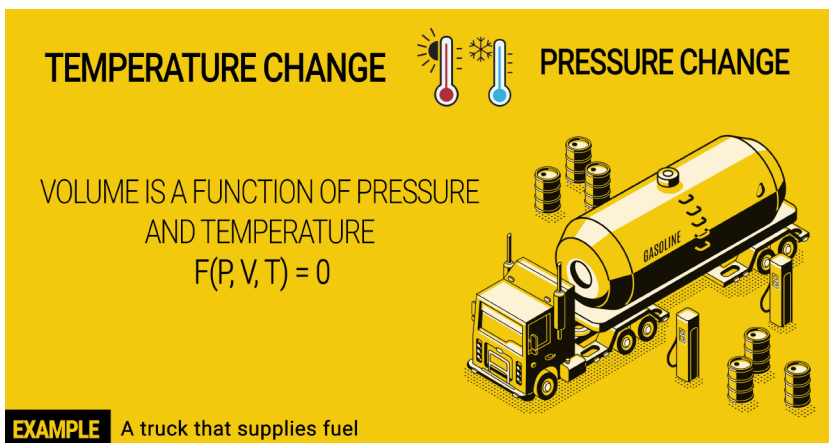


Figure 1. Interdependence amongst the pressure, volume and temperature properties in fluids.

In this book we will see in an experimental way the interdependence that relates pressure, volume, and temperature in fluids. A practical case will serve as guiding thread.

We will show in this book:

- (1) The mutual dependence in the state variables, PVT, for the fluid contained in a variable volume when pressure and temperature are modified.
- (2) The distinction of the fluid properties in the different operating regions.
- (3) The obtention of the vaporization curve (P-T), as well as the (P-V) diagram for a fluid.

2. Description of the Apparatus.

We will start describing the experimental device in Figure 2.

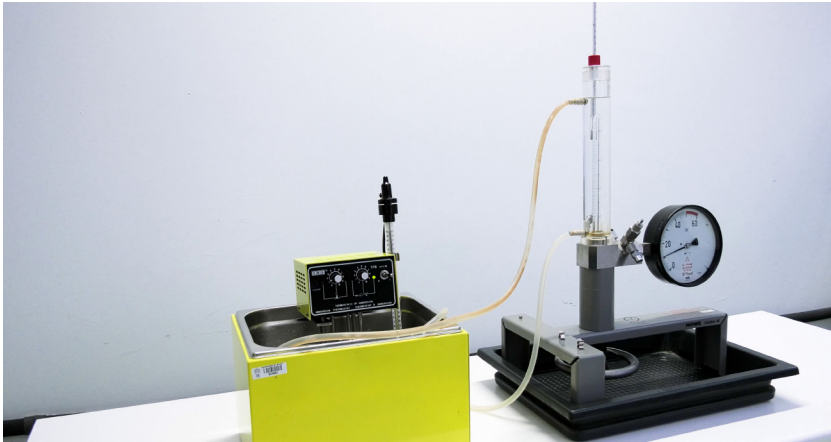


Figure 2. Overview of the experimental device.

The experimental laboratory device is composed by a graduated tube that contains the translucent fluid with which the experiment will be conducted, as shown in Figure 3. The volume of the gas contained in the tube can be controlled by moving upwards the mercury column operating on a rotating wheel. Thus, the volume can be measured in the graduated column. The maximum volume value reaches 4 cubic centimetres.

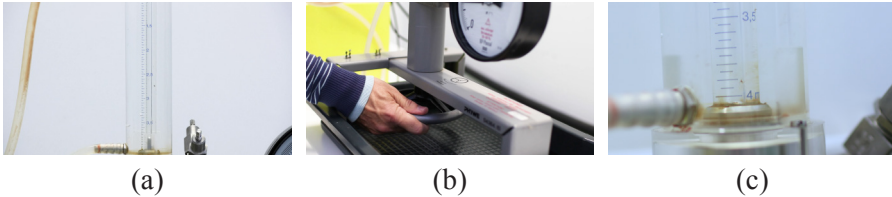


Figure 3. (a) Overview of the experimental tube; (b) Rotating wheel; (c) Maximum volume 4 cm³.

The pressure of the fluid is measured by means of a manometer located in the bracket of the device, as shown in Figure 4. The spin of the wheel modifies the volume, and the pressure is therefore changed. The manometer is capable of measuring pressures up to 60 · 10⁵ Pascal, that is to say, 60 bar. Due to safety reasons, we won't exceed 50 bar.



Figure 4. (a) Manometer and rotating wheel; (b) Maximum pressure 50 bar.

The temperature of the fluid is measured indirectly. The tube that contains the fluid is surrounded by another concentric tube. The annular space is filled with water coming from a thermostatic bath, presented in Figure 5. When steady equilibrium between the studied fluid and the water is reached, both temperatures of the fluids are the same. Then, it is only necessary to measure the temperature in the water. With this apparatus we will measure temperatures in the range (20°C - 50°C).



Figure 5. (a) Water concentric tube surrounding the measuring tube; (b) Thermostatic bath.

It is important to maintain pressure, volume and temperature values stable in time, while measurements are taken for the correct performance of the practice (Figure 6). This state in which properties remain stable in time is the so-called steady state.

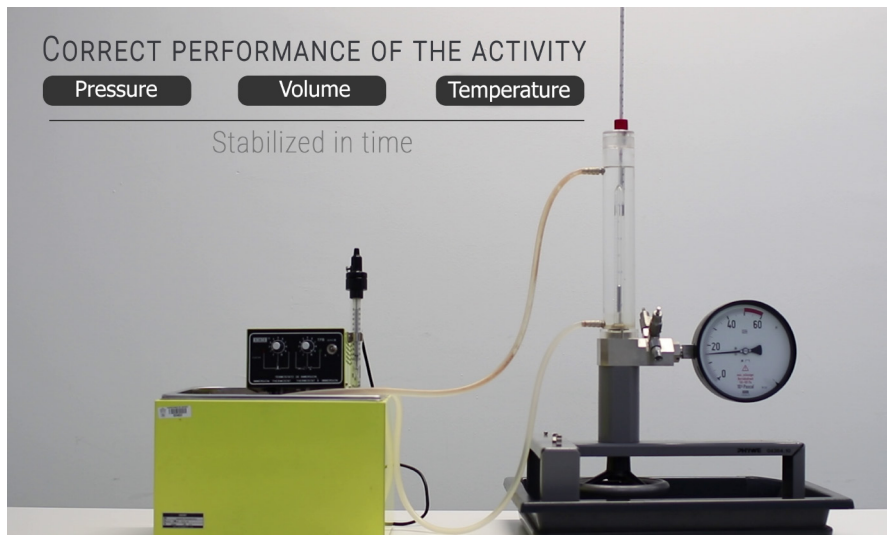


Figure 6. Conditions of the experimental measures.

The fluid that fills the measurement tube is sulphur hexafluoride. It is an inorganic compound with formula SF_6 . Figure 7 outlines some features of this gas. When in gas state it shows a high dielectric resistance (good insulating). Due to this, this fluid is commonly used as insulation in electric distribution systems, especially in high voltage.

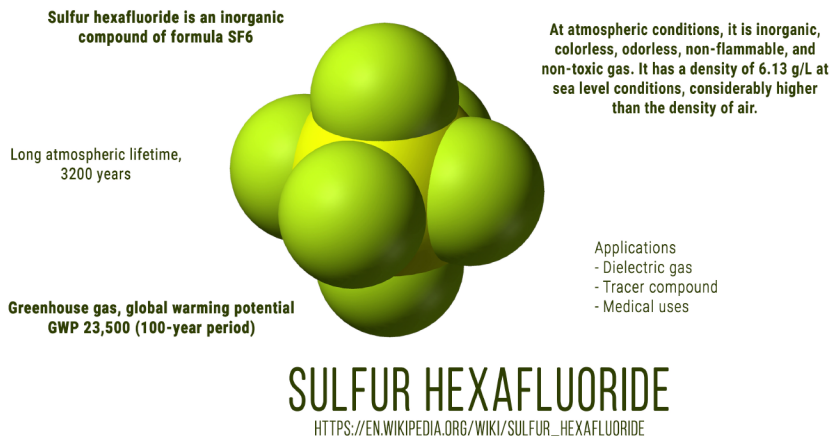


Figure 7. Characteristics of sulphur hexafluoride.

Sulphur hexafluoride is also used in some industry steel processes, as well as in eye surgery. It is considered as a greenhouse gas, listed with a GWP of 23,500. Because of its large density, sulphur hexafluoride doesn't rise to the upper layers of the atmosphere. Nevertheless, due to its long atmospheric lifetime (3,200 years), its contribution to global greenhouse effect is high.

3. Preliminary Measurements. Thermal Equation of State.

The first thing we will do is to check if there exists any interrelation between the three properties (pressure, volume, and temperature). For this purpose, we will handle all the control elements of the apparatus - the thermostatic bath and the rotating wheel - as shown in Figure 8. We will see what happens with the property values.

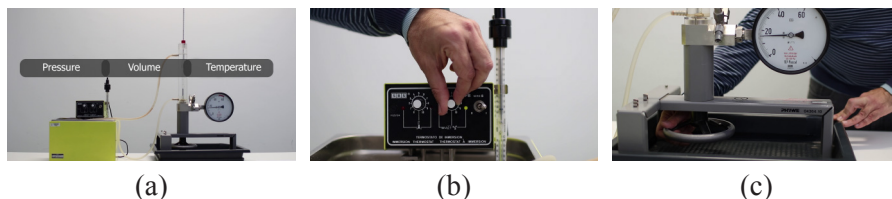


Figure 8. (a) Interdependent properties; (b) Handle of the temperature control of the thermostatic bath; (c) Handle of the volume rotating wheel.

First of all, we fix set a constant temperature in the water of the thermostatic bath and wait some minutes. Now we have 19.5°C remaining constant in time, that is, steady state.

Now we turn the wheel to reach a certain volume, for example, 3 cubic centimetres. We can observe that the manometer shows a value of 14.75 bar of pressure, as presented in Figure 9. This value corresponds to the behaviour of the fluid when we have chosen given values of temperature and pressure.

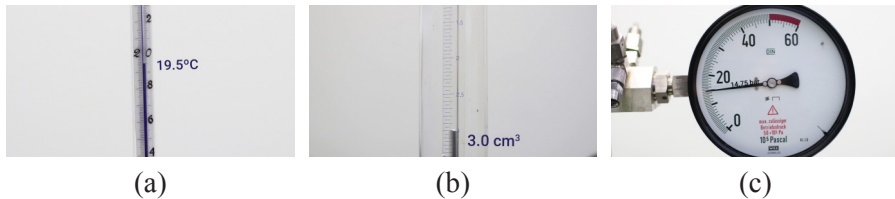


Figure 9. Experiment conditions: (a) Temperature 19.5°C; (b) Volume 3 cm³; (c) Pressure obtained 14.75 bar.

Maintaining the temperature value constant, we turn the wheel to establish a new volume value, for example, 2.9 cubic centimetres. Looking at the manometer, we can see, as shown in Figure 10, that pressure has increased to 15.0 bar due to the fluid behaviour.

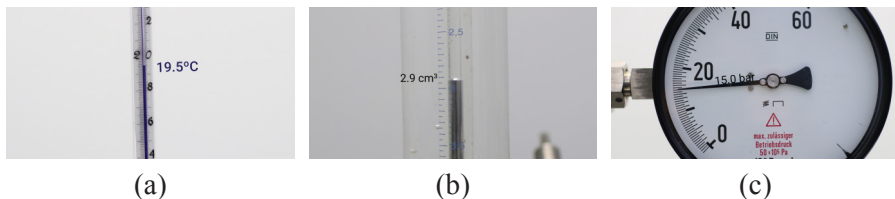


Figure 10. Experiment conditions: (a) Temperature 19.5°C; (b) Volume 2.9 cm³; (c) Pressure obtained 15.0 bar.

Figure 11 shows that whether the temperature value is modified to 22°C, and the same value of 3 cubic centimetres is selected, just like in the previous experience, a new pressure value is reached, 15.0 bar, different than the one of the first experience.

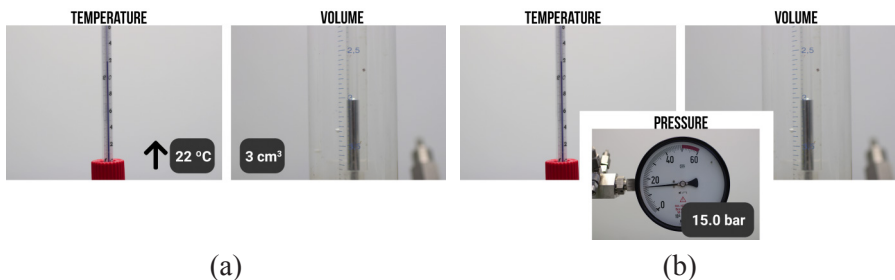


Figure 11. Experiment conditions: (a) Temperature 22°C; (b) Volume 3 cm³; (c) Pressure obtained 15.0 bar.

Thus, experimental evidence indicates that the resulting value of pressure in the fluid depends on the previously fixed values of temperature and volume. It can be said that, from the three controllable and measurable properties in the apparatus, only two can be fixed in an independent way. This suggests a mathematical dependence that can be expressed as follows: pressure depends on temperature and volume values.

In physical terms, we can say that, as a pure substance, the fluid only has two degrees of freedom in its properties. If the explicit variable pressure is moved to the second term of the equation, we will obtain as a result that there exists a function in the fluid relating the three properties in the shape of a homogeneous equation. This equation, that describes the thermal behaviour of the fluid is known as the Thermal Equation of State.

If we had fixed temperature and pressure instead of temperature and volume, we could observe the resulting evolution in volume. In the same manner, if we had chosen pressure and volume as independent properties, we could observe the evolution of temperature.

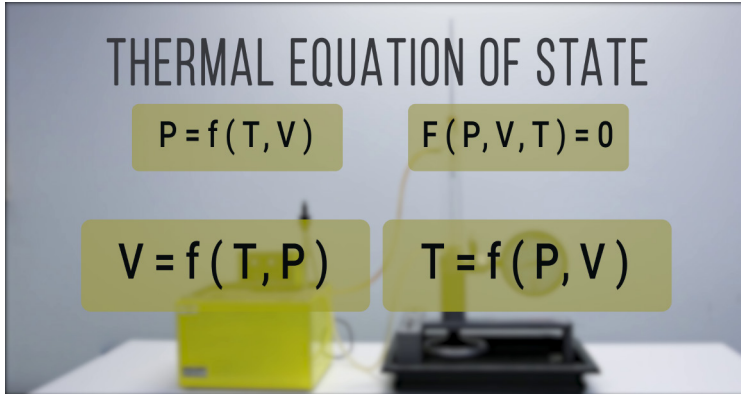


Figure 12. Alternate mathematical expressions of the Thermal equation of State.

In any case, Figure 12 represents the different mathematical relations of the same physical dependence that can be obtained.

4. Pressure-Volume-Temperature Diagram. Initial Measurements at Constant Temperature (I).

Now, we are to obtain a table and a graphical representation of a set of PVT values set of sulphur hexafluoride in the range of the properties in which our device is able to work.

As presented in Figure 13, we know that, from the three properties: pressure, volume, and temperature, only two of them are independent in order to be used as control properties. We choose two of them to control our experiment: temperature and volume.

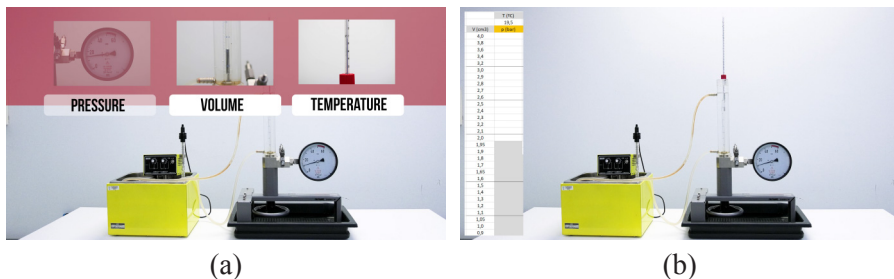
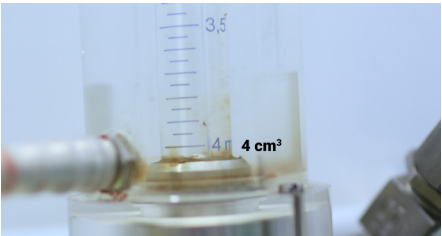


Figure 13. (a) Interdependence of the three properties; (b) Experiment planning.

We start the experiment by fixing a temperature value at 19.5°C. The volume is fixed to be of 4 cubic centimetres, and then we note the resulting value of pressure, 11.50 bar. All the obtained data will be gathered in a table, and represented in a flat diagram, being volume the property of the x axis, and pressure the property of the y axis, following Figure 14. Maintaining a constant temperature value of 19.5°C, we are to reduce the volume in fixed intervals of 0.1 cubic centimetres, writing down the corresponding value of pressure in bar.



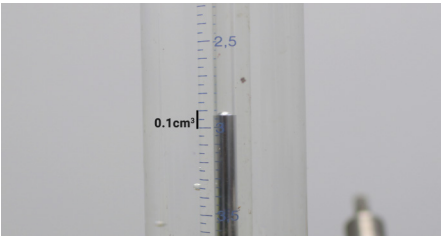
(a)



(b)

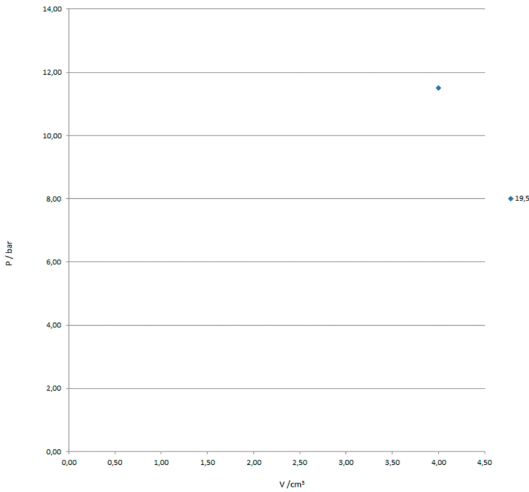


(c)



(d)

T (°C)	
19,5	
V (cm³)	p (bar)
4,0	11,50
3,8	
3,6	
3,4	
3,2	
3,0	
2,9	
2,8	
2,7	
2,6	
2,5	
2,4	
2,3	
2,2	
2,1	
2,0	
1,95	
1,9	
1,8	
1,7	
1,65	
1,6	
1,5	
1,4	
1,3	
1,2	
1,1	
1,05	
1,0	
0,9	
0,85	
0,8	
0,7	
0,65	
0,60	
0,55	
0,50	
0,45	



(e)

Figure 14. First experimental measurement: (a) Temperature 19.5°C; (b) Volume 4 cm³; (c) Pressure 11.5 bar; (d) Next volume reduction in 0.1 cm³; (e) Representation of P-V diagram.

When reducing volume at regular intervals, a progressive increase in pressure is observed. That is coherent with everyday experiences, such is the case of air: when reducing its volume at constant temperature, its pressure increases, and when increasing pressure at constant temperature, its volume decreases.

This behaviour is repeated in a similar way until, at a given time, a new reduction in volume at constant temperature doesn't lead to the corresponding pressure increase. What has happened in the perceptible behaviour of the fluid?

Take a look at the fluid.

Prior this moment, a single homogeneous and transparent phase of the fluid was observed. But now, there is a thin layer covering the surface of the mercury plunger, showing the existence of a separation interphase between the lower and upper phases. Figure 15 depicts this situation.

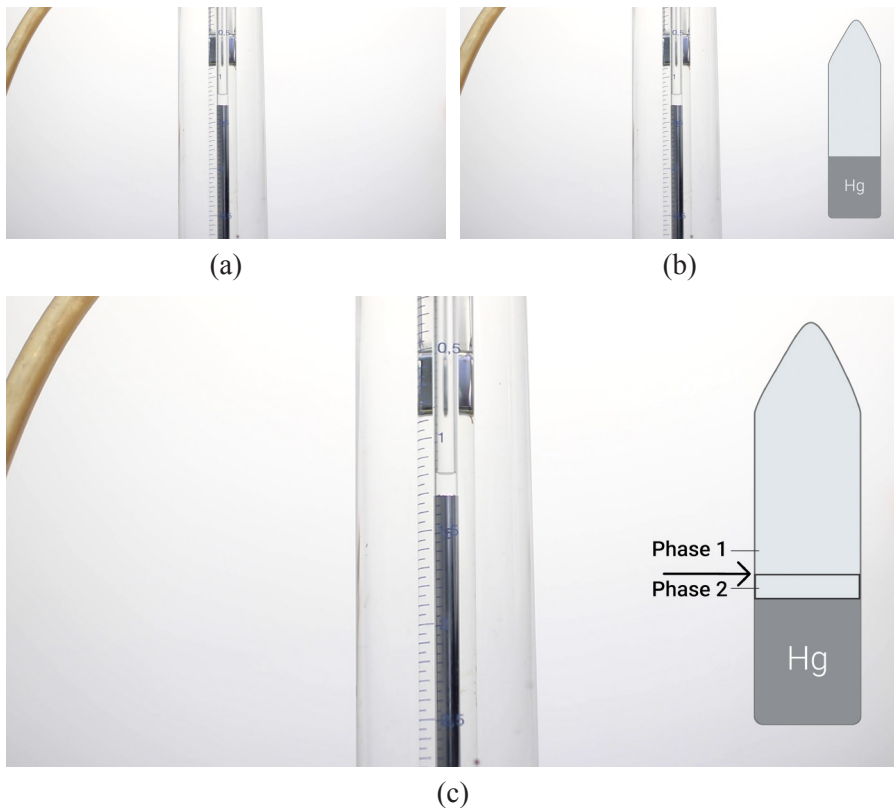


Figure15. (a) Appearance of two phases in the fluid; (b) Single-phase scheme; (c) Two-phase scheme.

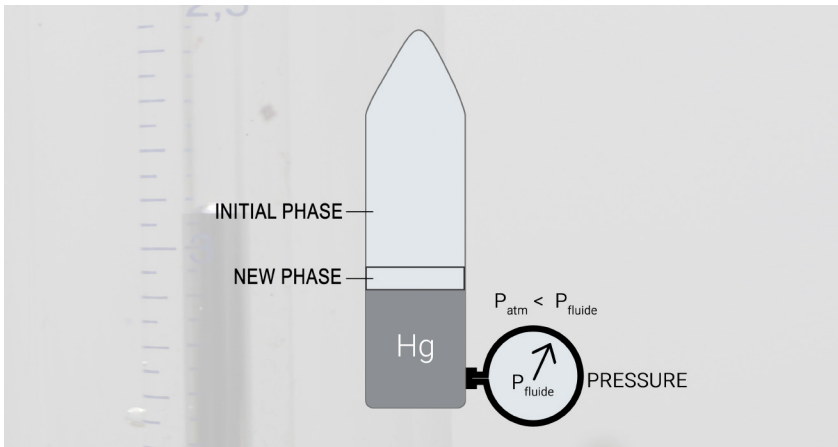
This observation evokes a question: what has happened?

First appreciation (Figure 16a): Pressure in the manometer is higher than the atmospheric pressure of the water surrounding the tube, and this pressure remains

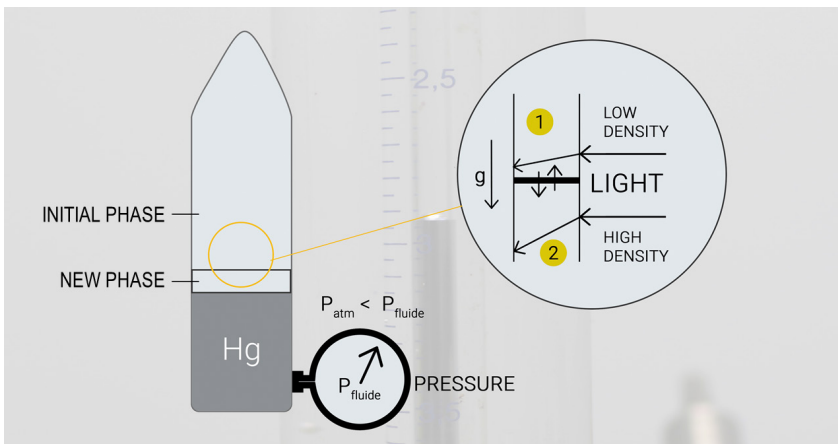
steady in time. This means that the tube containing the fluid remains leak-tight, preventing any fluid to enter or exit the system. Thus, the system is closed.

Second appreciation (Figure 16b): The only thing that could have happened is that transformation in the state of the fluid has taken place. The fluid has split in two different phases, which can be differentiated due to the different refraction that light suffers when crossing the sample.

We know that light refracts in a different way in substances with different densities. This suggests that both two phases may have different density values. On the other hand, gravitational pull orders materials in a way that most dense fluids are located at the bottom, whereas the low dense ones remain at the top. Moreover, there exists an intimate contact between both phases, what allows molecules to pass from one phase to the other.



(a)



(b)

Figure 16. (a) Tightness of the measurement tube; (b) Interaction effects of the two phases.

Thus, we can formulate the following hypothesis, as presented in Figure 17: (1) initially, the fluid was in gas state; (2) when reaching a determined value of pressure and temperature, a small additional reduction in volume doesn't produce any more reduction in pressure, but a molecular aggregation from gas phase to liquid phase. Pressure and temperature remain constant, with a reduction in the value of volume.

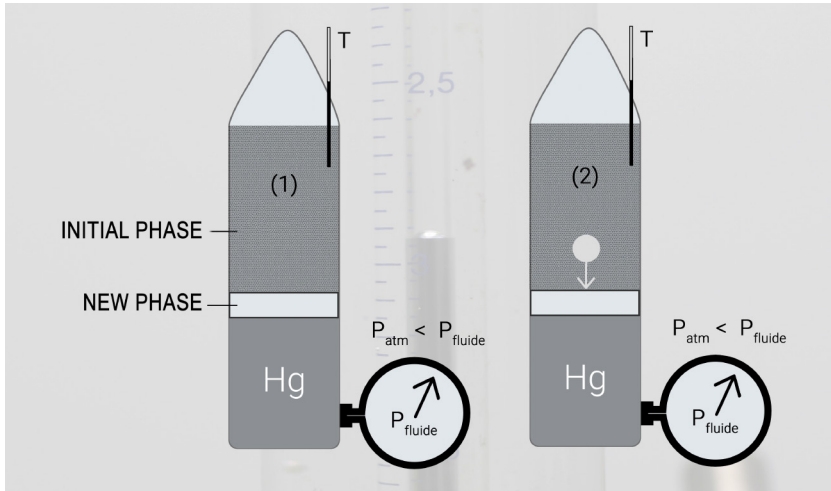


Figure 17. Vapour condensation process.

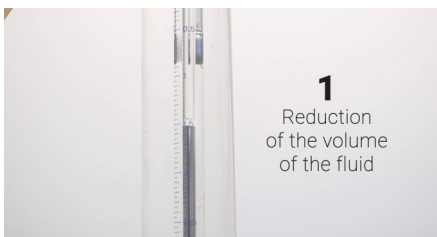
5. Pressure-Volume-Temperature Diagram. Initial Measurements at Constant Temperature (II).

We will contrast the exposed hypothesis with the following experimental measurements.

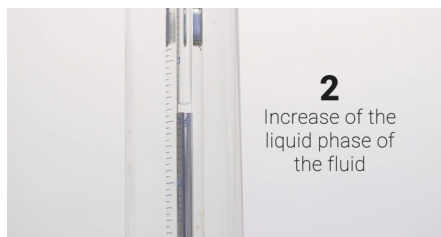
We continue with the volume reduction at constant intervals of 0.1 cubic centimetres.

In Figure 18 we notice that:

- (1) the total volume of the fluid is reduced.
- (2) an increase in the quantity of fluid in liquid phase, in relation with the total volume, is observed, whereas the gas fraction is reduced.
- (3) pressure remains constant during the phase change, as well as the temperature.



(a)



(b)

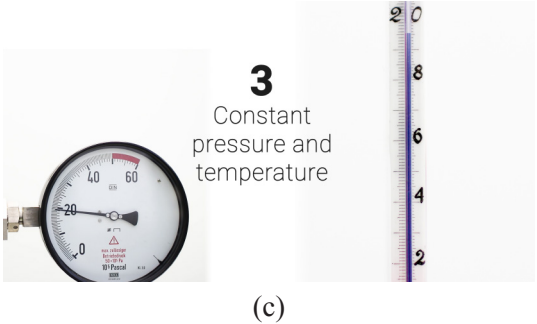


Figure 18. The three stages of initial evolution of fluid behaviour.

At a certain moment, the liquid fraction fills almost the whole available volume, while the gas fraction is small, as presented in Figures 19a and 19b.

What will happen if we continue reducing the volume?

When reducing the total volume, Figure 19c shows that the condensation of the last gas bubble takes place. Then, the liquid occupies all the volume.

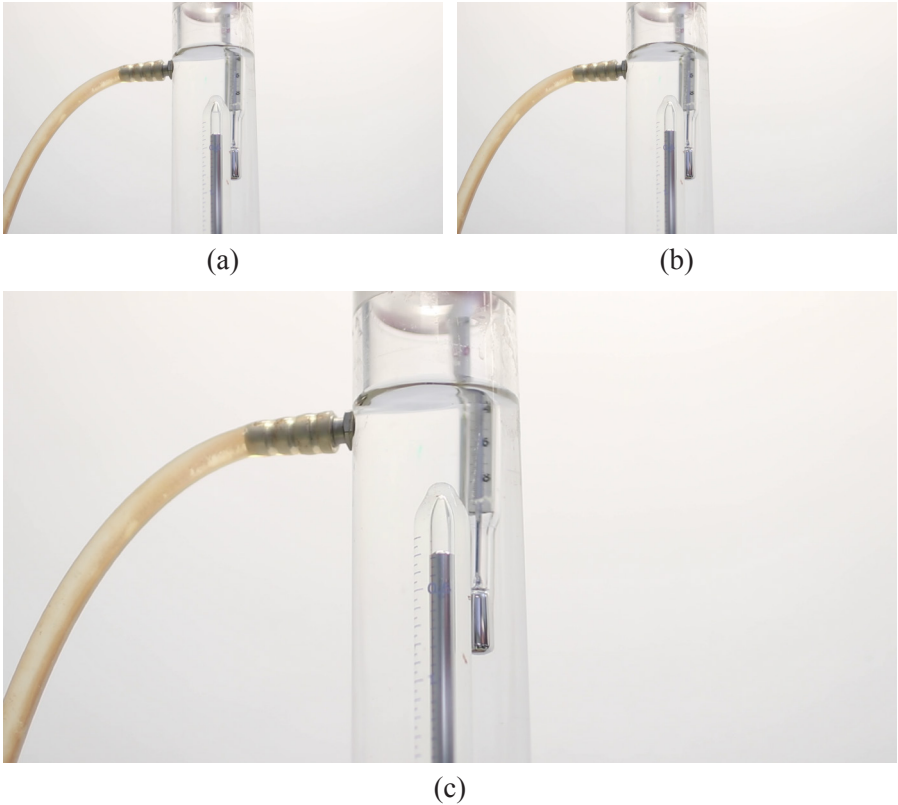


Figure 19. Evolution of the liquid-vapour interphase.

What will happen if we try to reduce the volume even more?

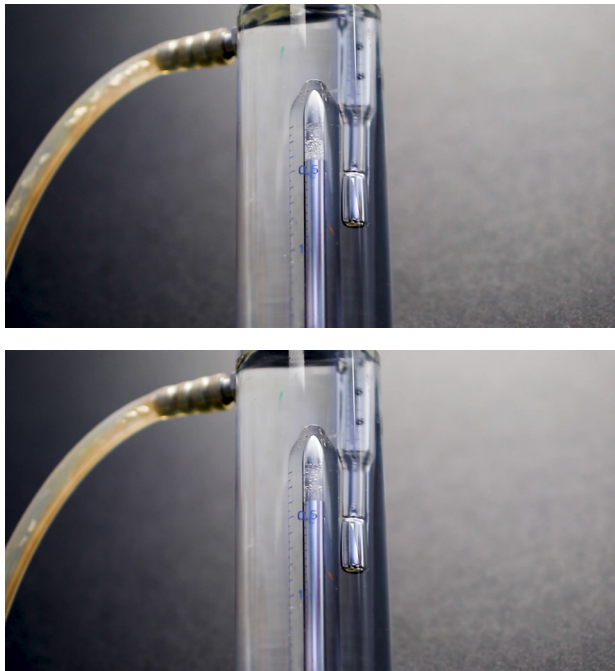
A further attempt in the volume reduction needs more effort in order to turn the wheel. We observe that the volume is barely reduced, while pressure roughly increases. As represented in Figure 20, it can be seen that the liquid bears high pressure values, without a perceptible change in volume. In fact, the safety limit in pressure is easily achieved.



Figure 20. Attempt to reduce the volume of the liquid: (a) The volume almost does not vary; (b) Pressure increases sharply.

What will happen if volume is suddenly increased?

The sequence of pictures of Figure 21 presents what happens when expanding rapidly the volume of the liquid. When doing so, we can see an abrupt formation of gas bubbles in the heart of the liquid. We are observing the boiling or vaporization of the liquid at constant pressure and temperature.



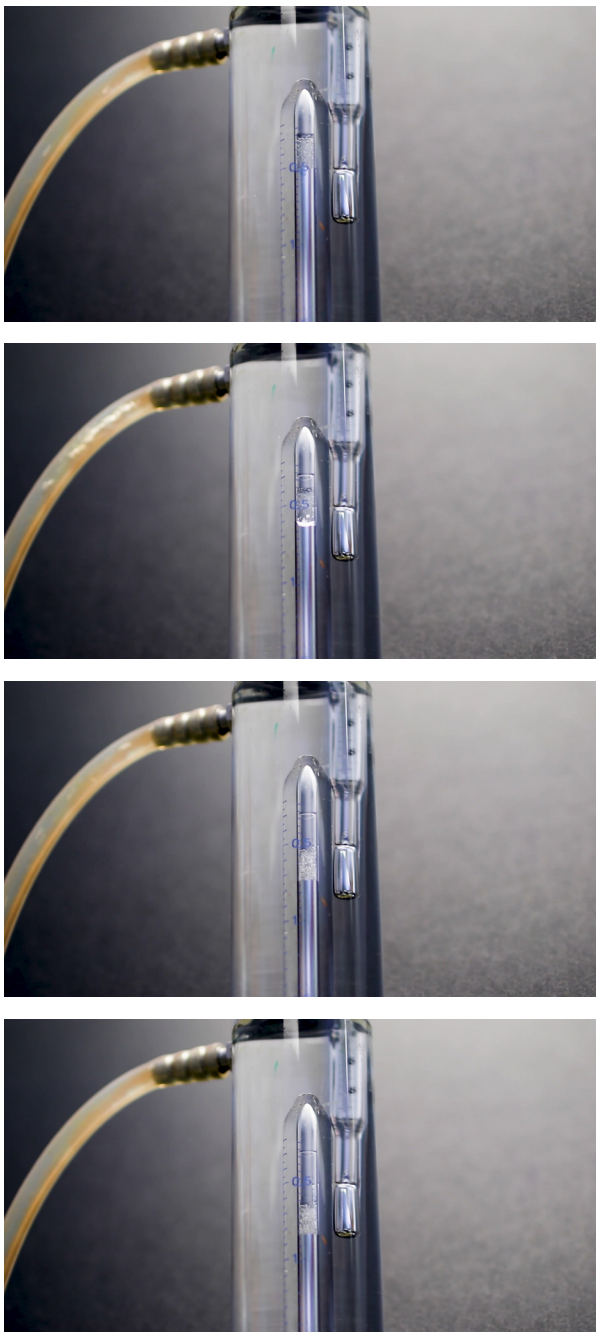


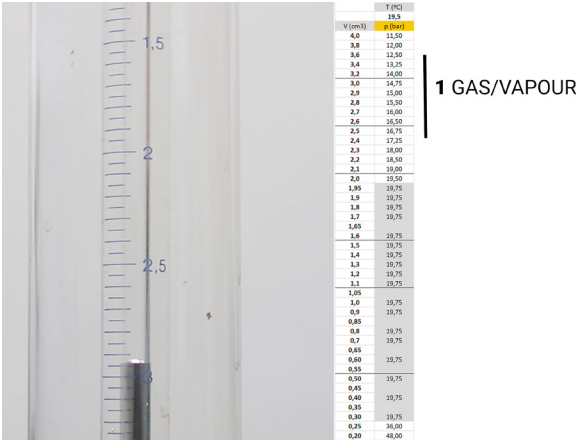
Figure 21. increase of volume of the liquid: boiling at constant pressure and temperature.

6. Description of the First Set of Pressure-Volume-Temperature Data.

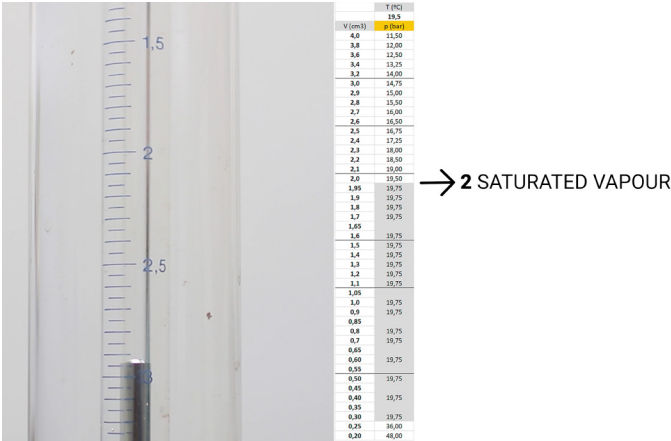
Now we have a complete set of constant temperature measurements available.

Figure 22 represents the table of results with three kind of behaviours, following the stated hypothesis:

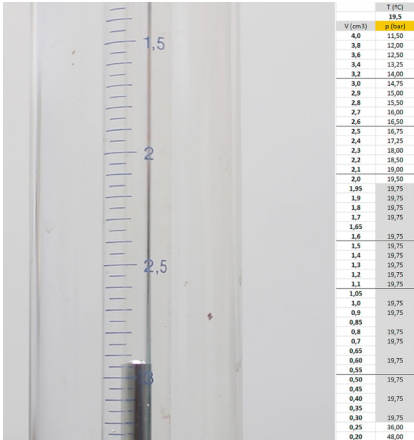
- (1) Initially, the fluid is supposed to be a gas. Volume reductions generate a slow increase in pressure, at almost regular intervals.
- (2) In a certain moment, what we supposed to be the first condensed liquid drop appears in the heart of the gas. At constant temperature, the total volume is reduced, remaining the pressure constant.
- (3) By continuing in the reduction of the total volume, more and more amount of condensed liquid appears, as the quantity of gas keeps on being reduced. During this process, pressure remains constant.
- (4) In a certain moment, the last gas bubble disappears, in order to lead out to a single phase of liquid.
- (5) From now on, when we try to reduce the volume, a rough, quick increase in pressure is observed.



(a)

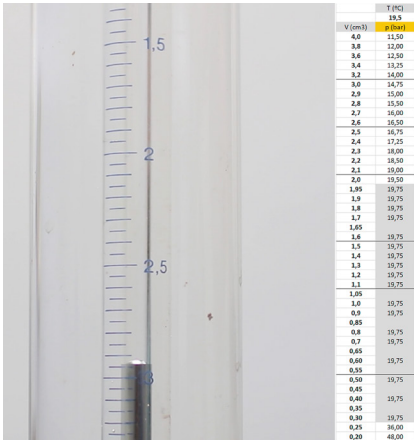


(b)



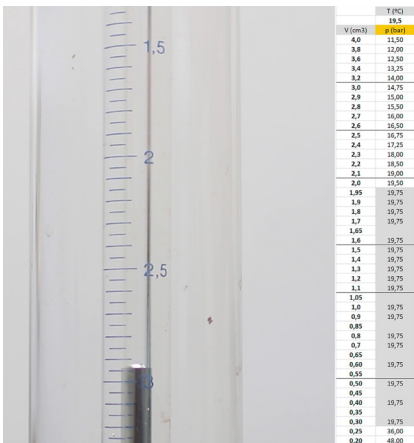
3 VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM

(c)



→ 4 SATURATED LIQUID

(d)



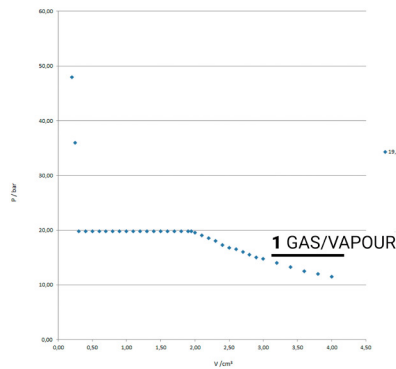
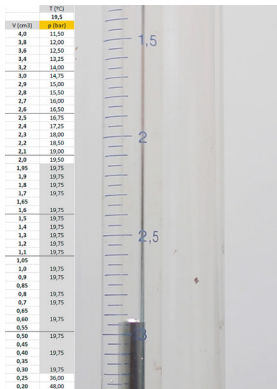
5 LIQUID

(e)

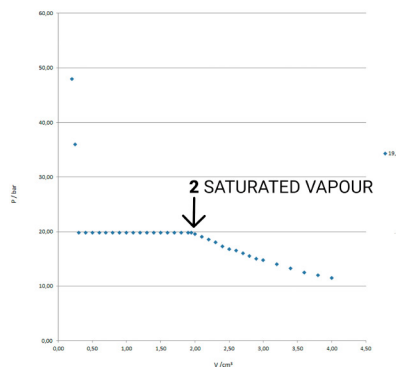
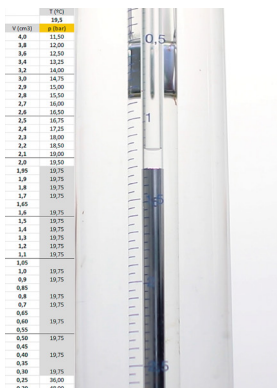
Figure 22. Fluid states: (a) Gas/vapour; (b) Saturated vapour; (c) Vapour-liquid equilibrium; (d) Saturated liquid; (e) Liquid.

If we depict graphically this information in Figure 23, we can observe different events and areas of the graph:

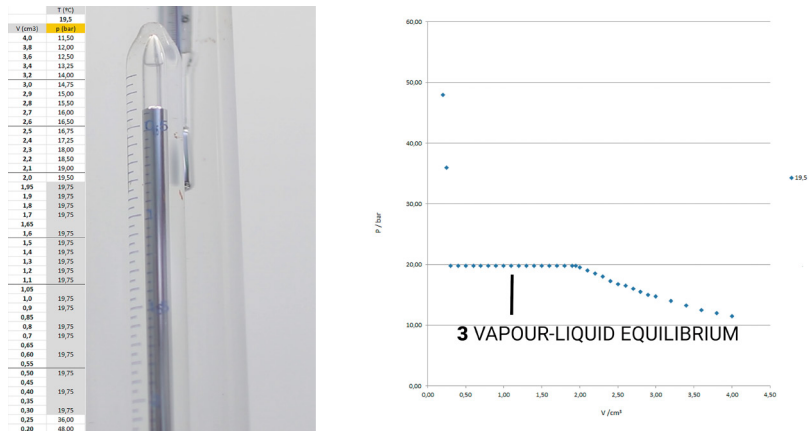
- (1) The gas region, in which the fluid suffers a smooth increase in pressure as the volume is reduced, at constant temperature. This region is called the superheated vapor region.
- (2) The appearance of the first drop of condensed liquid. We can state that the gas, at this pressure and temperature, has saturated its capacity of maintaining all its molecules in gas state, grouping then some molecules in the first liquid drop. We denote this state as saturated vapor or saturated gas state.
- (3) A region in which the total volume is reduced, whereas pressure remains constant, and both liquid and gas phases coexist. The gradual reduction in volume causes an increase in the proportion of the liquid with respect to that of the gas. We can denominate this equilibrium region as liquid-gas region.
- (4) The disappearance of the last gas bubble, resulting in a unique liquid phase. In this border state we can affirm that the liquid, at this pressure and temperature, has saturated its capacity of maintaining all its molecules in liquid state, grouping then some of them in the first gas bubble. We call this state as saturated liquid.
- (5) The liquid region, in which the fluid experiments an abrupt increase in pressure as volume is reduced at constant temperature. We denote this region the compressed liquid or subcooled liquid region.



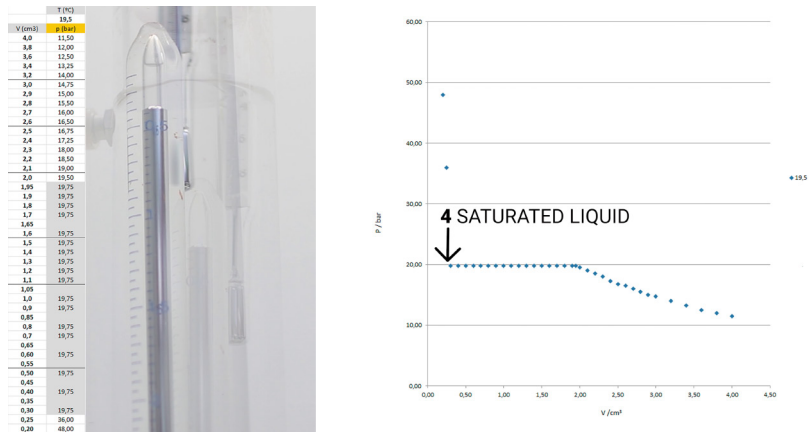
(a)



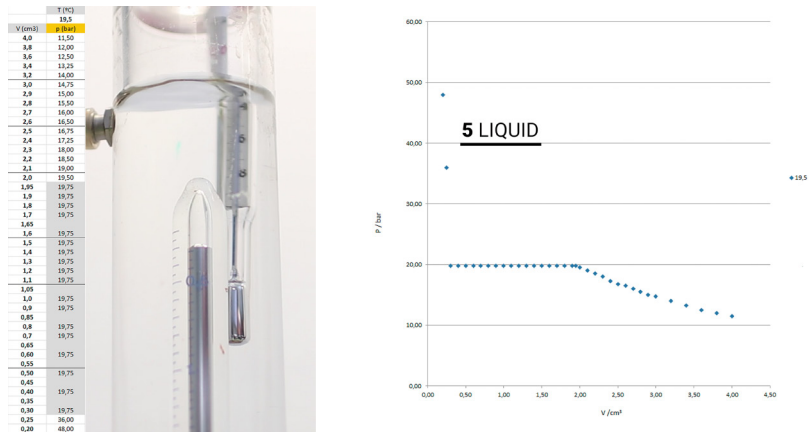
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 23. P-V diagram of fluid states: (a) Gas/vapour; (b) Saturated vapour; (c) Vapour-liquid equilibrium; (d) Saturated liquid; (e) Liquid.

We don't know the mass of sulphur hexafluoride present in the experiment. What we know, however, is that this mass is always the same because the system is closed. Hence, we can draw in parallel with the volume axis a new axis of volume per unit of mass, that is to say, specific volume, with cubic centimetres per gram units, as illustrated in Figure 24a. Specific volume property is the opposite of the density, expressed in grams per cubic centimetre, following Figure 24b. This axis will increase in the opposite way as the volume axis does.

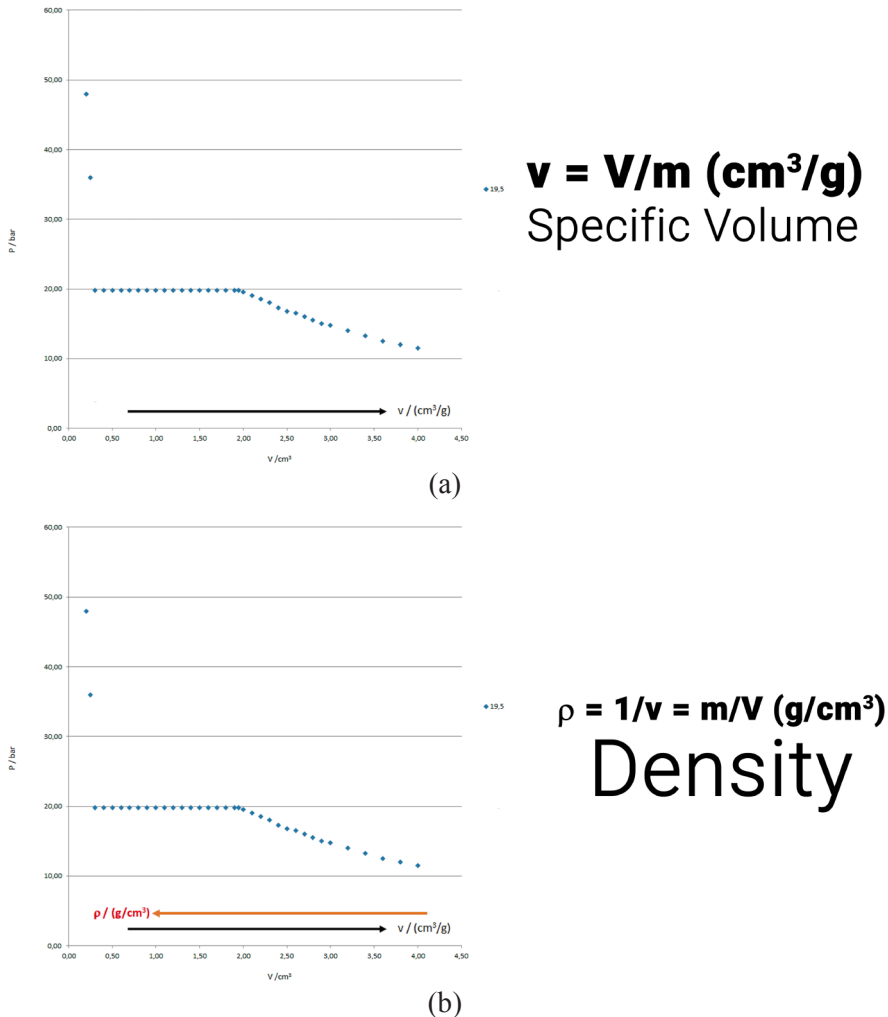
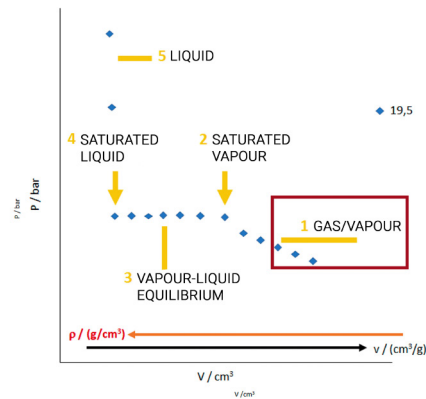
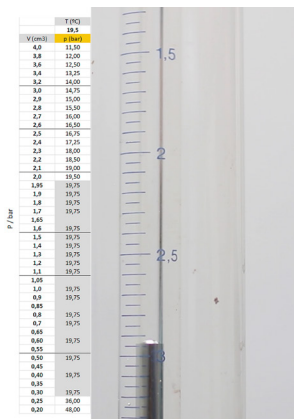


Figure 24. (a) Specific volume definition; (b) Density definition.

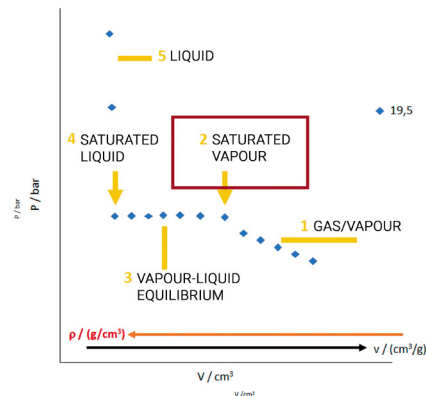
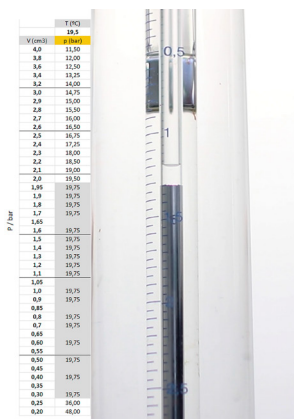
If we depict graphically this information in Figure 25, we can see that:

- (1) The gas region, in which the fluid suffers a smooth increase in pressure as the density is increased, at constant temperature. This region is called the superheated vapor region.

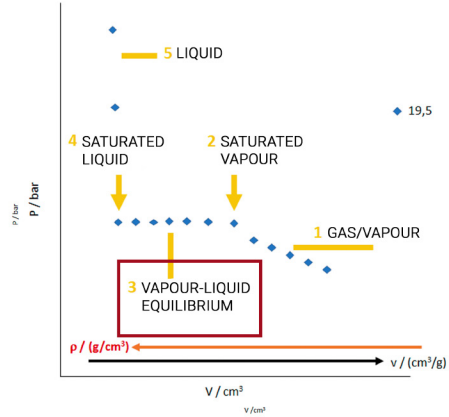
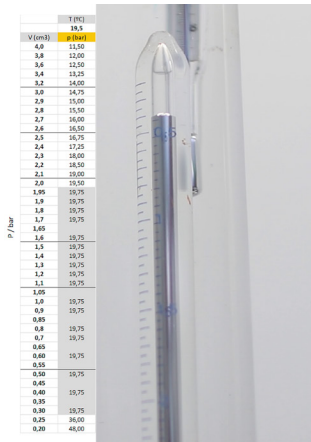
- (2) The appearance of the first drop of condensed liquid. We can state that the gas, at this pressure and temperature, has saturated its capacity of maintaining all its molecules in gas state, grouping then some molecules in the first liquid drop. We denote this state as saturated vapor or saturated gas state, which represents the density of the corresponding saturated vapor.
- (3) A region in which the total density is increased, whereas pressure remains constant, and both liquid and gas phases coexist. The increase in the proportion of liquid with respect to that of the gas is translated into an increase of the total density. We can denominate this equilibrium region as liquid-gas region.
- (4) The disappearance of the last gas bubble, resulting in a unique liquid phase. In this border state we can affirm that the liquid, at this pressure and temperature, has saturated its capacity of maintaining all its molecules in liquid state, grouping then some of them in the first gas bubble. We call this state saturated liquid, which represents the density of the corresponding saturated liquid.
- (5) The liquid region, in which the fluid experiments an abrupt increase in pressure as density is slightly increased at constant temperature. We denote this region the compressed liquid or subcooled liquid region.



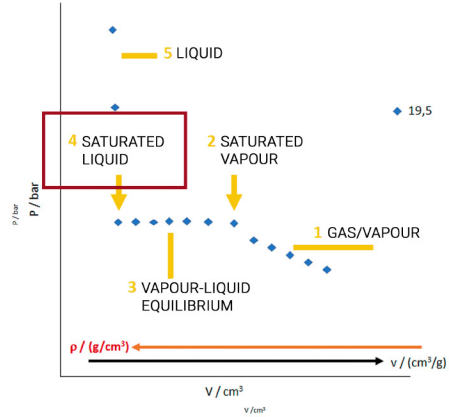
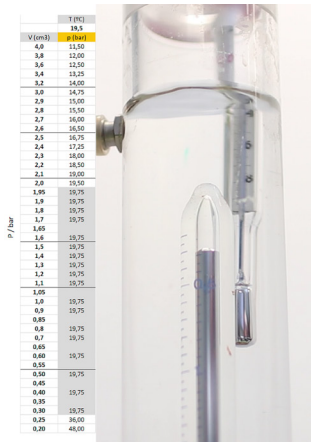
(a)



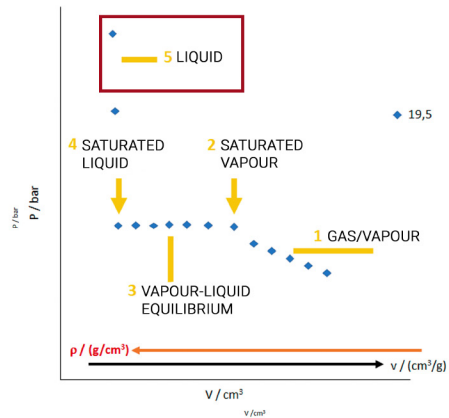
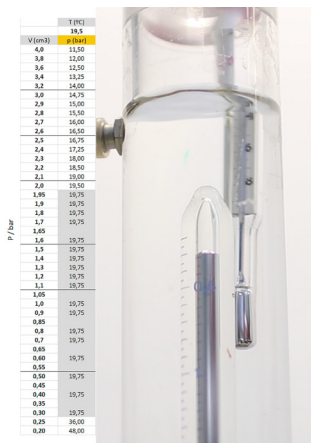
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 25. P-V diagram of fluid states. Expression in density axis: (a) Gas/vapour; (b) Saturated vapour; (c) Vapour-liquid equilibrium; (d) Saturated liquid; (e) liquid.

7. Full Set of Pressure-Volume-Temperature Data.

What will happen if we repeat the measurements at a higher temperature?

For a different temperature and a given volume, will the same values of pressure be obtained? Or will these values be different? Will the states of saturated liquid and vapor take place in the same values of pressure and temperature?

We repeat the experience now maintaining a constant temperature of 22°C. We are to reduce the volume once again in the same fixed intervals of 0.1 cubic centimetres, writing down the pressure value in bar.

At first, we observe that, for the same volume or density value, pressure values in the gas are higher than the ones of the precedent experiment, as shown in Figure 26. It seems that the increase in temperature is in correspondence with a behaviour of the gas at higher pressure values. When reducing gradually the volume (increase in density), pressure increases slightly, reproducing the aforementioned behaviour, characteristic of the gas phase. At high temperature, the phenomenon takes place at high pressure.

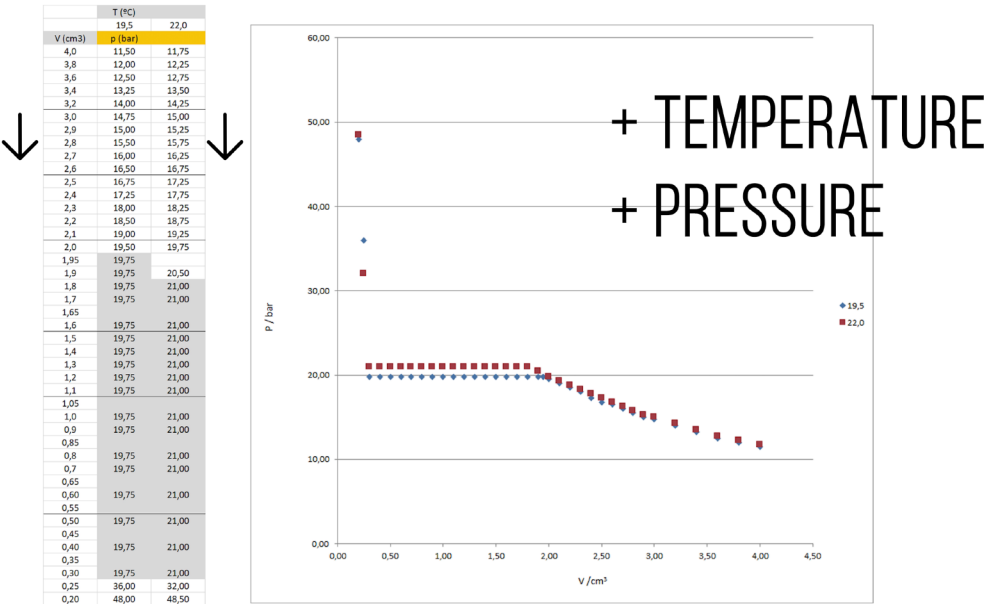


Figure 26. Evolution of fluid volume and pressure at 22°C.

In this new isotherm, will the appearance of the first liquid drop take place at the same pressure and volume conditions?

The fluid demonstrates, in Figure 27, that this is not the case: the state of saturated vapor takes place at higher pressure and lower volume values when temperature is increased.

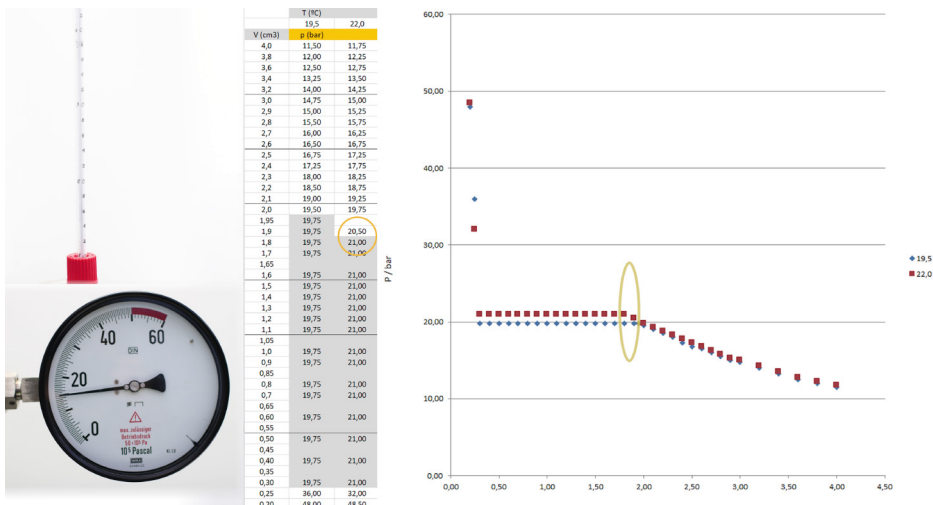


Figure 27. Appearance of the first drop of condensed fluid at 22°C

Once the first drop of condensed liquid is obtained, a further reduction in volume, or increase in density, takes place at constant temperature and pressure, as happened in the first experiment, although the values of these properties are higher.

In this new isotherm, will the disappearance of the last gas bubble happen at the same pressure and volume conditions?

Once again, in Figure 28, the fluid demonstrates that this is not the case: the state of the saturated liquid takes place at higher pressure, and at slightly lower volume or slightly higher density, when temperature is increased.

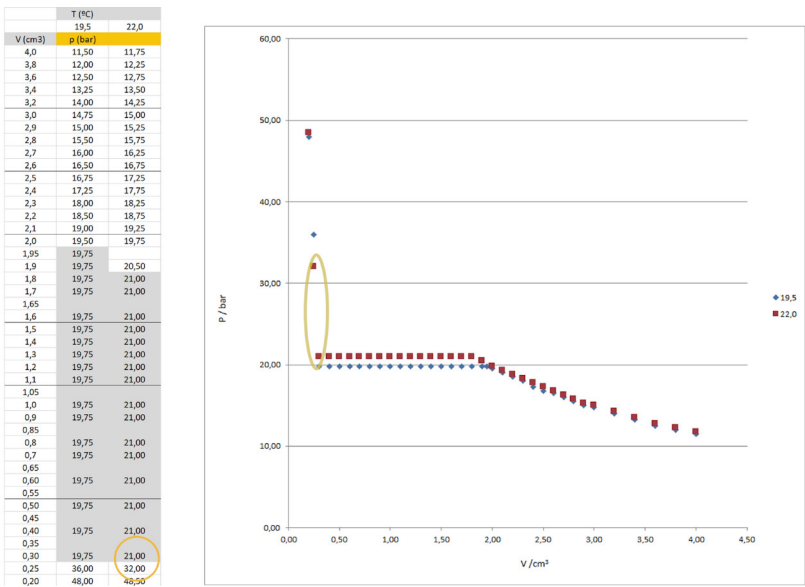


Figure 28. Disappearance of the last gas bubble at 22°C

Lastly, with all the fluid in liquid state, an attempt to reduce the total volume provokes a rough, quick increase in pressure. The behaviour of the fluid has been reproduced but, at higher temperature, resulting pressure values have also increased for the same volume value.

What will happen if we reproduce the experiment at several higher temperatures, 25.4, 32.0, 37.4 and 42.1°C?

The answer is that the behaviour follows the same pattern but, as temperature increases, resulting pressure values also increase for the same value of volume or density, as presented in Figure 29.

		T (°C)							
		19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
V (cm3)	p (Bar)								
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00			
3,8	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50			
3,6	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25			
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00			
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00			
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50			
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00			
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50			
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00			
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50			
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25			
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00			
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75			
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25			
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00			
1,95	19,75								
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00			
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00			
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75			
1,65			23,00						
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75			
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75			
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75			
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00			
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00			
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00			
1,05					31,25				
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25			
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00			
0,85					31,25				
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50			
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50			
0,65					31,25				
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50			
0,55									
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50			
0,45									
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50			
0,35									
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00			
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00					
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50			

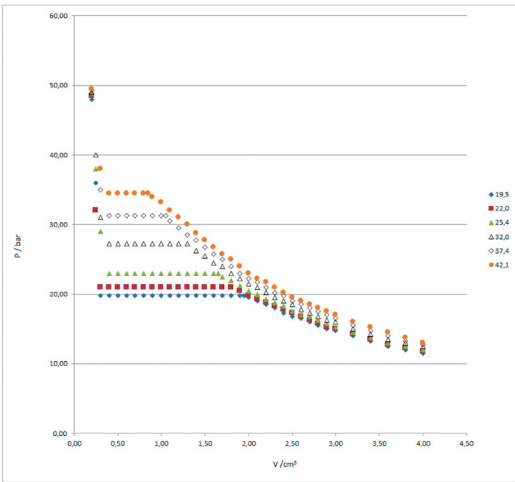


Figure 29. Isotherms at 25,4, 32,0, 37,4 and 42,1°C.

On the right side of the P-V diagram we can see the sequence of saturated vapor states. These states, of different volume, density, pressure, and temperature, have in common to be the states in which the first liquid drop appears in the heart of the gas. By means of an isoline, we can link these representative points, as shown in Figure 30. In the states in which we have taken not a measurement, this curve brings a prediction of its approximated situation.

V (cm ³)	T (°C)							
	19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
g (bar)								
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00		
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75		
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50		
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25		
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00		
3.0	14.75	15.00	15.25	16.00	16.50	17.00		
2.9	15.00	15.25	15.75	16.25	17.00	17.50		
2.8	15.50	15.75	16.25	16.75	17.50	18.00		
2.7	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50		
2.6	16.50	16.75	17.00	17.75	18.50	19.00		
2.5	16.75	17.25	17.50	18.00	18.50	19.00		
2.4	17.25	17.75	18.25	18.00	19.75	20.25		
2.3	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00		
2.2	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75		
2.1	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25		
2.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00		
1.95	19.75							
1.9	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00		
1.8	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
1.7	19.75	21.00	22.50	24.00	25.00	26.75		
1.65	19.75	21.00	23.00	25.50	26.75	28.75		
1.6	19.75	21.00	23.50	26.50	28.75	31.75		
1.5	19.75	21.00	24.00	27.50	30.75	34.50		
1.4	19.75	21.00	24.00	28.25	32.75	38.75		
1.3	19.75	21.00	24.00	29.00	34.50	43.00		
1.2	19.75	21.00	24.00	29.75	36.50	48.00		
1.1	19.75	21.00	24.00	30.75	39.00	54.00		
1.05	19.75	21.00	24.00	31.25	40.75	57.75		
1.0	19.75	21.00	24.00	31.75	42.25	61.75		
0.9	19.75	21.00	24.00	32.25	43.75	66.00		
0.85	19.75	21.00	24.00	32.75	45.25	70.50		
0.8	19.75	21.00	24.00	33.25	46.75	75.25		
0.7	19.75	21.00	24.00	33.75	48.25	80.25		
0.65	19.75	21.00	24.00	34.25	49.75	85.50		
0.60	19.75	21.00	24.00	34.75	51.25	91.00		
0.55	19.75	21.00	24.00	35.25	52.75	96.75		
0.50	19.75	21.00	24.00	35.75	54.25	102.75		
0.45	19.75	21.00	24.00	36.25	55.75	109.00		
0.40	19.75	21.00	24.00	36.75	57.25	115.50		
0.35	19.75	21.00	24.00	37.25	58.75	122.25		
0.30	19.75	21.00	24.00	37.75	60.25	129.25		
0.25	19.75	21.00	24.00	38.25	61.75	136.50		
0.20	19.75	21.00	24.00	38.75	63.25	144.00		
0.15	19.75	21.00	24.00	39.25	64.75	151.75		
0.10	19.75	21.00	24.00	39.75	66.25	159.75		
0.05	19.75	21.00	24.00	40.25	67.75	168.00		
0.00	19.75	21.00	24.00	40.75	69.25	176.50		

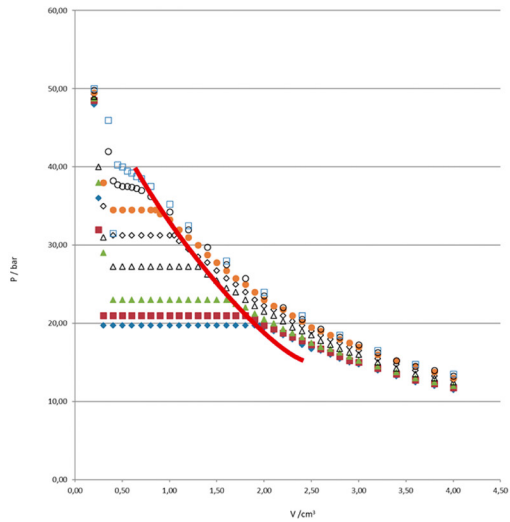


Figure 30. Isoline of the saturated vapour states.

In the same way, on the left side of the diagram, we can observe the different states of the saturated liquid. In these states, of different volume, density, pressure, and temperature, they all have in common to be the states of the fluid in which the first gas bubble appears in the heart of the liquid. By means of an isoline, we can link these representative points, as it is represented in Figure 31. In the states in which we have taken not a measurement, this curve brings a prediction of its approximated situation.

V (cm ³)	T (°C)							
	19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
g (bar)								
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00		
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75		
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50		
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25		
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00		
3.0	14.75	15.00	15.25	16.00	16.50	17.00		
2.9	15.00	15.25	15.75	16.25	17.00	17.50		
2.8	15.50	15.75	16.25	16.75	17.50	18.00		
2.7	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50		
2.6	16.50	16.75	17.00	17.75	18.50	19.00		
2.5	16.75	17.25	17.50	18.00	19.00	19.50		
2.4	17.25	17.75	18.25	18.00	19.75	20.25		
2.3	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00		
2.2	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75		
2.1	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25		
2.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00		
1.95	19.75							
1.9	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00		
1.8	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00		
1.7	19.75	21.00	22.50	24.00	25.00	26.75		
1.65	19.75	21.00	23.00	25.50	26.75	28.75		
1.6	19.75	21.00	23.50	26.50	28.75	31.75		
1.5	19.75	21.00	24.00	27.50	30.75	34.50		
1.4	19.75	21.00	24.00	28.25	32.75	38.75		
1.3	19.75	21.00	24.00	29.00	34.50	43.00		
1.2	19.75	21.00	24.00	29.75	36.50	48.00		
1.1	19.75	21.00	24.00	30.75	39.00	54.00		
1.05	19.75	21.00	24.00	31.25	40.75	57.75		
1.0	19.75	21.00	24.00	31.75	42.25	61.75		
0.9	19.75	21.00	24.00	32.25	43.75	66.00		
0.85	19.75	21.00	24.00	32.75	45.25	70.50		
0.8	19.75	21.00	24.00	33.25	46.75	75.25		
0.7	19.75	21.00	24.00	33.75	48.25	80.25		
0.65	19.75	21.00	24.00	34.25	49.75	85.50		
0.60	19.75	21.00	24.00	34.75	51.25	91.00		
0.55	19.75	21.00	24.00	35.25	52.75	96.75		
0.50	19.75	21.00	24.00	35.75	54.25	102.75		
0.45	19.75	21.00	24.00	36.25	55.75	109.00		
0.40	19.75	21.00	24.00	36.75	57.25	115.50		
0.35	19.75	21.00	24.00	37.25	58.75	122.25		
0.30	19.75	21.00	24.00	37.75	60.25	129.25		
0.25	19.75	21.00	24.00	38.25	61.75	136.50		
0.20	19.75	21.00	24.00	38.75	63.25	144.00		
0.15	19.75	21.00	24.00	39.25	64.75	151.75		
0.10	19.75	21.00	24.00	39.75	66.25	159.75		
0.05	19.75	21.00	24.00	40.25	67.75	168.00		
0.00	19.75	21.00	24.00	40.75	69.25	176.50		

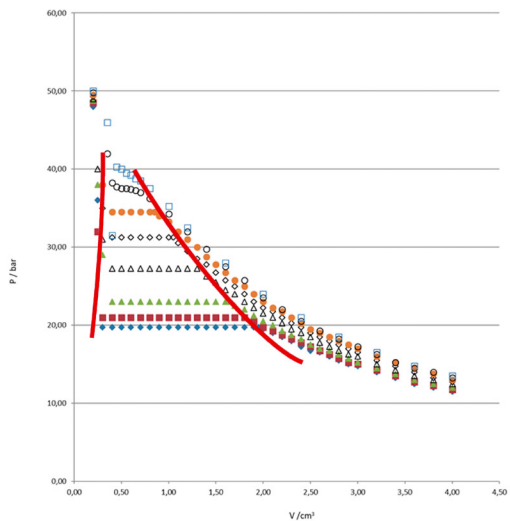


Figure 31. Isoline of the saturated liquid states.

It seems that both the saturated liquid and vapor lines tend to join in a unique point, while pressure and temperature increase.

Can we observe this experimentally?

8. The Critical Point of a Substance.

To observe what happens with the evolution of saturated liquid and vapor lines, we are to perform a measurement at 45.5°C, following the same procedure as for the previous isotherms.

The initial behaviour of the pressure in the gas when volume is reduced is similar to that of the previous isotherms: slight increase in pressure when volume is reduced.

As in previous experiments, we could expect that, as volume is reduced and pressure is increased, the first liquid drop would appear at a certain moment. However, observing Figure 32, we can see that this phenomenon doesn't take place.

	T (°C)										
		19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0		
V (cm³)	p (Bar)										
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	13,25			
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	14,00			
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	13,50	14,00	14,50	14,50			
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	15,25			
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,00	16,25			
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,00	17,25			
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50					
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25				
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50					
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25				
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50					
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50				
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00					
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00				
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25					
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50				
1,95	19,75										
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00					
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	25,75				
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75					
1,65			23,00								
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50				
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75					
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75				
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00					
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00				
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00					
1,05					31,25						
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25				
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00					
0,85						34,50					
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25				
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00				
0,65							37,25				
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40				
0,55							37,50				
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50				
0,45							37,75				
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25				
0,35							42,00				
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00					
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00							
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80				

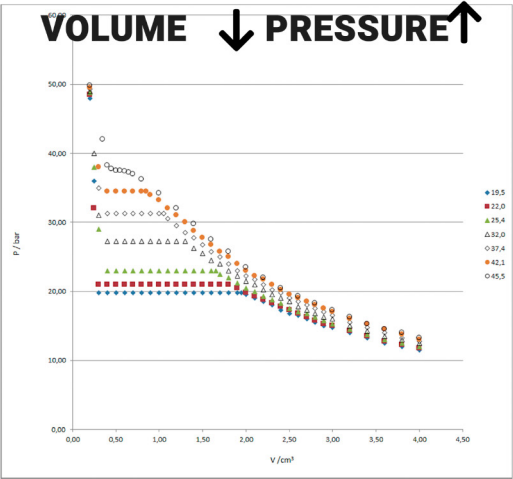


Figure 32. Isotherm at 45.5°C.

As the experiment is being conducted, a different behaviour in pressure is observed when reducing volume: instead of a slightly increase, which is a characteristic of the gas behaviour, a rough increase in pressure, characteristic of the liquid state, takes place. When we reach small volume values, we can observe the rough increase in pressure, typical of the liquid state.

When representing the P-V curve, the existence of a turning point is noticed, with horizontal slope. No simultaneous coexistence of liquid and gas has been observed. Instead, a continuous transition from gas to liquid state, with a gradual increase in density, has been observed.

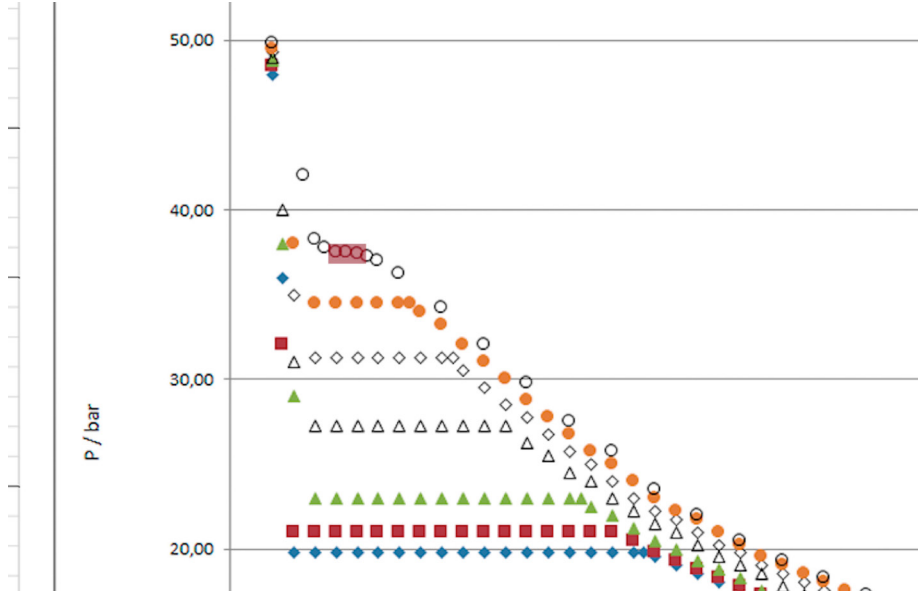


Figure 33. Horizontal tangent in the isotherm at 45.5°C.

Now, we are to perform another isotherm measurement at 48°C, Figure 34.

V [cm3]	T (°C)							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50	14,50	14,75
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,25	16,50
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,00	17,25
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25	18,50
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25	
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50	21,00
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00	
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50	24,00
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	25,75	
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75		
1,65			23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50	28,00
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75	
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00	32,50
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05					31,25			
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25	35,25
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25	37,50
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00	38,50
0,65							37,25	38,75
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40	39,25
0,55							37,50	39,50
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50	40,00
0,45							37,75	40,25
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25	41,50
0,35								
0,30		19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00	42,00
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00				
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80	50,00

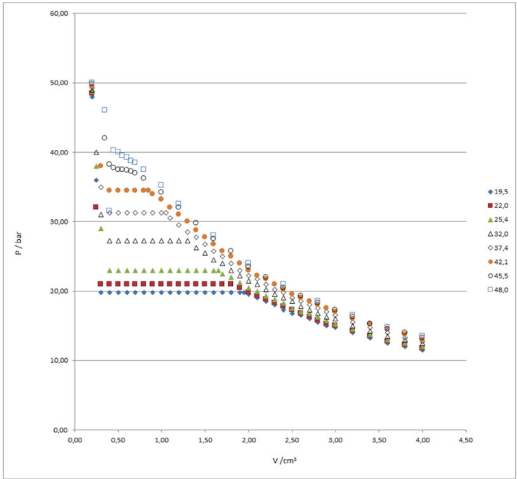


Figure 34. Isotherm at 48°C.

The experience is repeated by following the previous procedure. At no time the coexistence of the gas and the liquid is observed. Instead of this, a gradual transition from the less dense gas state to the denser liquid state is observed, with the corresponding behaviour of pressure. No horizontal slope point is noticed in this isotherm.

With this, it seems that the point with the horizontal slope of the 45.5°C isotherm is the limit of what at lower temperatures was priorly a transition segment from saturated vapor to saturated liquid, at constant pressure and temperatures.

We could say that, this upper point of the liquid-vapor region is both saturated vapor and saturated liquid at the same time.

This uniqueness in the state of the fluid is named critical point of the substance. In the case of sulphur hexafluoride, it takes place at 37.5 bar and 45.5°C.

V (cm ³)	T (°C)							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	14,25
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50	14,50	14,75
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	15,50
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,25	16,50
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,25	
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25	18,50
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25	
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50	21,00
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00	
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50	24,00
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	25,75	
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75		
1,65			23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50	28,00
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75	
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00	32,50
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05				31,25				
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25	35,25
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25	37,50
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00	38,50
0,65							37,25	38,75
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40	39,25
0,55							37,50	39,50
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50	40,00
0,45							37,75	40,25
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25	41,50
0,35							42,00	46,00
0,30	19,75	21,00	23,00	31,00	35,00	38,00		
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00				
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80	50,00

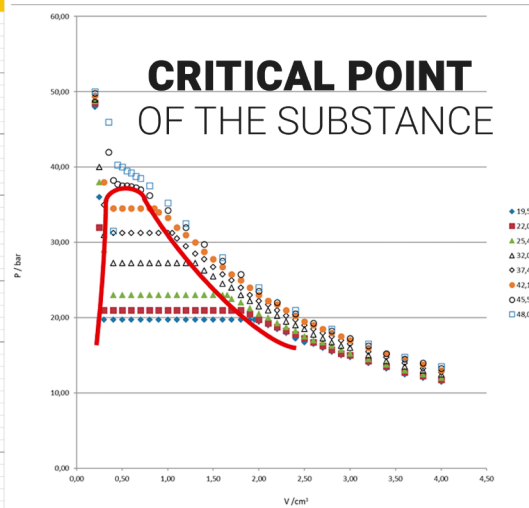


Figure 35. Critical point.

The critical point is a fixed point for the substance: no matter how many times the experiment is to be reproduced, in any direction of pressure, volume and temperature variation, it always takes place at the same values of pressure, temperature and volume.

Thermal equation of State

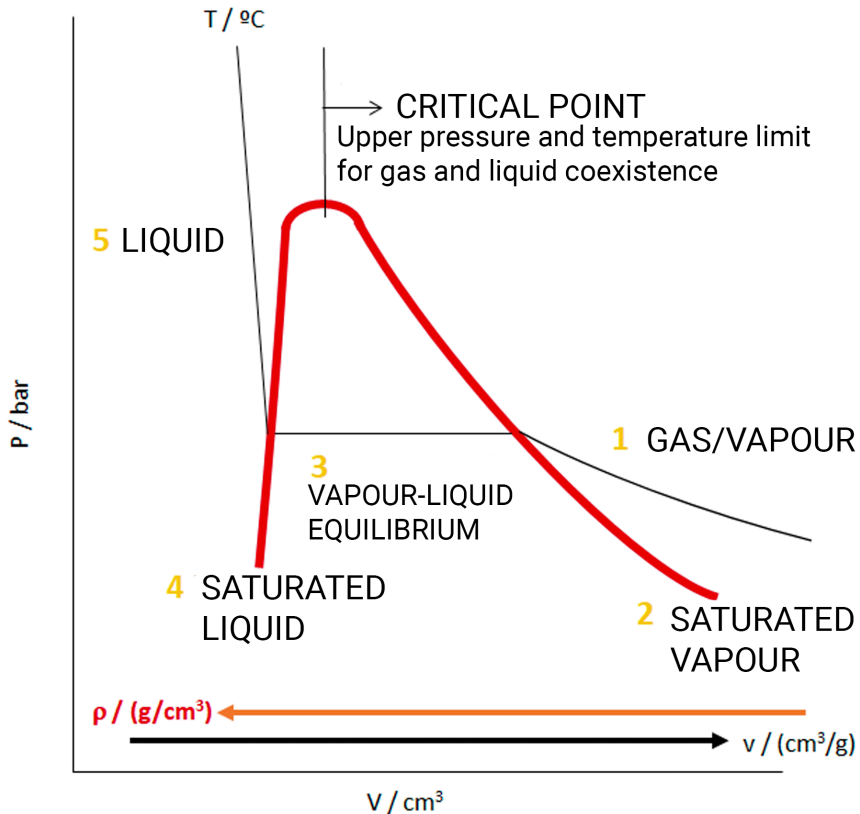
$$F(P, V, T) = 0$$


Figure 36. Representation of fluid behaviour zones in their liquid to vapour transition.

This critical point means an upper limit of pressure and temperature in which the coexistence of gas and liquid takes place. Over these pressure and temperature values of the critical point, the transition from gas to liquid, or vice-versa, takes place within a gradual variation of density in the fluid, with no observation of the coexistence of the gas and liquid states. In the same way, not the discontinuity between the two phases takes place.

Édition française

1. Introduction. Détermination de l'équation d'état thermique par expérimentation.

Dans de nombreuses industries, des fluides sont utilisés dans les processus de production. Ces fluides, qu'ils soient liquides, gaz ou mélanges, sont stockés dans des réservoirs et transportés par des conduites dans les installations industrielles. Le volume que chaque kilo de fluide occupe dans ces installations peut varier si la pression et la température varient également (Figure 1). Trouver cette interdépendance entre la pression, le volume et la température est crucial pour dimensionner les réservoirs et les conduites. Connaître la relation mathématique qui exprime l'interdépendance physique de ces trois propriétés est essentiel en ingénierie.

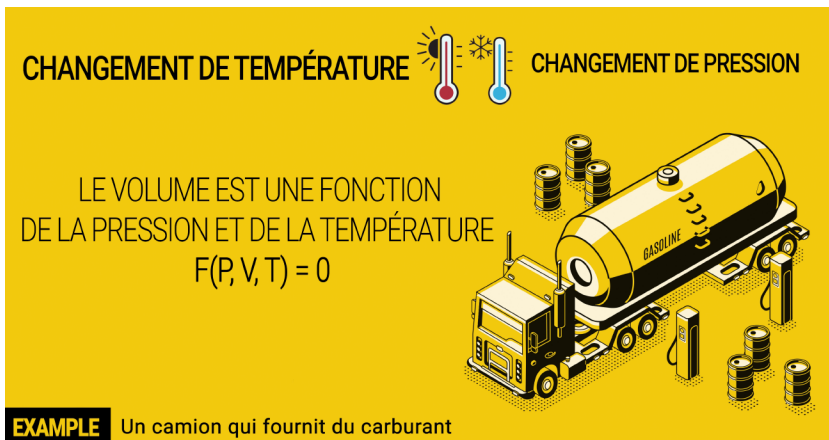


Figure 1. Interdépendance entre les propriétés de pression, de volume et de température des fluides.

Dans ce livre, nous verrons expérimentalement l'interdépendance des propriétés de pression, de volume et de température des fluides. Nous le ferons à travers un cas pratique.

Dans ce livre, nous montrerons:

- (1) la dépendance mutuelle des variables d'état PVT pour le fluide contenu dans un volume variable en modifiant la pression et la température.
- (2) la distinction des propriétés d'un fluide dans les différentes zones d'opération.
- (3) l'obtention de la courbe de vaporisation (P-T) et du diagramme (P-V) d'un fluide.

2. Description de l'appareil.

Nous commencerons par la description de l'appareil d'expérimentation comme montré dans la Figure 2.

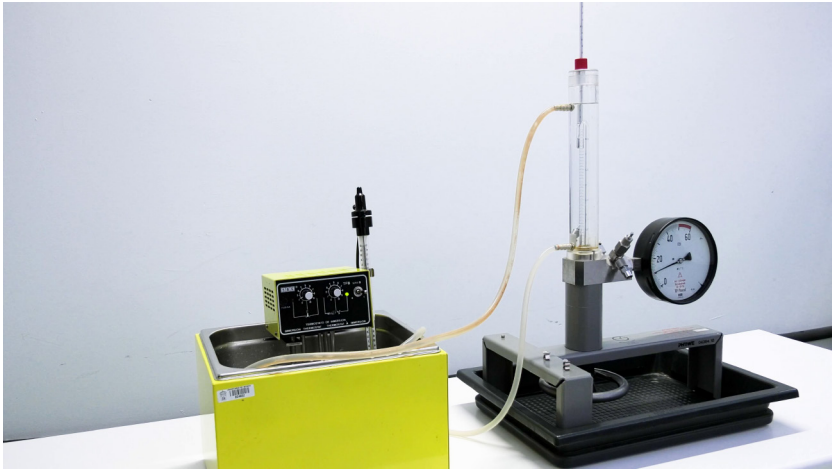


Figure 2. Vue générale de l'appareil d'expérimentation.

L'appareil d'expérimentation est composé d'un tube de graduation qui contient le fluide translucide avec lequel nous allons faire l'expérience, comme montré dans Figure 3. On peut contrôler le volume du gaz enfermé en tournant le volant, en faisant monter la colonne de mercure et en mesurant le volume du liquide dans la colonne graduée. Le volume peut atteindre 4 centimètres cubes.

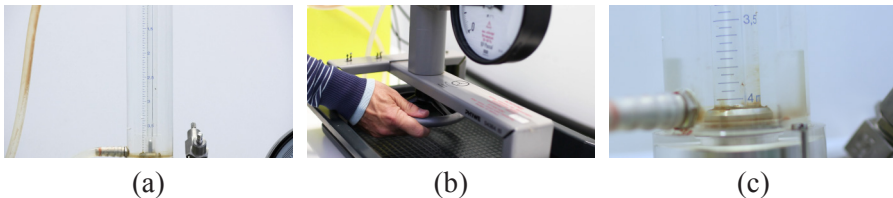


Figure 3. (a) Vue générale du tube de mesure; (b) Volant de commande de volume; (c) Volume maximum de 4 cm³.

La pression du fluide est mesurée à l'aide du manomètre placé sur le support, comme montré dans la Figure 4. Le même tour de volant, en faisant varier le volume, ça varie également la pression. Le manomètre peut mesurer des pressions jusqu'à 60 bar. Pour des raisons de sécurité, nous ne dépasserons pas les 50 bar.



Figure 4. (a) Manomètre et Volant du contrôle; (b) Pression maximale de 50 bar.

La mesure de la température du fluide se fait d'une manière indirecte. Le tube contenant le fluide est entouré d'un autre tube concentrique et l'espace intermédiaire est rempli d'eau provenant d'un bain thermostatique, comme montré dans la Figure 5. Lorsque l'équilibre thermique stationnaire est atteint entre le fluide d'essai et l'eau, les deux températures sont égales et il suffit de mesurer celle de l'eau. Dans cet appareil, nous mesurerons des températures comprises entre 20°C et 50°C.

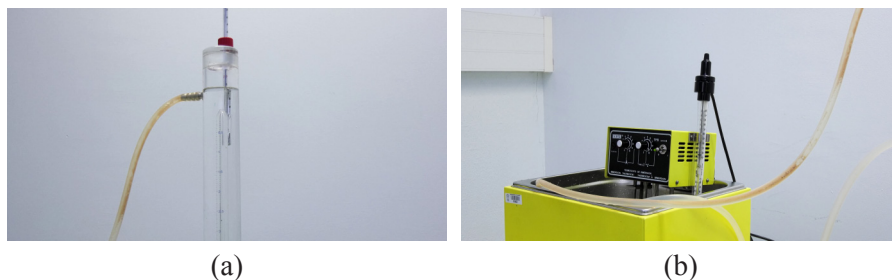


Figure 5. (a) Tube concentrique rempli d'eau autour du tube de mesure; (b) Bain thermostatique du contrôle.

Il est important que la pression ainsi que le volume et la température du gaz soient stabilisés au cours du temps pendant que les mesures sont prises pour avoir une bonne réalisation de l'expérience (Figure 6). Cet état stable dans le temps des propriétés est appelé état stationnaire.

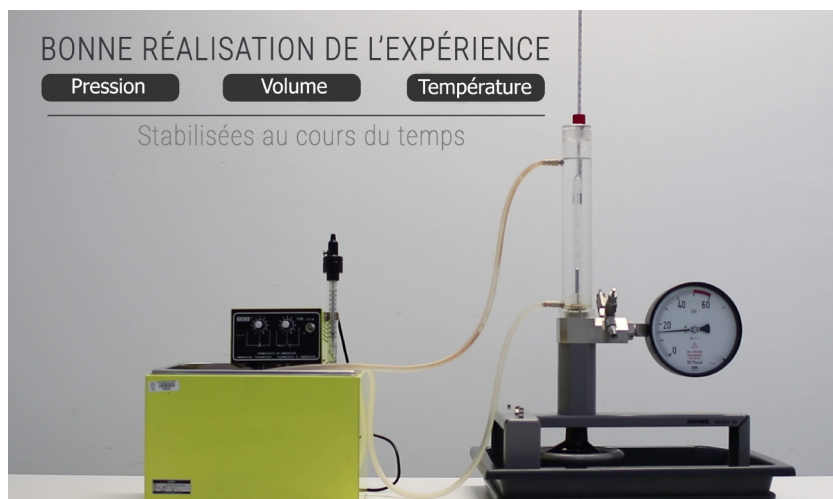


Figure 6. Conditions d'exécution des mesures expérimentales.

Le fluide qui remplit le tube de mesure est de l'hexafluorure de soufre. La Figure 7 montre quelques caractéristiques de l'hexafluorure de soufre. L'Hexafluorure de Soufre est un composé inorganique de formule SF_6 . À l'état gazeux, il présente une résistance diélectrique élevée (hautement isolante), pour cette raison, il est couramment utilisé comme isolant dans les systèmes de distribution d'électricité, en particulier dans les systèmes à haute tension.



Figure 7. Caractéristiques de l'hexafluorure de soufre.

Il est également appliqué dans certains procédés industriels sidérurgiques et dans la chirurgie oculaire. C'est un gaz à effet de serre, catalogué avec un indice GWP de 23.500, mais étant donné sa haute masse volumique, il ne remonte pas jusqu'aux couches supérieures de l'atmosphère.

Cependant, étant donné qu'il s'agit d'un gaz à durée de vie élevée (3.200 ans), sa contribution au réchauffement climatique est considérée comme importante.

3. Mesures préliminaires: Équation d'état thermique.

La première chose que nous allons faire est de vérifier s'il y a une interrelation dans le fluide entre les trois propriétés: pression, volume et température. Pour ce faire, nous manipulerons les éléments de commande de l'appareil, du bain thermostatique et du volant, comme montré dans la Figure 8. Nous verrons ce qui se passe avec les valeurs des propriétés.

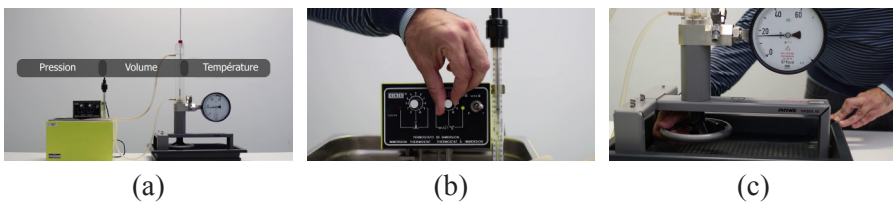


Figure 8. (a) Propriétés interdépendantes; (b) Manœuvre de contrôle de la température du bain thermostatique; (c) Manœuvre du volant de commande de volume.

Tout d'abord, nous fixons une température constante du bain thermostatique et on attend. Nous avons maintenant 19,5°C de manière stable dans le temps, c'est-à-dire en régime stationnaire. Maintenant, nous déplaçons le volant dans le sens de choisir un certain volume, par exemple 3 centimètres cubes. On observe que le manomètre affiche alors 14,75 bar de pression (Figure 9). Cette valeur est le résultat du comportement du fluide lorsque l'on y a choisi une température et un volume donnés.

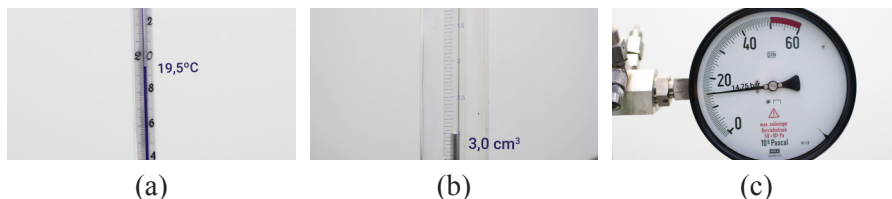


Figure 9. Conditions d'essai: (a) Température à 19,5°C; (b) Volume de 3 cm³; (c) Pression obtenu 14,75 bar.

En maintenant la température constante, nous manœuvrons le volant jusqu'à obtenir une nouvelle valeur du volume, par exemple 2,9 centimètres cubes. En regardant le manomètre, nous voyons dans la Figure 10 que la pression a changé jusqu'à 15,0 bars, en raison du comportement du fluide.

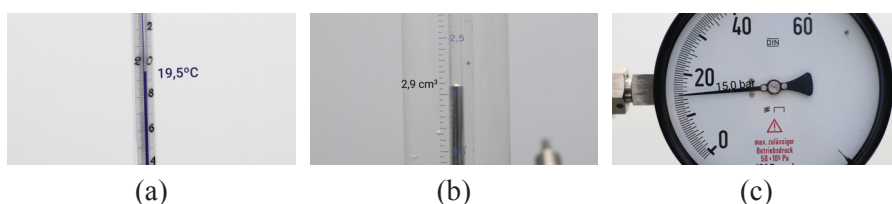


Figure 10. Conditions d'essai: (a) Température à 19,5°C; (b) Volume de 2,9 cm³; (c) Pression obtenu 15,0 bar.

Si nous modifions la valeur de la température à 22°C et choisissons la même valeur de 3 centimètres cubes de la première expérience, nous observons maintenant une nouvelle valeur de pression de 15,0 bar différente de celle de la première expérience, Figure 11. Des preuves expérimentales indiquent que la valeur de pression résultante dans le fluide dépend des valeurs prédéfinies pour la température et le volume.

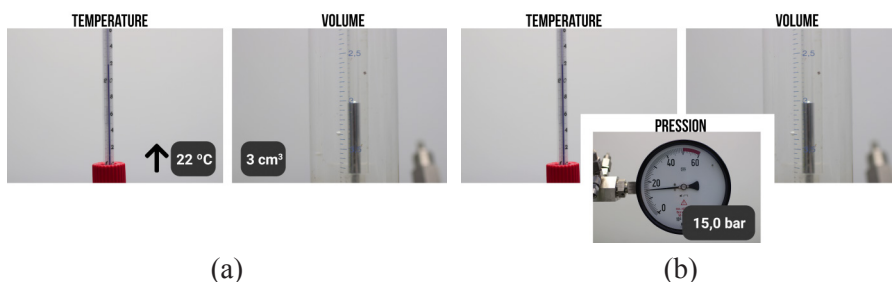


Figure 11. Conditions d'essai: (a) Température à 22°C; (b) Volume de 3 cm³; (c) Pression obtenu 15,0 bar.

Autrement dit, sur les trois propriétés mesurables et contrôlables de l'appareil, seules deux peuvent être définies indépendamment. Cela suggère une forme mathématique de dépendance que nous pouvons exprimer, car cette pression dépend fonctionnellement de la température et du volume. En terme physique, nous dirions que le fluide, en tant que substance pure, n'a que deux degrés de liberté dans ses propriétés.

Si la variable explicite de la pression est transmise au second membre de l'équation, nous obtiendrons une fonction dans le fluide qui lie les trois propriétés thermiques sous forme d'équation homogène. Cette équation qui décrit le comportement thermique du fluide est appelée Équation d'état thermique.

Si, au lieu de fixer a priori les valeurs de température et du volume et d'observer par la suite l'évolution de la pression, nous avons fixé la température et la pression, donc nous pourrions observer l'évolution résultante en volume. Et, si nous avons choisi la pression et le volume comme propriétés indépendantes, nous aurions pu observer l'évolution de la température.

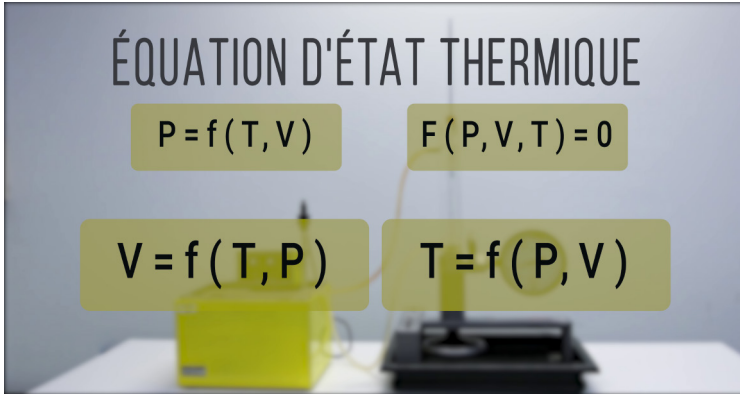


Figure 12. Diverses variantes de l'expression mathématique de l'équation d'état thermique.

Dans tous les cas, nous obtenons diverses formes mathématiques de la même dépendance physique, montrées dans la Figure 12.

4. Diagramme pression-volume-température. Mesures initiales à température constante (I).

Nous allons maintenant obtenir un tableau et une représentation graphique de l'ensemble des valeurs PVT de l'Hexafluorure de Soufre dans la gamme de mesures que notre appareil permet.

Comme la Figure 13 illustre, on sait déjà que, des trois propriétés pression, volume et température, seules deux sont indépendantes pour être utilisées comme des propriétés du contrôle. Nous en choisirons deux pour contrôler notre expérience: température et volume

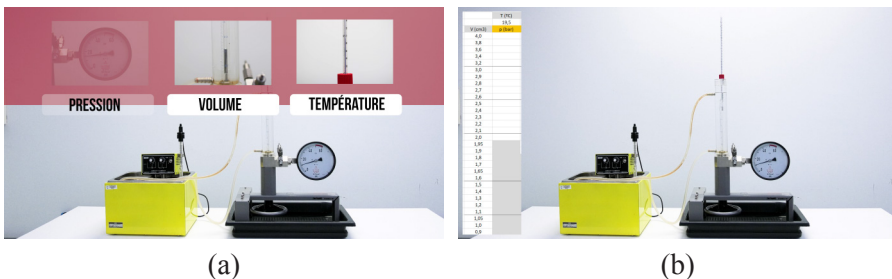
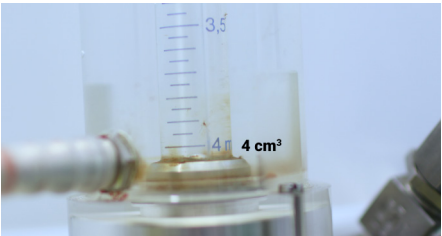


Figure 13. (a) Interdépendance des trois propriétés; (b) Planification de l'expérience.

Nous avons commencé l'expérience en fixant une valeur de température à 19,5°C. Nous avons commencé à mesurer la valeur de volume de 4 cm³ et nous avons noté la valeur de pression qui en résulte, 11,50 bar. Nous copierons les données obtenues dans un tableau et les représenterons dans un diagramme avec le volume sur l'axe des abscisses et la pression sur l'axe des ordonnées, comme montré dans la Figure 14. En maintenant la température constante à la valeur de 19,5°C, nous allons réduire le volume à intervalles fixes de 0,1 cm³ et nous noterons la valeur de la pression en bar.



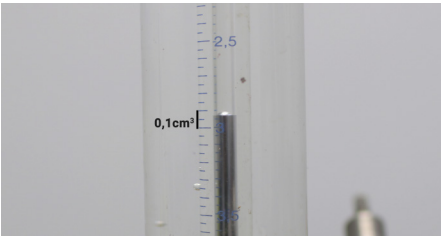
(a)



(b)

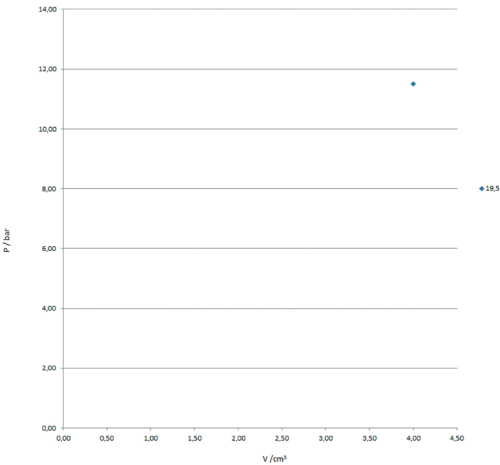


(c)



(d)

T (°C)	
19,5	
V (cm ³)	p (bar)
4,0	11,50
3,8	
3,6	
3,4	
3,2	
3,0	
2,9	
2,8	
2,7	
2,6	
2,5	
2,4	
2,3	
2,2	
2,1	
2,0	
1,95	
1,9	
1,8	
1,7	
1,65	
1,6	
1,5	
1,4	
1,3	
1,2	
1,1	
1,05	
1,0	
0,9	
0,85	
0,8	
0,7	
0,65	
0,60	
0,55	
0,50	
0,45	



(e)

Figure 14. Première mesure expérimentale: (a) Température à 19,5°C; (b) Volume de 4 cm³; (c) Pression 11,5 bar; (d) Prochaine réduction de 0,1 cm³; (e) Représentation dans le diagramme P-V.

En réduisant la valeur du volume à intervalles réguliers, on observe une augmentation progressive de la pression. Cela peut être cohérent avec les expériences quotidiennes, par exemple avec l'air: en réduisant son volume à température constante, sa pression augmente. Et si on augmente la pression à température constante, son volume diminue.

Ce comportement se répète de manière similaire jusqu'à ce qu'à un moment donné, une nouvelle réduction du volume à température constante n'entraîne pas une augmentation correspondante de la pression.

Qu'est-il arrivé au comportement observable du fluide ?

Observons le fluide. Jusqu'à présent, une seule phase homogène et transparente du fluide était observée. Mais maintenant, on peut voir une couche très mince recouvrant la surface du piston à mercure, il y a une séparation interphase entre cette couche inférieure et la partie supérieure. On montre dans la Figure 15.

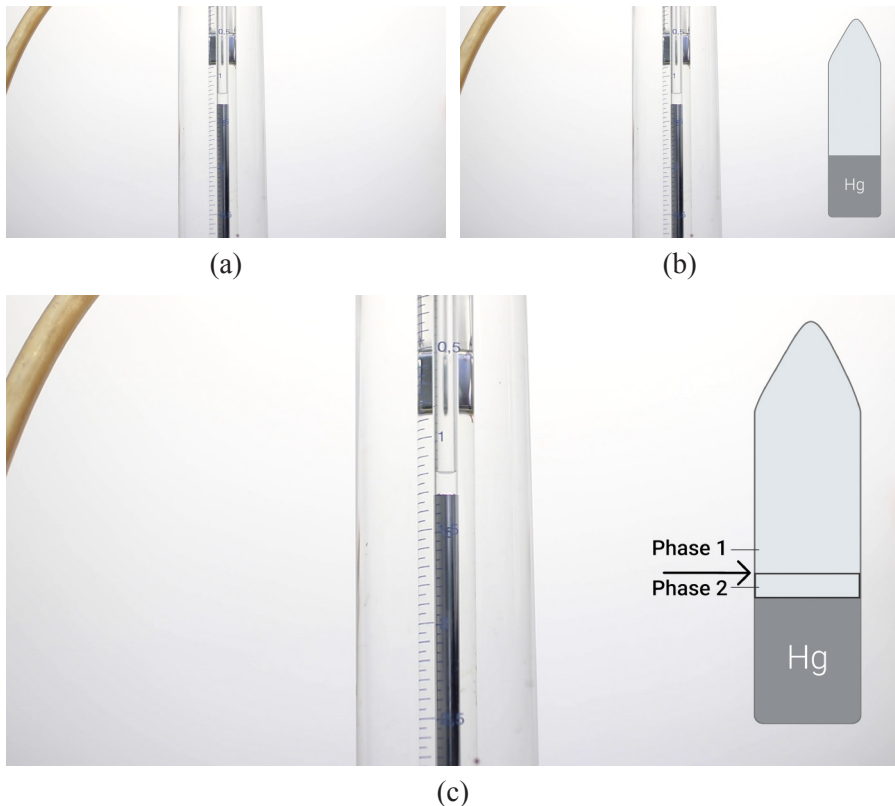


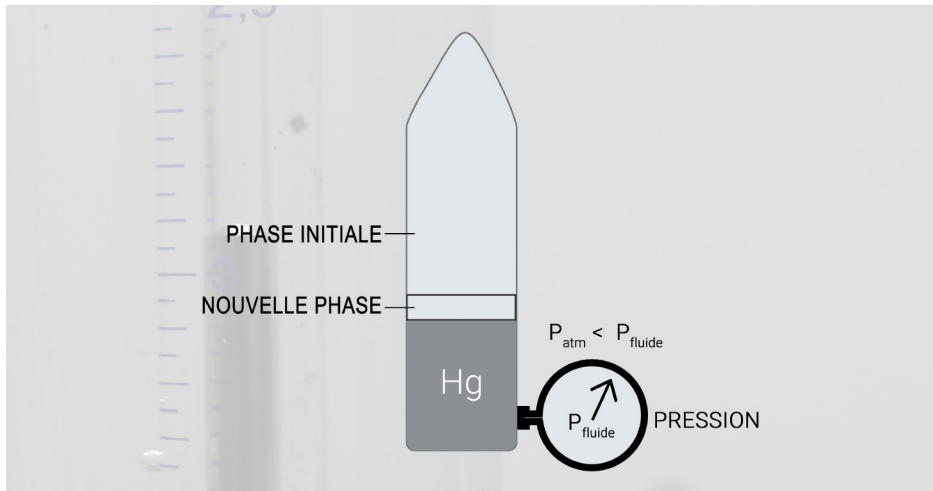
Figure 15. (a) Apparition de deux phases dans le fluide; (b) Schéma d'une seule phase; (c) Schéma des deux phases.

Cette observation soulève une question: que s'est-il passé ?

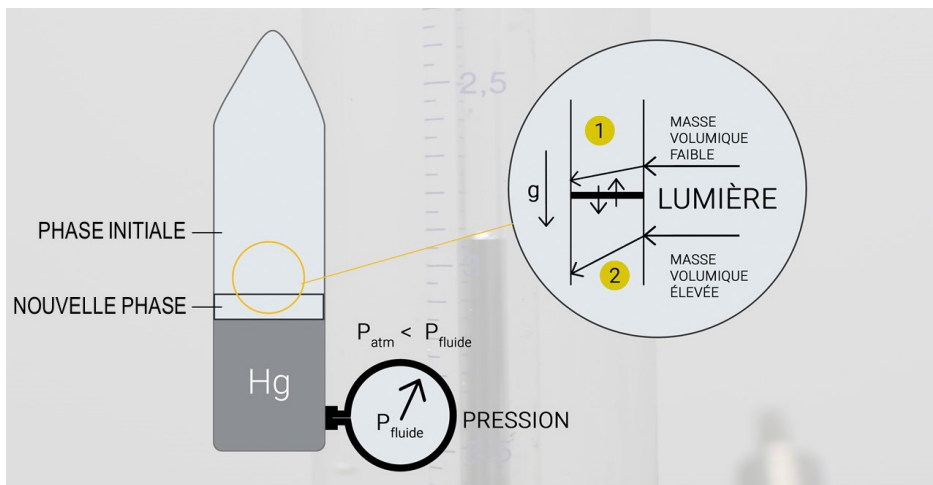
Première appréciation (Figure 16a): la pression dans le manomètre est supérieure à la pression atmosphérique dans l'eau extérieure qui entoure le tube et reste

stable dans le temps. Cela signifie que le tube contenant le fluide reste étanche à l'air, sans possibilité d'entrée ou de sortie du fluide. C'est un système fermé.

Deuxième appréciation (Figure 16b): La seule chose qui peut s'être produite est une certaine transformation de l'état d'agrégation du fluide, qui s'est séparé en deux phases, identifiable par la réfraction différente de la lumière qui traverse l'échantillon. Nous savons que la lumière se réfracte différemment dans des milieux de masse volumique différente, ce qui suggère que les deux phases peuvent avoir une masse volumique différente. En revanche, le champ gravitationnel dans lequel se déroule l'expérience ordonne toujours aux matériaux de placer les plus denses en bas et les moins denses en haut. De plus, il existe un contact intime entre les deux phases qui peut permettre le passage de molécules d'une phase à l'autre.



(a)



(b)

Figure 16. (a) Etanchéité du tube de mesure; (b) Effets d'interaction des deux phases.

On peut donc formuler l'hypothèse suivante, comme montré dans la Figure 17: (1) au départ, le fluide était à l'état gazeux; (2) en atteignant une certaine pression et température, une petite réduction supplémentaire du volume ne produit pas une nouvelle réduction de pression mais plutôt une agrégation de molécules de la phase gazeuse à la phase liquide. La pression et la température restent stables, avec une réduction du volume total du fluide.

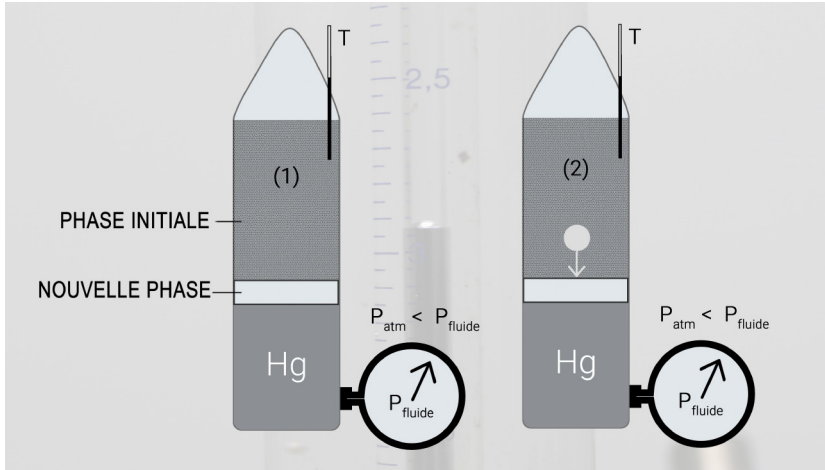


Figure 17. Processus de condensation de vapeur.

5. Diagramme pression-volume-température. Mesures initiales à température constante (II).

Nous testerons cette hypothèse dans les mesures expérimentales suivantes. Nous continuons avec la réduction de volume à des intervalles constants de 0,1 centimètre cube.

Nous observons, dans la Figure 18, comment:

- (1) le volume total du fluide est réduit ;
- (2) augmente la quantité du fluide en phase liquide par rapport au volume total présent, tout en réduisant la fraction restante du gaz.
- (3) la pression reste constante pendant ce changement de phase, tout comme la température.



(a)



(b)

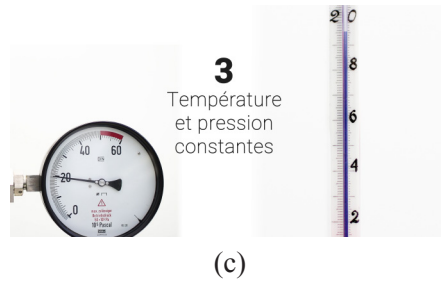


Figure 18. Les trois étapes de l'évolution initiale du comportement du fluide.

Il arrive un moment où la fraction liquide occupe presque tout le volume disponible, alors que la fraction gazeuse est déjà petite, comme montré dans les Figures 19a et 19b.

Que se passera-t-il si nous continuons à réduire le volume ?

La réduction du volume total entraîne la condensation de la dernière bulle de gaz et le liquide occupe la totalité du volume, comme on peut observer dans la Figure 19c.



Figure 19. Evolution de l'interphase liquide-vapeur.

Que se passera-t-il si nous continuons à réduire le volume ?

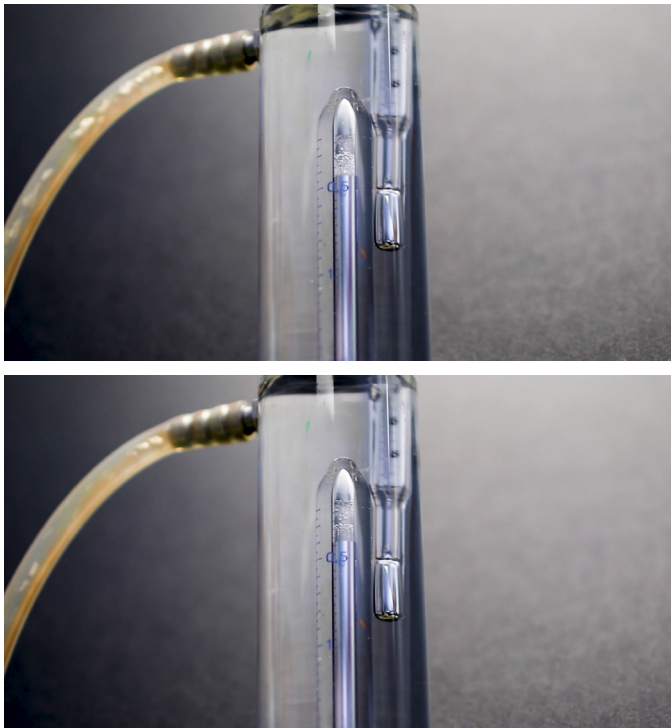
Une tentative ultérieure de réduction du volume exige un effort supplémentaire pour le déplacement du volant de direction. Selon la Figure 20, nous constatons que le volume diminue à peine, alors que la pression augmente à nouveau, mais cette fois-ci brusquement. Nous constatons que le liquide supporte une pression élevée sans changement notable du volume. En fait, la limite de sécurité de la pression est facilement atteinte.



Figure 20. Tentative de réduire le volume du liquide: (a) Le volume ne varie presque pas; (b) La pression augmente fortement.

Que se passe-t-il si nous augmentons le volume maintenant ?

Nous observons la formation brutale de bulles de gaz au sein du liquide. Et nous observons aussi la vaporisation du liquide à pression et à température constantes.



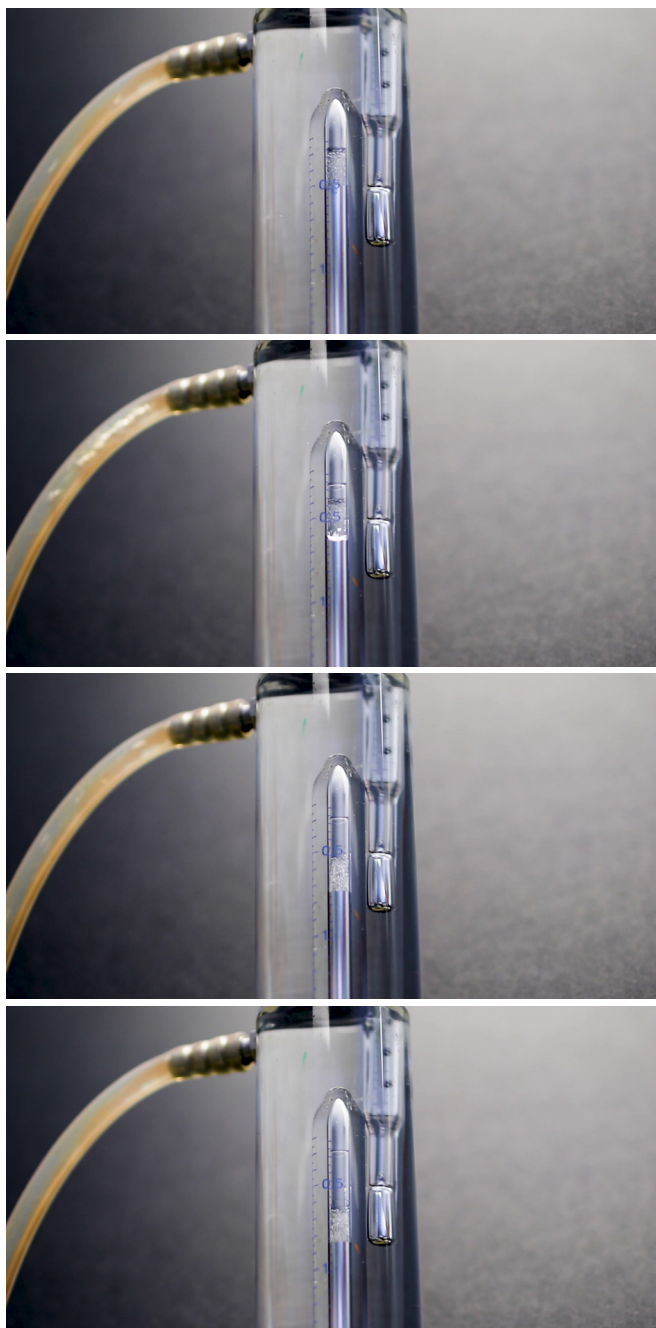
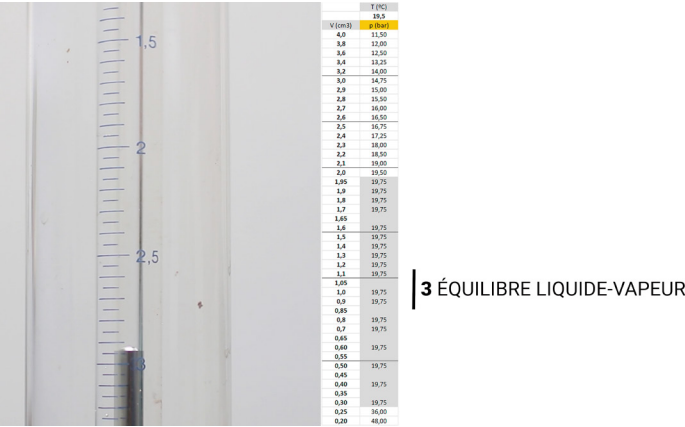


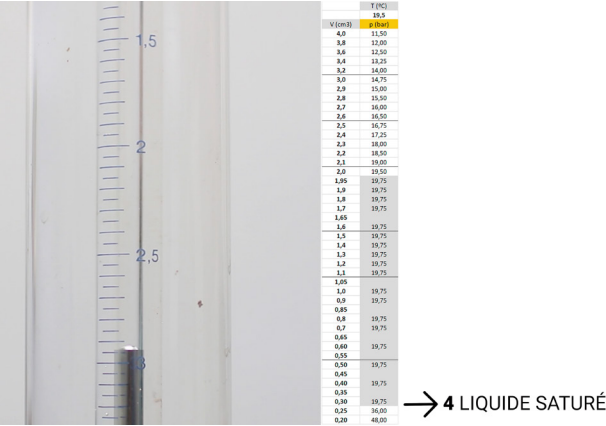
Figure 21. Augmentation du volume dans le liquide: vaporisation à pression et à température constantes.

6. La description des premières données pression-volume-température.

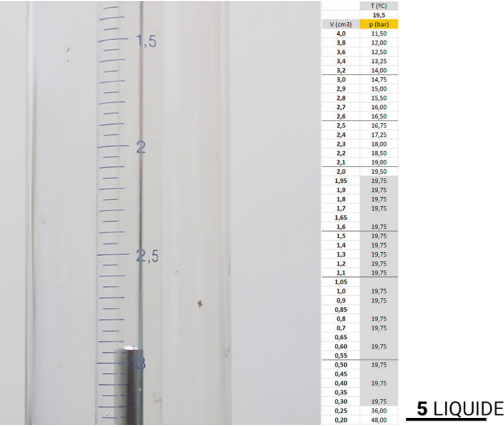
Nous disposons déjà d'un ensemble complet de mesures de température constante.



(c)



(d)

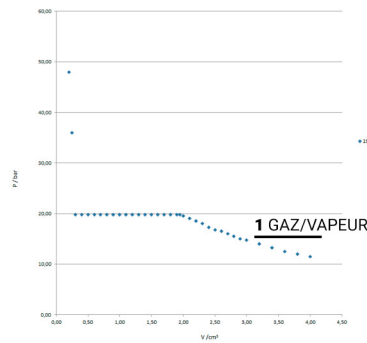
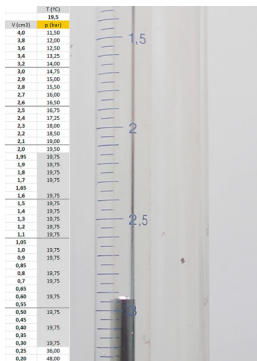


(e)

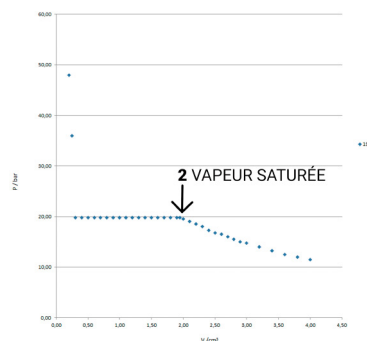
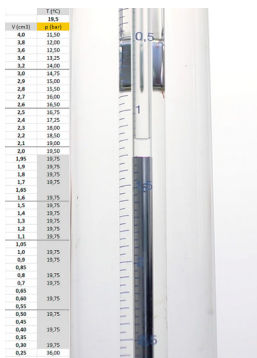
Figure 22. États du fluide: (a) Gaz/vapeur; (b) Vapeur saturée; (c) Équilibre liquide-vapeur; (d) Liquide saturé; (e) Liquide.

Si vous représentez graphiquement cette même information dans la Figure 23, vous voyez:

- (1) la zone gazeuse dans laquelle le fluide subit une légère augmentation de la pression à mesure que le volume est réduit à température constante.
- (2) l'apparition de la première goutte de condensat liquide. Nous pouvons dire que le gaz, à la pression et à la température qu'il a, il a saturé sa capacité à maintenir toutes ses molécules à l'état gazeux et rassemble quelques molécules dans la première goutte liquide. Nous appelons cet état de gaz ou de vapeur saturé.
- (3) une zone dans laquelle le volume total est réduit pendant que la pression est maintenue et que la phase gazeuse et la phase liquide du fluide coexistent ensemble. La réduction progressive du volume augmente la proportion du liquide par rapport à celle du gaz. Nous appelons cette zone d'équilibre liquide-gaz, liquide-vapeur ou vapeur humide.
- (4) la disparition de la dernière bulle du gaz, laissant une seule phase liquide. Dans cet état limite, on peut dire que le liquide, à la pression et à la température qu'il a, il a saturé sa capacité à maintenir toutes ses molécules à l'état liquide et regroupe quelques molécules dans la première bulle du gaz. Nous appelons cet état de liquide saturé.
- (5) la zone liquide, dans laquelle le fluide subit une brusque augmentation de pression lorsque le volume est réduit à température constante.

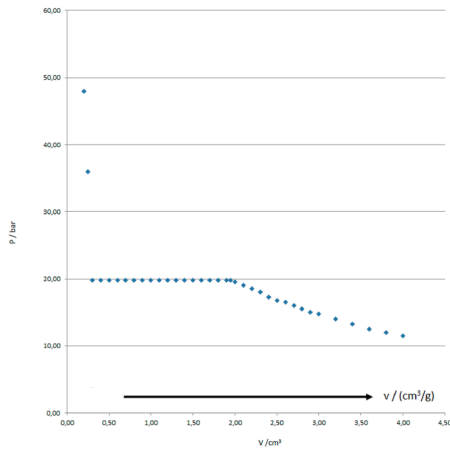


(a)



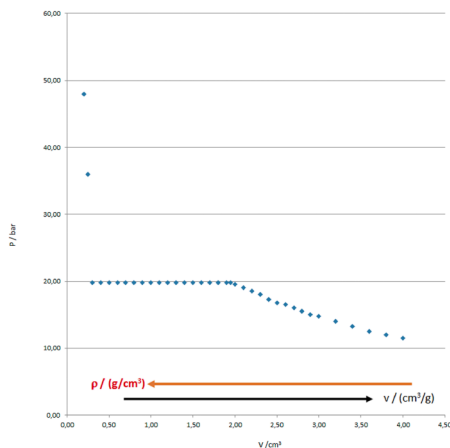
(b)

Nous ne connaissons pas la masse d'hexafluorure de soufre présente dans l'expérience. Ce que nous savons, c'est que c'est toujours la même masse, quand le tube d'essai est étanche. Nous pouvons donc mettre en parallèle avec l'axe de volume un nouvel axe de volume par unité de masse, c'est-à-dire de volume spécifique, mesuré en centimètres cube par gramme, comme illustre la Figure 24a. Cette propriété de volume spécifique est l'inverse de la masse volumique, exprimée en grammes par centimètre cube, comme montré dans la Figure 24b. Cet axe augmenterait dans le sens contraire du volume.



$v = V/m \text{ (cm}^3/\text{g)}$
Volume spécifique

(a)



$\rho = 1/v = m/V \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Masse volumique

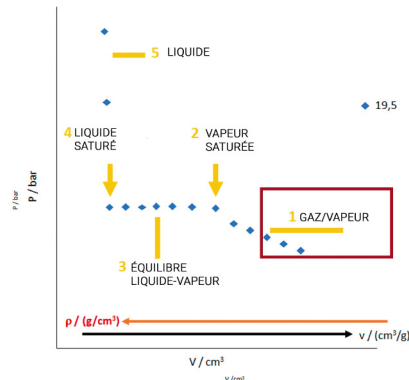
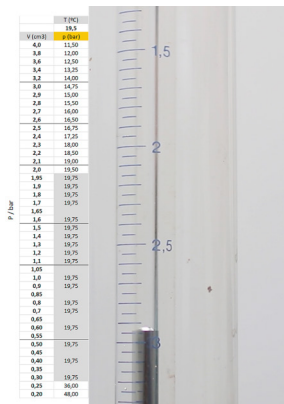
(b)

Figure 24. (a) Définition du volume spécifique; (b) Définition de la masse volumique.

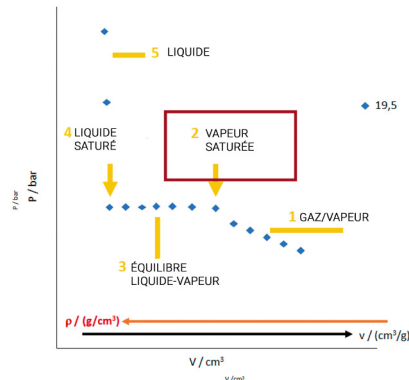
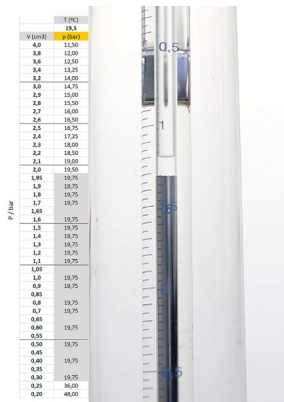
On peut alors réinterpréter les résultats en termes de la masse volumique, comme montré dans la Figure 25:

- (1) la zone gazeuse, dans laquelle le fluide subit une légère augmentation de pression lorsque la masse volumique augmente à température constante.

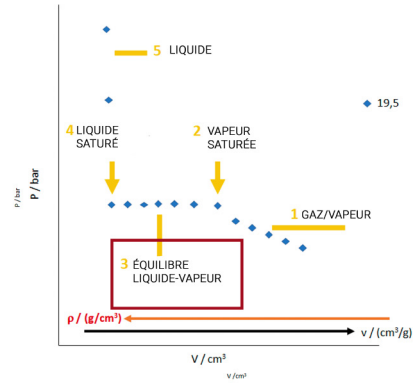
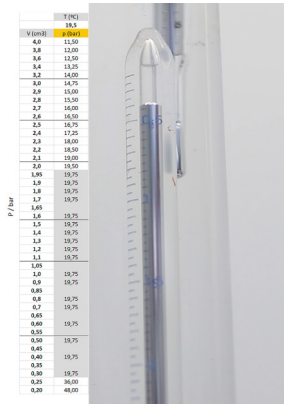
- (2) l'apparition de la première goutte de condensat liquide. Nous pouvons dire que le gaz, à la pression et à la température qu'il a, il a saturé sa capacité à maintenir toutes ses molécules à l'état gazeux et rassemble quelques molécules dans la première goutte liquide. Nous appelons cet état du gaz ou de vapeur saturée, qui présente la masse volumique de vapeur saturée correspondante.
- (3) une zone dans laquelle la masse volumique totale augmente lorsque la pression est maintenue et coexiste avec la phase gazeuse et la phase liquide du fluide. L'augmentation de la proportion du liquide par rapport à celle du gaz se traduit par une augmentation de la masse volumique totale. C'est la zone d'équilibre liquide-gaz, liquide-vapeur ou vapeur humide.
- (4) la disparition de la dernière bulle du gaz, laissant une seule phase liquide. Dans cet état limite, on peut dire que le liquide, à la pression et à la température qu'il a, il a saturé sa capacité à maintenir toutes ses molécules à l'état liquide et regroupe quelques molécules dans la première bulle du gaz. Nous appelons cet état de liquide saturé et il se produit à la masse volumique correspondante du liquide saturé.
- (5) la zone liquide, dans laquelle le fluide subit une brusque augmentation de pression lorsque la masse volumique augmente légèrement à température constante.



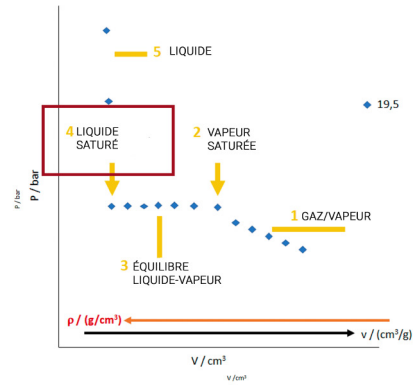
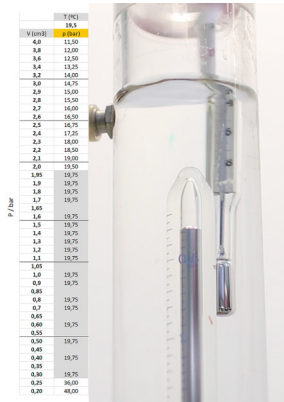
(a)



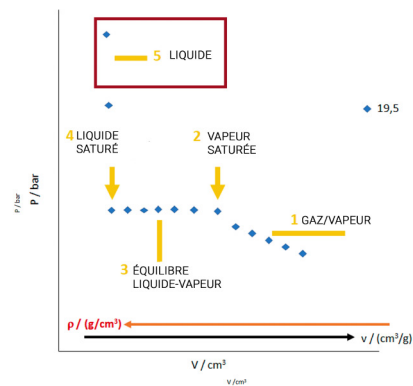
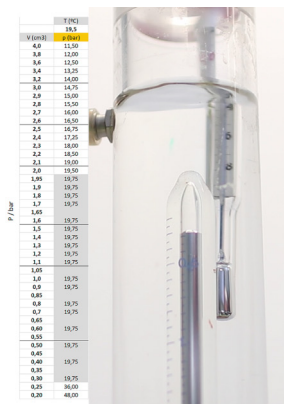
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 25. Diagramme P-V des états du fluide. Expression sur l'axe de la masse volumique. (a) Gaz/vapeur; (b) Vapeur saturée; (c) Équilibre liquide-vapeur; (d) Liquide saturé; (e) Liquide.

7. L'ensemble des données pression-volume-température.

Que se passera-t-il si nous répétons maintenant les mesures à une température plus élevée ?

Pour une température différente, les mêmes valeurs de pression seront-elles obtenues pour un volume donné, ou des valeurs différentes ? Les états de vapeur saturée et de liquide saturé se produiront-ils aux mêmes valeurs de volume et de pression ?

Nous répétons l'expérience en maintenant la température constante à la nouvelle valeur de 22°C. Nous allons réduire à nouveau le volume dans les mêmes intervalles fixes de 0,1 centimètres cubes et nous noterons la valeur de pression en bar

On observe que, pour une même valeur de volume ou de masse volumique, la pression du gaz est à tout moment supérieure à celle de l'expérience initiale, selon la Figure 26. Il semble que l'augmentation de température correspond à un comportement du gaz à plus haute pression. Au fur et à mesure que le volume diminue (augmentation de la masse volumique), la pression augmente progressivement, reproduisant le comportement précédemment observé, typique de la phase gazeuse. Seulement, à une température plus élevée, le phénomène se produit à une pression plus élevée.

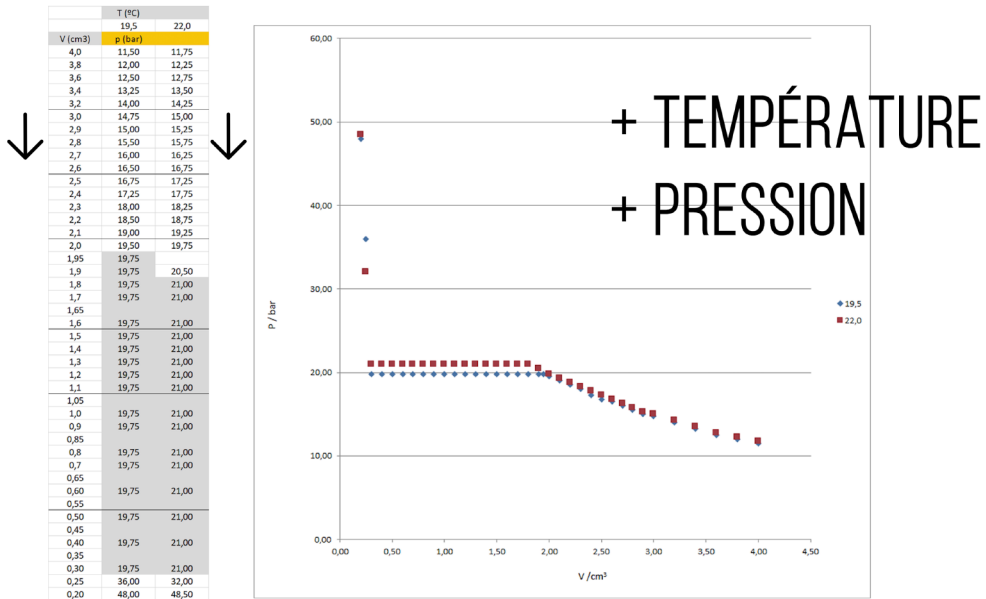


Figure 26. Evolution du volume et de la pression du fluide dans l'isotherme de 22°C.

Dans cette nouvelle isotherme, l'apparition de la première goutte de condensat se produit-elle dans les mêmes conditions de volume et de pression ?

Le fluide nous montre que ce n'est pas le cas (Figure 27): l'état de vapeur saturée se produit à une pression plus élevée et à un volume total plus faible lorsque la température a augmenté.

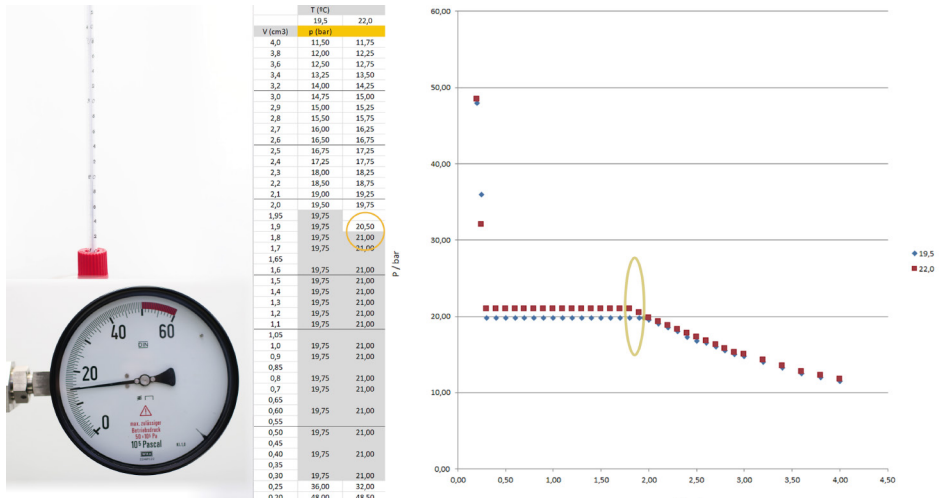


Figure 27. Apparition de la première goutte de condensat dans l'isotherme 22°C.

Une fois la première goutte de condensat obtenue, la prochaine réduction du volume ou augmentation de la masse volumique aura lieu à la fois à température constante et à pression constante, comme dans la première expérience, bien qu'à des valeurs plus élevées de ces propriétés.

Dans cette nouvelle isotherme, la disparition de la dernière bulle du gaz se produit-elle dans les mêmes conditions de volume et de pression ?

Le fluide nous montre à nouveau que ce n'est pas le cas (Figure 28): l'état liquide saturé se produit à une pression plus élevée et un volume total légèrement inférieur ou une masse volumique légèrement supérieure, lorsque la température a augmenté.

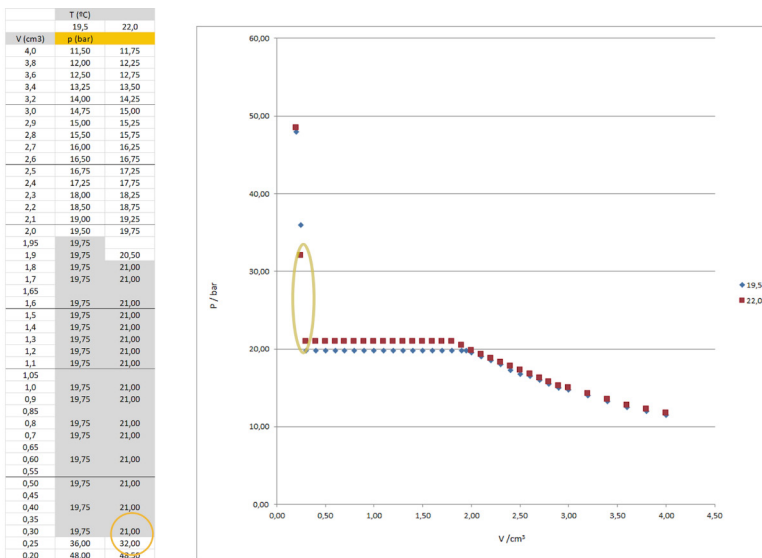


Figure 28. Disparition de la dernière bulle du gaz dans l'isotherme 22°C.

Finalement, une fois que tout le fluide est en phase liquide, la tentative de réduction du volume total produit à nouveau une augmentation soudaine et rapide de la pression.

Le mode du comportement a été reproduit mais à une température plus élevée, les valeurs de pression résultantes ont également été plus élevées pour la même valeur du volume.

Si nous reproduisons l'expérience à plusieurs températures plus élevées, 25,4, 32,0, 37,4 et 42,1°C, que se passe-t-il ?

Alors, le mode du comportement suit le même modèle mais à mesure que la température augmente, les valeurs de pression résultantes augmentent également pour la même valeur de volume ou de masse volumique, comme montré dans la Figure 29.

		T (°C)									
		19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0		
V (cm ³)	p (bar)										
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00					
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75					
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50					
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25					
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00					
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00					
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50					
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00					
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50					
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00					
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50					
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25					
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00					
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75					
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25					
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00					
1,95	19,75										
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00					
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00					
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00	25,75					
1,65			23,00								
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75					
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75					
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75					
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00					
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00					
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00					
1,05					31,25						
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25					
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00					
0,85						34,50					
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50					
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50					
0,65						34,50					
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50					
0,55											
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50					
0,45											
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50					
0,35											
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00					
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00							
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50					

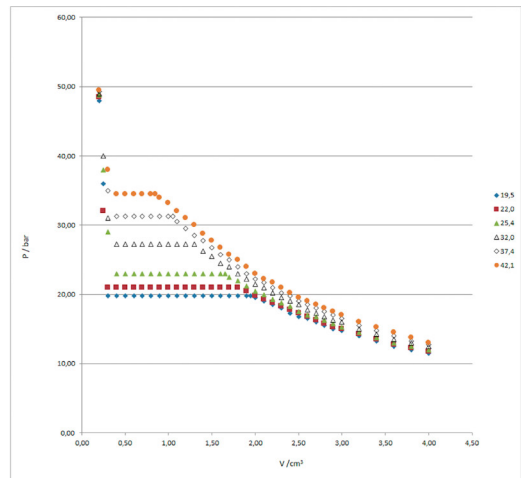


Figure 29. Isothermes de 25,4, 32,0, 37,4 et 42,1°C.

Dans le diagramme PV, nous observons, à droite, la succession d'états à vapeur saturée. Ces états, d'un volume, d'une pression et d'une température différents, ont en commun les états du fluide dans lesquels apparaît la première goutte de condensation au sein du gaz. Nous pouvons joindre ces points représentatifs avec une isoligne, comme montré dans la Figure 30. Dans les états que nous n'avons pas mesurés, cette courbe nous donne une prédiction de sa situation approximative.

T (°C)		19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
V (cm ³)	P (bar)								
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00			
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75			
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50			
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25			
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00			
3.0	14.75	15.00	15.25	15.75	16.00	16.50	17.00		
2.9	15.00	15.25	15.75	16.25	16.75	17.00	17.50		
2.8	15.50	15.75	16.25	16.75	17.00	17.50	18.00		
2.7	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50	19.00		
2.6	16.50	16.75	17.00	17.50	18.00	18.50	19.00		
2.5	16.75	17.25	17.50	18.00	18.50	19.00	19.50		
2.4	17.25	17.75	18.25	18.00	19.75	20.25	21.00		
2.3	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00			
2.2	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75			
2.1	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25			
2.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00			
1.95	19.75								
1.9	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00			
1.8	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00			
1.7	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00	25.75		
1.65	19.75								
1.6	19.75	21.00	22.00	23.00	24.50	25.75	26.75		
1.5	19.75	21.00	22.00	23.50	25.00	26.75	27.75		
1.4	19.75	21.00	23.00	24.25	26.25	27.75	28.75		
1.3	19.75	21.00	23.00	24.25	26.75	28.50	30.00		
1.2	19.75	21.00	23.00	24.25	26.75	28.50	31.00		
1.1	19.75	21.00	23.00	24.25	27.25	29.50	32.00		
1.05	19.75								
1.0	19.75	21.00	23.00	24.25	27.25	31.25	31.25		
0.9	19.75	21.00	23.00	24.25	31.25	31.25	34.00		
0.85	19.75								
0.8	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.7	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.65	19.75								
0.6	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.55	19.75								
0.5	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.45	19.75								
0.4	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.35	19.75								
0.3	19.75	21.00	23.00	31.00	35.00	38.00			
0.25	36.00	32.00	38.00	40.00					
0.20	48.00	48.50	48.00	49.00	49.30	49.50			

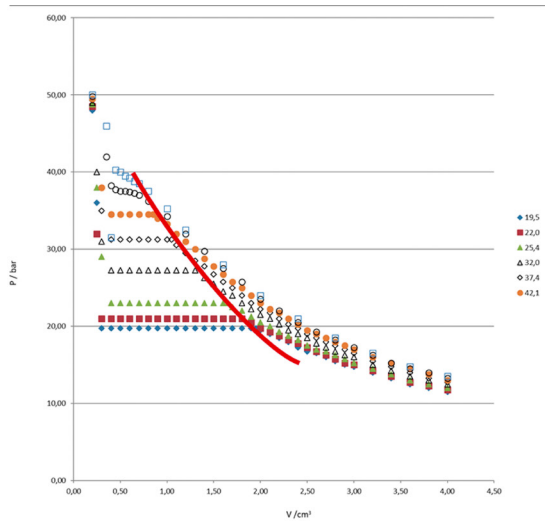


Figure 30. Isoligne des états de vapeur saturée.

Alors, à gauche on observe la succession des états liquides saturés. Ces états, de volume, masse volumique, pression et température différents, ils ont en commun les états du fluide dans lesquels apparaît la première bulle du gaz au sein du liquide. Nous pouvons joindre ces points représentatifs avec une isoligne, comme celle de la Figure 31. Dans les états que nous n'avons pas mesurés, cette courbe nous donne une prédiction de sa situation approximative.

T (°C)		19.5	22.0	25.4	32.0	37.4	42.1	45.5	48.0
V (cm ³)	P (bar)								
4.0	11.50	11.75	12.00	12.50	12.75	13.00			
3.8	12.00	12.25	12.50	13.00	13.25	13.75			
3.6	12.50	12.75	13.00	13.50	14.00	14.50			
3.4	13.25	13.50	13.75	14.25	14.75	15.25			
3.2	14.00	14.25	14.50	15.00	15.50	16.00			
3.0	14.75	15.00	15.25	15.75	16.00	16.50	17.00		
2.9	15.00	15.25	15.75	16.25	16.75	17.00	17.50		
2.8	15.50	15.75	16.25	16.75	17.00	17.50	18.00		
2.7	16.00	16.25	16.75	17.25	18.00	18.50	19.00		
2.6	16.50	16.75	17.00	17.50	18.00	18.50	19.00		
2.5	16.75	17.25	17.50	18.00	18.50	19.00	19.50		
2.4	17.25	17.75	18.25	18.00	19.75	20.25	21.00		
2.3	18.00	18.25	18.75	19.50	20.25	21.00			
2.2	18.50	18.75	19.25	20.25	21.00	21.75			
2.1	19.00	19.25	20.00	21.00	21.75	22.25			
2.0	19.75	19.75	20.50	21.50	22.25	23.00			
1.95	19.75								
1.9	19.75	20.50	21.25	22.25	23.00	24.00			
1.8	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00			
1.7	19.75	21.00	22.00	23.00	24.00	25.00	25.75		
1.65	19.75								
1.6	19.75	21.00	22.00	23.50	24.50	25.75	26.75		
1.5	19.75	21.00	22.00	23.50	25.00	26.75	27.75		
1.4	19.75	21.00	23.00	24.25	26.25	27.75	28.75		
1.3	19.75	21.00	23.00	24.25	26.75	28.50	30.00		
1.2	19.75	21.00	23.00	24.25	26.75	28.50	31.00		
1.1	19.75	21.00	23.00	24.25	27.25	29.50	32.00		
1.05	19.75								
1.0	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	31.25	34.00		
0.9	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	31.25	34.00		
0.85	19.75								
0.8	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.7	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.65	19.75								
0.6	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.55	19.75								
0.5	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.45	19.75								
0.4	19.75	21.00	23.00	27.25	31.25	34.50			
0.35	19.75								
0.3	19.75	21.00	23.00	31.00	35.00	38.00			
0.25	36.00	32.00	38.00	40.00					
0.20	48.00	48.50	48.00	49.00	49.30	49.50			

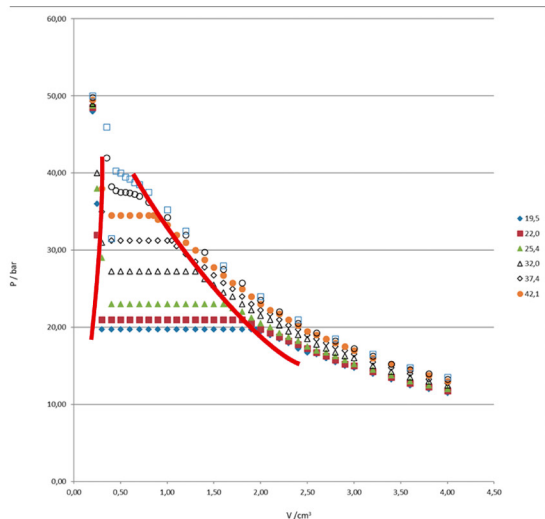


Figure 31. Isoligne des états de liquide saturé.

Il semble que les deux lignes, de liquide et de vapeur saturé aient tendance à s'unir en un point, à mesure que la pression et la température augmentent.

Pouvons-nous observer cela expérimentalement ?

8. Le point critique d'une substance.

Pour observer ce qui se passe avec l'évolution des lignes du liquide et de vapeur saturée, nous allons effectuer une mesure à une température de 45,5°C, suivant la même procédure que les isothermes précédentes.

Le comportement initial de la pression du gaz lorsque nous réduisons le volume est similaire à celui des isothermes ci-dessus: faible augmentation de pression à chaque réduction de volume.

Comme dans les expériences précédentes, à mesure que le volume diminue et que la pression augmente, la première goutte de condensat liquide apparaisse à un moment donné. Cependant, ce phénomène ne se produit pas, si nous regardons la Figure 32.

	T (°C)							
	19,5	22,0	25,4	32,0	37,4	42,1	45,5	48,0
V (cm3)	R (bar)							
4,0	11,50	11,75	12,00	12,50	12,75	13,00	13,25	
3,8	12,00	12,25	12,50	13,00	13,25	13,75	14,00	
3,6	12,50	12,75	13,00	13,50	14,00	14,50	14,50	
3,4	13,25	13,50	13,75	14,25	14,75	15,25	15,25	
3,2	14,00	14,25	14,50	15,00	15,50	16,00	16,25	
3,0	14,75	15,00	15,25	16,00	16,50	17,00	17,25	
2,9	15,00	15,25	15,75	16,25	17,00	17,50		
2,8	15,50	15,75	16,25	16,75	17,50	18,00	18,25	
2,7	16,00	16,25	16,75	17,25	18,00	18,50		
2,6	16,50	16,75	17,00	17,75	18,50	19,00	19,25	
2,5	16,75	17,25	17,50	18,50	19,00	19,50		
2,4	17,25	17,75	18,25	19,00	19,75	20,25	20,50	
2,3	18,00	18,25	18,75	19,50	20,25	21,00		
2,2	18,50	18,75	19,25	20,25	21,00	21,75	22,00	
2,1	19,00	19,25	20,00	21,00	21,75	22,25		
2,0	19,50	19,75	20,50	21,50	22,25	23,00	23,50	
1,95	19,75							
1,9	19,75	20,50	21,25	22,25	23,00	24,00		
1,8	19,75	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	25,75	
1,7	19,75	21,00	22,50	24,00	25,00			
1,65	19,75		23,00					
1,6	19,75	21,00	23,00	24,50	25,75	26,75	27,50	
1,5	19,75	21,00	23,00	25,50	26,75	27,75		
1,4	19,75	21,00	23,00	26,25	27,75	28,75	29,75	
1,3	19,75	21,00	23,00	27,25	28,50	30,00		
1,2	19,75	21,00	23,00	27,25	29,50	31,00	32,00	
1,1	19,75	21,00	23,00	27,25	30,50	32,00		
1,05					31,25			
1,0	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	33,25	34,25	
0,9	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,00		
0,85						34,50		
0,8	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	36,25	
0,7	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,00	
0,65							37,25	
0,60	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,40	
0,55							37,50	
0,50	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	37,50	
0,45							37,75	
0,40	19,75	21,00	23,00	27,25	31,25	34,50	38,25	
0,35							42,00	
0,30	19,75	21,00	29,00	31,00	35,00	38,00		
0,25	36,00	32,00	38,00	40,00				
0,20	48,00	48,50	48,80	49,00	49,30	49,50	49,80	

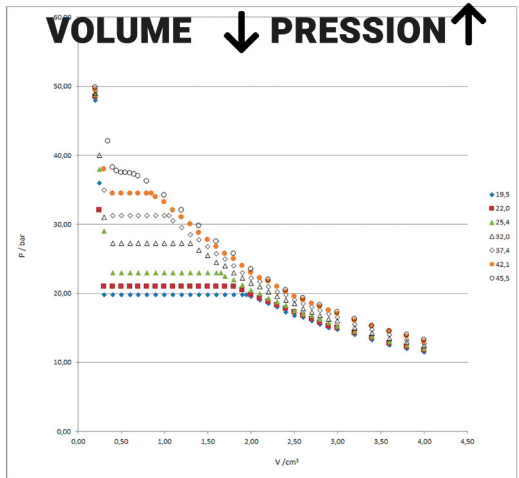


Figure 32. Isotherme de 45,5°C.

Au fur et à mesure que nous avançons dans l'expérience, le comportement de la pression avec la réduction du volume change: au lieu d'une augmentation douce, caractéristique du comportement du gaz, il y a une augmentation plus rapide, caractéristique du liquide. Lorsque nous atteignons des valeurs du volume très faibles, nous observons déjà l'augmentation brutale de la pression, typique du liquide.

En représentant la courbe PV dans la Figure 33, on voit qu'il y a un point d'inflexion en elle, avec une pente horizontale, sans jamais apprécier la coexistence simultanée du liquide et du gaz. Plutôt, il y a eu une transition continue de la phase gazeuse à la phase liquide avec une augmentation graduelle de la masse volumique.

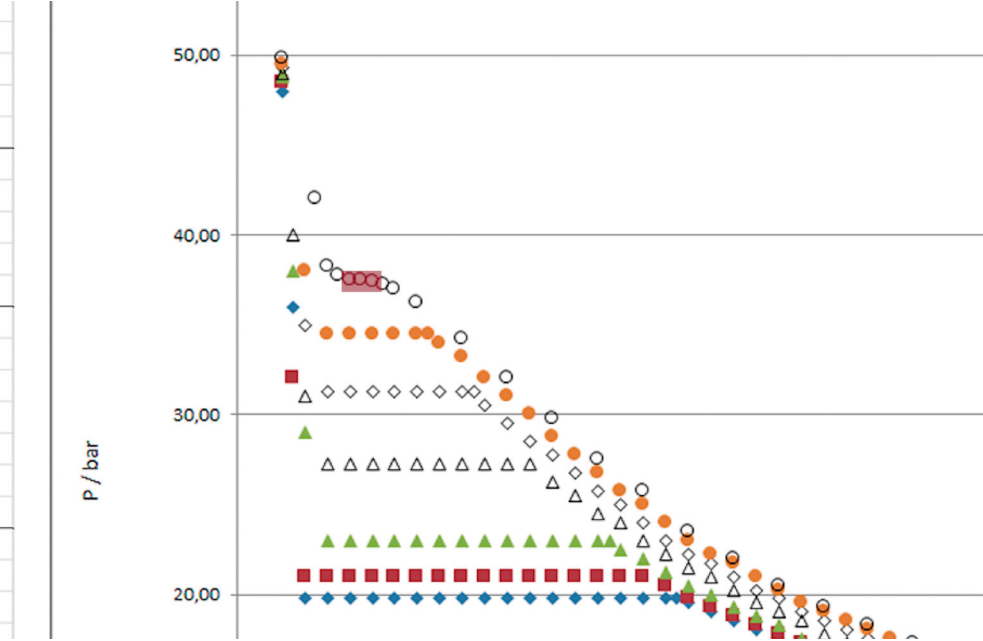


Figure 33. Tangente horizontale dans l'isotherme de 45,5°C.

Maintenant, nous allons effectuer une autre mesure isotherme à 48°C, comme montré dans la Figure 34.



Figure 34. Isotherme de 48°C.

L'expérience est répétée avec la même procédure précédente. A aucun moment la coexistence du gaz avec le condensat liquide n'est observée, mais plutôt une transition progressive de l'état du gaz moins dense à l'état liquide et plus dense avec le comportement de pression correspondant. Dans cette isotherme, aucun point de pente horizontale n'est plus visible.

Il semble donc que le point de pente horizontale de l'isotherme de 45,5 °C soit le point limite, à des températures inférieures, était un segment de transition de la vapeur saturée au liquide saturé, à température et pression constantes.

On pourrait dire que ce point supérieur de la zone liquide-vapeur est à la fois vapeur saturée et liquide saturé. Cette singularité de l'état du fluide est appelée le point critique de la substance, et on la représente dans la Figure 35. Dans le cas de l'hexafluorure de soufre, il est produit à 37,5 bar et 45,5°C.

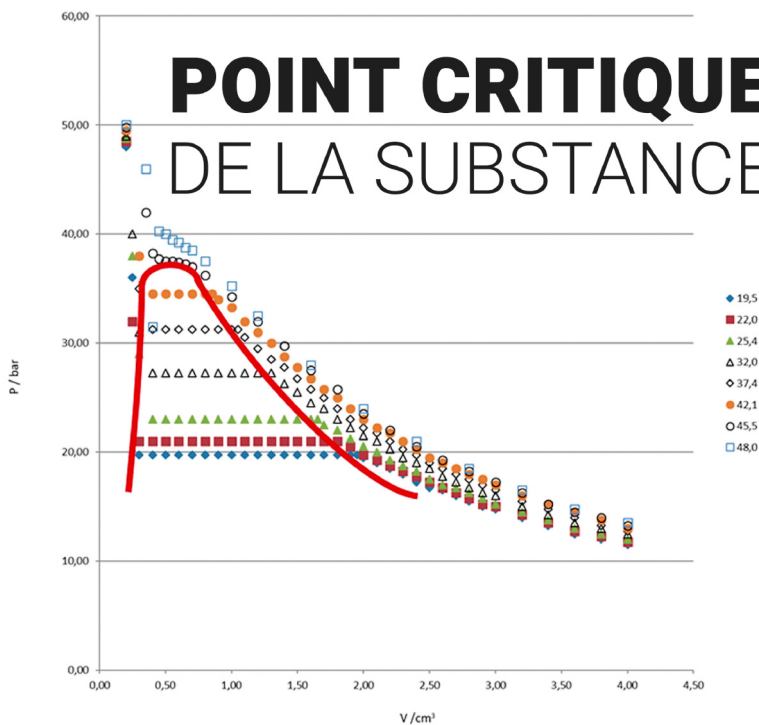


Figure 35. Point critique.

Le point critique est un point fixe de la substance: autant de fois que l'expérience est répétée, dans n'importe quelle direction de variation de la pression, du volume et de la température, elle se produit toujours aux mêmes valeurs de pression, de température et de masse volumique. La Figure 36 représente le résumé de l'ensemble de l'expérience, délimitant toutes les zones du comportement du fluide dans sa transition du liquide à la vapeur.

Équation d'état thermique

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

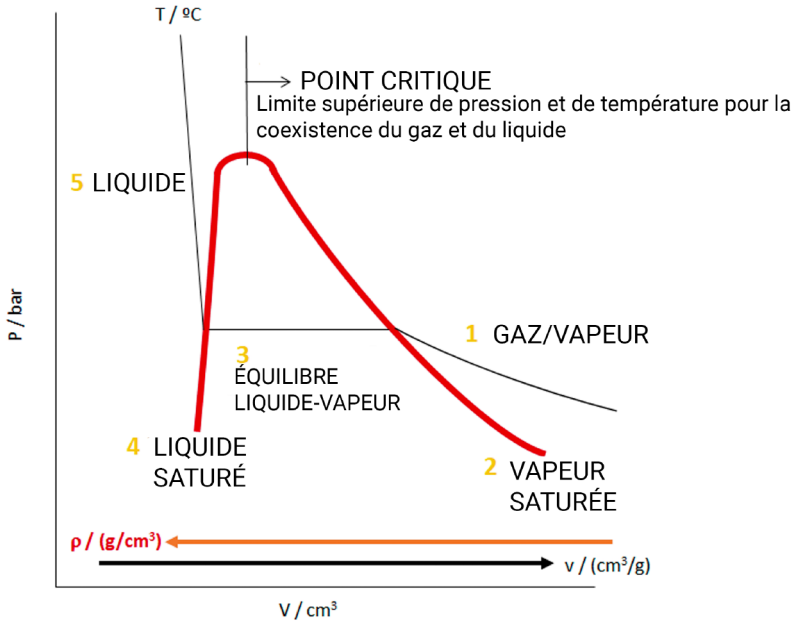


Figure 36. Représentation des zones du comportement du fluide dans sa transition du liquide à la vapeur.

Ce point critique est la limite supérieure de pression et de température dans laquelle le gaz et le liquide de la substance peuvent coexister. Au-delà des valeurs de pression et de température du point critique, la transition du gaz vers le liquide, ou vice versa, se produit avec une variation progressive de la masse volumique du fluide, sans que l'on puisse observer la coexistence de phase gazeuse et de phase liquide, avec la discontinuité de masse volumique entre les deux phases que cela implique.



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

**Servicio de Publicaciones e
Imagen Institucional**