

Photo 5

Pour mesurer la température nous utilisons de préférence des thermomètres à résistance de platine. Un thermomètre, étalonné par le constructeur aux quatre points principaux (oxygène, glace, eau, soufre) et branché sur un pont de Muller mesurant le dix-millième d'ohm, nous sert d'étalon secondaire, moyennant quoi une température se fixe sur l'échelle internationale.

Ajoutons pour clore ce paragraphe qu'un atelier (photo 6) et un bureau d'études sont les auxiliaires indispensables d'un laboratoire de hautes pressions.

Les méthodes de calcul.

L'équation d'état d'un gaz gagne à prendre un aspect proche de l'équation des gaz parfaits :

$$pv = zRT$$

et qui n'en diffère que par la présence du facteur z . Celui-ci, qui assume tous les écarts à la « perfection », est le facteur de compressibilité du gaz. Etant par nature un rapport :

$$z = \frac{pv}{RT}$$

z est un nombre pur, indépendant du choix des unités. Chercher à établir la dépendance expérimentale de z d'avec la pression et la température, c'est en bref étudier la « compressibilité » du gaz.

Les résultats deviennent très parlants quand z est représenté en fonction de la pression par une famille d'isothermes. Cette façon de faire n'a évidemment rien d'exclusif. D'autres, par exemple, préfèrent exprimer z en fonction de la densité, ce qui donne effectivement des isothermes plus régulières, mais beaucoup moins pratiques à l'usage.

Pour étudier la compressibilité d'un gaz ou d'un mélange gazeux, nous avons choisi la méthode d'Amagat qui consiste à comprimer un gaz dans une ampoule à renflements par injection progressive de mercure. Comme ce dernier (p. f. : -39°C , p. éb. : 356°C) empêche le travail de rester précis au-delà de 150°C , nous avons également adopté la méthode de Burnett, où tout se fait sans mercure ni ampoule, pour étendre les investigations jusqu'à 500°C (1.000°C dans d'autres laboratoires).

Nous exposerons au préalable les calculs relatifs à la méthode d'Amagat.

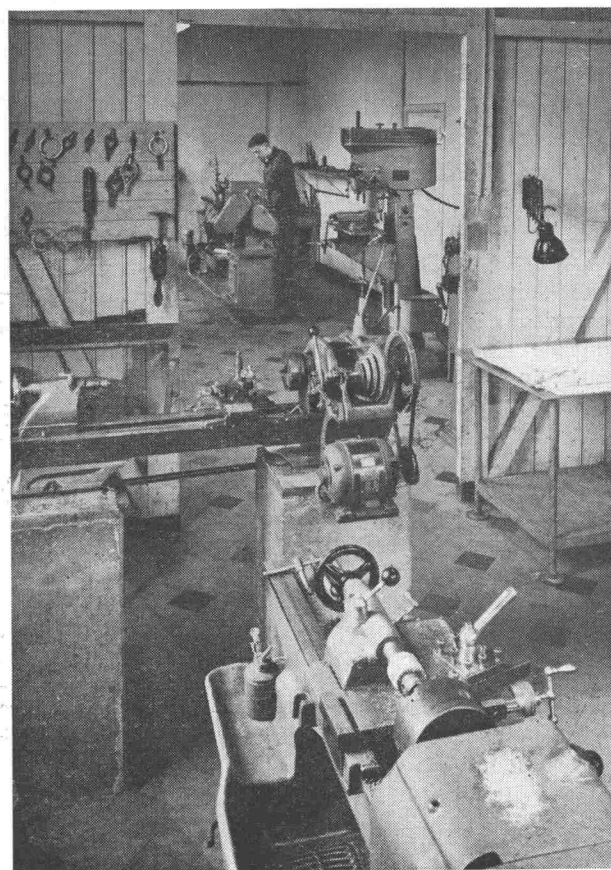


Photo 6

Appelons

$$V_1 > V_2 > \dots > V_i > \dots$$

la suite des volumes qu'une ampoule à renflements offre au gaz. Celui-ci rétrograde d'un volume au volume suivant lorsque le mercure empiète sur lui de la valeur d'un renflement. Posons

$$V_i = x_i V_1 \quad (i = 1, 2, \dots)$$

Les x_i sont indépendants de la température de l'ampoule et de la pression qu'elle subit (*). Mais V_1 dépend de ces variables et s'écrit :

$$V_1 = V_1^0 (1 + \alpha t) [1 - \beta (p - 1)] \\ \simeq V_1^0 (1 + \alpha t) (1 - \beta p)$$

Nous avons désigné par V_1^0 le volume normal de l'ampoule (à 0° C et 1 atm), par α le coefficient moyen de la dilatation cubique du verre et par β son coefficient de compressibilité (**).

Donc

$$\frac{p_i V_i}{V_1^0} = p_i x_i (1 + \alpha t) (1 - \beta p_i) \quad (i = 1, 2, \dots)$$

Le second membre est tiré de l'expérience : les x_i proviennent d'un jaugeage de l'ampoule, fait à part et à une température appropriée ; les pressions p_i sont lues à la balance manométrique au cours de l'expérience puis ramenées, par correction, à ce qu'elles doivent être au sein du gaz et enfin traduites en atm ; la température Celsius t est celle du bain thermostatique.

Nous introduirons la notation abrégée X_i :

$$X_i = p_i x_i (1 + \alpha t) (1 - \beta p_i) \quad (i = 1, 2, \dots)$$

Après l'étude expérimentale d'un remplissage (ce dernier mot désigne une provision de gaz emprisonnée dans l'ampoule sous une pression initiale convenable), on porte les pressions obtenues en abscisses et les X_i correspondants en ordonnées. Les points se disposeront aux erreurs près sur autant d'isothermes qu'on aura appliqué de températures différentes au gaz. Des courbes sont ensuite lissées à raison d'une par isotherme. Le lissage d'une courbe expérimentale est un procédé qui sera expliqué à la fin du paragraphe.

(*) L'ampoule presque tout entière baigne dans l'huile comprimée. Le mercure sert de tampon entre l'huile et le gaz et aussi de piston mobile. Soumise à une pression pratiquement hydrostatique, l'ampoule n'éclate donc pas, mais se contracte dans son ensemble et dans chacune de ses parties.

(**) $\beta \cdot 10^{-6} = 2,28 \text{ atm}^{-1}$

t	$\alpha \cdot 10^6$	t	$\alpha \cdot 10^6$
25	22,984	deg ⁻¹	100 : 23,979
50	23,160		125 : 24,494
75	23,548		150 : 25,080

Ces coefficients se rapportent à l'Iena 16 III.

Le premier remplissage se fait sous une pression initiale aussi proche que possible de 1 atm et à une température égale à $(0 \pm 0,01)^\circ \text{C}$. Le gaz est alors graduellement comprimé à cette température ; les points de l'isotherme 0° C sont donc :

abscisses : $p_1 \simeq 1 \text{ atm}, p_2, \dots, p_i \dots$

ordonnées : $X_1 = p_1 x_1, X_2, \dots, X_i \dots$

La courbe (lissée) est alors extrapolée vers les pressions nulles, fournissant une ordonnée limite que nous désignerons par X_0 . Dans ces conditions le gaz est devenu parfait, et l'on a bien :

$$X_0 = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p_i V_i}{V_1^0} \right)_{p=0} = \frac{1}{V_1^0} (p_i V_i)_{\text{parfait}}$$

Si nous divisons tous les X_i de l'isotherme 0° C par X_0 , nous obtenons bien les facteurs de compressibilité correspondants, en effet :

$$\frac{X_i}{X_0} = \frac{\frac{1}{V_1^0} (p_i V_i)}{\frac{1}{V_1^0} (p_i V_i)_{\text{parfait}}} = \frac{p_i V_i}{nR \cdot 273,15} = z_i$$

Dans l'expression $nR \cdot 273,15$, le facteur n est mis pour le nombre de moles de l'échantillon gazeux. Nous l'avons fait apparaître, parce que $V_1 : n$ est le volume spécifique molaire du gaz (sous la pression p_i) ; mais heureusement n ne doit pas être connu (*), ni le volume normal V_1^0 de l'ampoule.

Les autres isothermes du premier remplissage ne peuvent plus être extrapolées correctement vers les pressions nulles, parce qu'elles débutent à une pression relativement élevée. Cela provient de ce que le volume V_1 de l'ampoule complète n'est signalé par aucun contact électrique. Le traitement mathématique approprié à ces isothermes est donc un peu différent. Soit les points de l'isotherme $t^\circ \text{C}$:

abscisses : $p_2, p_3, \dots, p_i, \dots$

ordonnées : $X_2, X_3, \dots, X_i, \dots$

On divise tous les X_i par $X_0 (t + 273,15) : 273,15$ pour en tirer le facteur de compressibilité correspondant ; en effet :

$$\frac{X_i}{X_0 (t + 273,15) : 273,15} = \frac{p_i V_i}{nR (t + 273,15)} = z_i$$

(*) n échappe à la mesure directe dans notre version de la méthode d'Amagat.