Expérience no 14

LOI DE MARIOTTE - ZERO ABSOLU

1. Introduction

Les expériences de Boyle (1662) et de Mariotte (1676) ont montré qu'à une température t (°C) le produit de la pression P_t et du volume V_t d'un gaz est une constante, pour autant que deux conditions soient satisfaites: la température doit être "suffisamment élevée" et la pression "suffisamment faible". Cela signifie que le volume propre des particules qui constituent le gaz peut être négligé d'une part et que ces particules sont sans interactions mutuelles d'autre part (exception faite des collisions). Alors le gaz est dit parfait et obéit à la relation:

$$p_t V_t = \text{Const} \qquad (1)$$

Vers 1800 Gay-Lussac a établi expérimentalement que le volume d'un gaz "peu comprimé" et maintenu à pression constante varie linéairement avec la température t (°C):

$$V_2 = V_1(1 + \alpha_p \Delta t) \qquad (2)$$

où α_p est le coefficient de dilatation et $\Delta t = t_2 - t_1$. Si on modifie la température d'un gaz en maintenant son volume constant on observe que sa pression varie aussi linéairement avec la température (loi de Charles)

$$p_2 = p_1(1 + \alpha_V \Delta t) \qquad (3)$$

où α_V est le coefficient de tension. Des mesures précises ont montré que α_p et α_V ne diffèrent que très peu pour les gaz ordinaires. On se permettra de les égaler pour les gaz parfaits en posant $\alpha_p = \alpha_V = \alpha$. Choisissant la température t_1 = 0°C on peut écrire les relations (2) et (3):

$$V = V_o\ (1 + \alpha t) \qquad (2')$$
$$p = p_o\ (1 + \alpha t) \qquad (3')$$

V_0 et p_0 étant volume et pression à 0°C. **On remarque qu'on peut faire apparaître une température particulière $t = \theta = -(1/\alpha)$ à laquelle le volume et la pression du gaz seraient nuls.** Un tel gaz idéal serait formé de points matériels sans interaction, ce qui confirme les conditions du gaz parfait posées plus haut.

Cette température particulière θ est la plus basse qui conserve une signification physique. On l'appelle zéro absolu et des mesures précises ont fourni sa valeur:

$$\theta = (-273{,}16 \pm 0{,}01)°\text{C}$$

En posant $T = |\theta| + t$ on définit une nouvelle échelle de températures, dites absolues, qui se mesure en Kelvin (K) en l'honneur de Lord Kelvin (William Thompson).

Les relations (2') et (3') deviennent alors:

$$p = p_o\alpha T \text{ ou } \frac{p}{T} = \text{const} \qquad (2")$$

$$V = V_o\alpha T \text{ ou } \frac{V}{T} = \text{const} \qquad (3")$$

Les relations (1), (2") et (3") peuvent se résumer en une seule, la loi des gaz parfaits:

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

Lorsque la quantité de gaz équivaut à 1 mole, la constante est celle des gaz parfaits:

$$\boxed{pV = RT \text{ avec } R = 8{,}314 \text{ Joule.}(°)^{-1}\text{.mole}^{-1}}$$

Pour une quantité quelconque de gaz on écrit:

$$pV = nRT$$

où n est la fraction molaire.(Nombre de moles dans le volume V).

1.1 Buts de l'experience

- Vérification de la loi de Mariotte : pV = const.
- Détermination du zéro absolu : $\theta = -(1/\alpha)$.

2. Partie expérimentale :

2.1 Appareils a disposition

- Le montage réalisé pour la première expérience(fig.1)est constitué d'un tube gradué qui nous permet de mesurer le volume de gaz et qui est relié à un tube coudé, flexible, contenant du mercure. L'air introduit dans le tube est desséché par le passage au travers du silicagel. Veiller à ce que la température ne varie pas en évitant les dilatations ou contractions trop brusques. Les volumes sont lus sur le tube gradué en cm^3 et les pressions sont données par les hauteurs relatives des niveaux de Hg en lui ajoutant la pression atmosphérique (**$P=h_2-h_1+P_{atm}$**) :(h_1 :hauteur de la colonne de mercure sur le tube de droite et h_2 :hauteur de la colonne de mercure sur le tube de gauche).

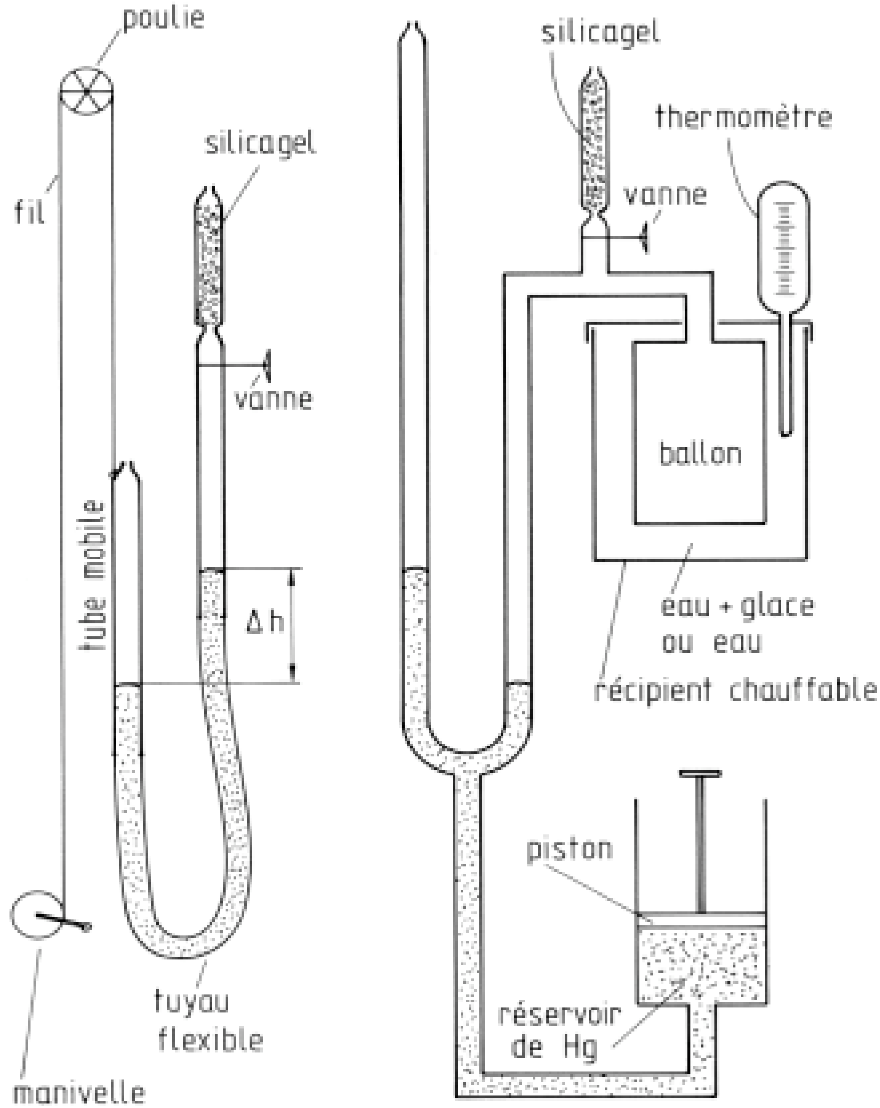


Figure 1 L'appareillage de gauche concerne la vérification de PV=cte. L'appareillage de droite concerne la détermination de θ = - $(1/\alpha)$.

- Le montage réalisé pour la deuxième expérience (fig.1)est constitué d'un ballon contenant de l'air et qui est immergé dans récipient métallique rempli d'eau. Ce dernier est muni d'un système de chauffage électrique permettant d'élever la température du gaz. Un thermomètre permet de mesurer quantitativement la température du système de gaz. Le ballon est relié, par l'intermédiaire d'un tuyau , à un tube en verre coudé, lui même relié à un réservoir de mercure (muni d'un piston). Comme dans l'expérience précédente, le tube coudé est ouvert à l'une de ses extrémités, et fermé par une vanne à l'autre bout. L'air introduit dans le tube est également séché par du silicagel.

2.2 **Manipulation 1 (**Vérification de la loi de Mariotte **)** :

- Mesurer la pression atmosphérique p_a (à mesurer avec le baromètre à mercure se trouvant dans le grand local)

- Au début de l'expérience, nous ouvrons la vanne et nous obtenons $\mathbf{h_2-h_1=0}$ (h_1 :hauteur de la colonne de mercure sur le tube de droite et h_2 :hauteur de la colonne de mercure sur le tube de gauche).
- Après avoir refermé le dispositif, nous remontons graduellement l'extrémité libre du tube et nous mesurons à chaque fois le volume de gaz sur le tube gradué et la différence de hauteur de mercure $\mathbf{h_2-h_1}$ entre les deux branches du tube.
- Les pressions sont données par les hauteurs relatives des niveaux de Hg en lui ajoutant la pression atmosphérique ($\mathbf{P=h_2-h_1+P_{atm}}$).
- Reportons les points de mesures V=f(1/P) sur un graphique et vérifions qu'il s'agit bien d'une droite (d'ou la vérification de la loi de Mariotte :PV=cte).
- Le volume V lu sur le tube gradué ne tient pas compte du volume V_0 compris entre le zéro de la graduation et le robinet de fermeture. La loi de Mariotte s'écrit dans ce cas $p(V+V_O)$ = const.
- Déduire $\mathbf{V_O = const\ 1/p - V}$ (où const=pente de la droite v=f(1/p) et (v,1/p) un point de cette droite).

2.3 **Manipulation 2** (Détermination du zéro absolu : $\theta = -(1/\alpha)$.)

- Il s'agit de trouver la valeur de θ par l'intermédiaire de α. Pour cela, <u>le volume du gaz est maintenu constant</u> et la pression est fonction seulement de la température.
- Ajuster avec le piston les deux niveaux de Hg à la même hauteur **(9 cm)**, fermer le robinet supérieur.
- Refroidir le ballon en l'entourant **complètement** de glace et ajouter de l'eau pour assurer le contact thermique.
- Par définition, la température du gaz dans le ballon sera, à l'équilibre, T=0°C.
- Ramener avec le piston le ménisque de droite au niveau de référence de 9cm (on maintient ainsi le volume constant). Noter la pression p(T) [mm_{Hg}] indiquée par le manomètre.
- Les pressions sont données par les hauteurs relatives des niveaux de Hg en lui ajoutant la pression atmosphérique ($\mathbf{P=h_2-h_1+P_{atm}}$) :($h_1$:hauteur de la colonne de mercure sur le tube de droite et h_2 :hauteur de la colonne de mercure sur le tube de gauche) Remarque : le niveau $\mathbf{h_1}$ doit être toujours ajusté à 9 cm.
- Vider l'eau et remplir avec de l'eau chaude (du robinet) de façon à faire fondre la glace.
- Lorsque toute la glace est fondue et que la bouilloire est pleine d'eau chaude, bien mélanger l'eau avec l'agitateur, rajuster le ménisque à 9cm et noter T et p(T).
- Puis augmenter la température avec la plaque électrique tout en maintenant le ménisque de droite à 9cm. Bien agiter l'eau et noter les températures et pressions et ceci jusqu'à ébullition. <u>La température d'ébullition à la pression P_a se trouve dans les tables</u>.
- **A la fin de l'expérience rétablir la pression atmosphérique en ouvrant doucement le robinet supérieur et vider la bouilloire.**

2.4 Traitement des résultats (Voir feuille de mesures) :

2.4.1 vérification de la loi de Mariotte :

- Faire la représentation graphique de v=f(1/P)
- Déduire de la représentation graphique V_O = const 1/p - v = ? .

2.4.2 Détermination du zéro absolu :

2.4.2.1 <u>première méthode</u>

reporter p en fonction de t (température). L'équation de cette droite est :

$$p=p_0+\alpha p_0 t$$

p_0 étant la pression à 0°C (voir partie théorique). En extrapolant, vous pouvez trouver θ, qui correspond à la température pour laquelle la pression p est nulle (intersection avec l'axe horizontal).

2.4.2.2 <u>deuxième méthode</u> (seulement pour étudiants en physique et micro-nano sciences)

- Les équations (2)-(3') ne peuvent être utilisées telles quelles dans notre cas car le manomètre à mercure et le "capillaire" qui le relie au ballon de volume V (dans la bouilloire) ont un volume v non nul et ne sont pas à la température T du ballon mais à la température ambiante T_a. On utilisera donc la méthode suivante (voir partie théorique pour plus de détails) :
- estimer α^* à partir de $A=\frac{\alpha^*}{(1+\alpha^* t_a)}Pa$ (où A : pente de la droite P=f(T) et Pa la pression à la température ambiante t_a).
- calculer une estimation du facteur de correction F par $F=(1-\frac{v}{V}\frac{1}{(1+\alpha^* t_a)})$ avec: $\frac{v}{V}=0.04\pm0.005$, t_a étant la température ambiante en °C.
- <u>il reste à déduire</u> α de l'expression suivante :

$$\frac{A}{F} = p_a\frac{\alpha}{(1+\alpha t_a)}$$ d'où on tire α puis $|\theta|$

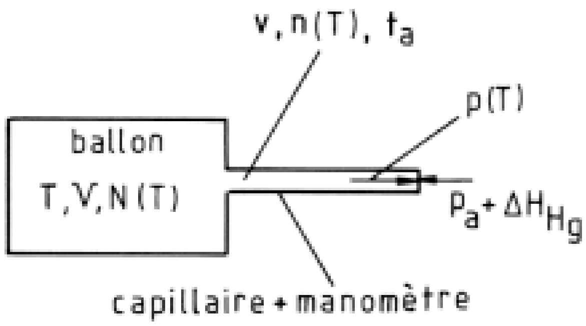
3. <u>Partie théorique :</u>

Détermination du zéro absolu.

Il s'agit de trouver la valeur de θ par l'intermédiaire de α. Pour cela, <u>le volume du gaz est maintenu constant</u> et la pression est fonction seulement de la température. A partir de (3') on tire l'équation de la droite p(t) :

$$p=p_0+\alpha p_0 t \qquad (3''')$$

ce qui permet de tirer α de la pente de la droite, p_0 étant la pression à 0°C.
Cependant cette relation simple ne peut être utilisée telle quelle dans notre cas car le manomètre à mercure et le "capillaire" qui le relie au ballon de volume V (dans la bouilloire) ont un volume v non nul et ne sont pas à la température T du ballon mais à la température ambiante T_a. La formule (3') doit être corrigée. Pour ce faire, on part des considérations suivantes:



1) (V+v) = const.

2) gaz parfait. N^*=nombre de moles dans (v+V). N^* = const.

3) à l'équilibre: pression dans le ballon = pression dans le manomètre
C'est une pression "moyenne" qu'on va devoir estimer.

4) Lorsque T (la température du ballon) varie, N(T) -le nombre de moles dans le ballon- et n(T) -le nombre de moles dans le manomètre et le capillaire- varient, mais $N(T)+n(T)=N^*$ = const.

La loi des gaz parfaits permet d'écrire:

dans le ballon $p(T)=N(T)\dfrac{RT}{V} = n(T)\dfrac{RT_a}{v}$ dans le mano.+capillaire (4)

Le membre de droite est une première approximation car dans cette partie de l'instrument, la température varie de T_a à T. Noter cependant que le volume du capillaire est faible par rapport à celui du manomètre.

(4) donne $n(T) = N(T)\dfrac{T}{T_a}\dfrac{v}{V}$ alors $N(T) = N^*-n(T) = \dfrac{N^*}{1+\dfrac{T}{T_a}\dfrac{v}{V}}$ (5)

d'où avec (4) et (5): $p(T) = \dfrac{RN^*}{V}\dfrac{T}{(1+\dfrac{T}{T_a}\dfrac{v}{V})}$ (6)

Il faut connaître N^*. Pour ce faire on introduit <u>dans tout le dispositif</u> de l'air à la pression atmosphérique p_a à la température $T = T_a$ (température ambiante). Dans ces conditions (6) donne:

$$p_a = \frac{RN^*}{V} \frac{T_a}{(1 + \frac{v}{V})}$$

d'où on tire RN^* qu'on introduit dans (6). Il vient alors:

$$p(T) = p_a \frac{T}{T_a} \frac{(1 + \frac{v}{V})}{(1 + \frac{T}{T_a}\frac{v}{V})} \qquad (7)$$

Si $v<<V$ $p(T) \Rightarrow p_a \frac{T}{T_a}$ et si $v>>V$ $p(T) \Rightarrow p_a$ comme il se doit.

Dans le montage expérimental à disposition $\frac{v}{V} \approx 0.04$, $T_a \leq 373K$ et $T_a \approx 300K$. Donc $\frac{T}{T_a}\frac{v}{V} < 1$. (7) devient alors ($\frac{1}{1 + x} \approx 1-x$ pour $x<1$):

$$p(T) = p_a \frac{T}{T_a} (1+\frac{v}{V})(1-\frac{T}{T_a}\frac{v}{V}) \qquad (8)$$

Comme $T = t+\frac{1}{\alpha} = \frac{1 + \alpha t}{\alpha}$ (voir pages 1 et 2)

$$p(t) = p_a \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_a} + p_a \frac{v}{V} \frac{\alpha}{(1 + \alpha t_a)^2} (1+\alpha t)(t_a-t)$$

puisque $\alpha t<1$ (t en °C!) on admettra que $(1+\alpha t) \approx 1$ et on obtient:

$$\boxed{p(t) = p_a \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_a} + p_a \frac{v}{V} \frac{\alpha}{(1 + \alpha t_a)^2} (t_a-t) \qquad (9)}$$

A ces approximations près, p(t) est linéaire en t. La pente A de la droite p(t) est donnée par

$$A=\frac{dp}{dt}=p_a \frac{\alpha}{(1 + \alpha t_a)} - p_a \frac{v}{V} \frac{\alpha}{(1 + \alpha t_a)^2}$$

$$\boxed{A = p_a \frac{\alpha}{(1 + \alpha t_a)} (1-\frac{v}{V}\frac{1}{(1 + \alpha t_a)} \qquad (10)}$$

qui peut se réécrire :

$$A = p_a \frac{\alpha}{(1+\alpha t_a)} F \qquad (10')$$

avec F étant défini comme un facteur de correction.

On estimera la valeur de F de la manière suivante:
i) estimer α^* à partir de la pente de la droite.
ii) calculer une estimation de F par $F=(1-\frac{v}{V}\frac{1}{(1 + \alpha^* t_a)})$ avec:

$\frac{v}{V}$=0.04±0.005, t_a est la température ambiante en °C.

alors:

$$\boxed{\frac{A}{F} = p_a \frac{\alpha}{(1+\alpha t_a)} \text{ d'où on tire } \alpha \text{ puis } |\theta| \qquad (11)}$$

N.B. Les variations du volume V en fonction de t peuvent être négligées. En effet, si a 0°C le volume est V_o, à la température t $V(t)= V_o(1+\gamma t)$ où $\gamma=1.1\ 10^{-5}\ (°)^{-1}$ est le coefficient de dilatation en volume de l'acier. Avec les relations (1) et (2):

$$p_t V_t = p_t V_o(1+\gamma t) = p_o V_o(1+\alpha' t) \quad \alpha' = \text{valeur exacte de } \alpha$$

et alors $\alpha' = \frac{p_t - p_o}{p_o t} + \frac{p_t}{p_o}\gamma = \alpha + \frac{p_t}{p_o}\gamma$. Le dernier terme est de l'ordre de $(900/700)10^{-5} = 1.3\ 10^{-5}$ petit par rapport à $\alpha=3.66\ 10^{-3}$.

Calculer $\lvert\theta\rvert$ à partir de (3''') et comparer avec $\lvert\theta\rvert$ tiré de (11)

Ajili.Lassaad 10 mars 2004
rev : GG, 27 mars 2006