

Les remplissages suivants sont faits sous des pressions initiales de plus en plus fortes, mais le jeu de températures est toujours gardé le même ; il y a alignement complet des températures sur celles du premier remplissage. Les points expérimentaux sont tous traités comme tout à l'heure, en ce sens qu'à une pression p_i on fait correspondre une ordonnée expérimentale X_i égale à $p_i x_i (1 + \alpha t)(1 - \beta p_i)$. La forme des ampoules varie en général d'un remplissage à l'autre, de sorte que les x_i , les volumes normaux V_0 des ampoules et les masses des échantillons gazeux sont discontinus. Comment obtenir, dans ces conditions, une continuité entre le premier et le second remplissage, le second et le troisième, et ainsi de suite ? La réponse est beaucoup plus simple qu'elle n'en a l'air, car ce qu'on cherche c'est le facteur de compressibilité z . Or celui-ci ne dépend pas de telle ou telle ampoule particulière, ni de la masse gazeuse emprisonnée. La continuité est donc réalisée par z lui-même. Donc aussi la seule inconnue par remplissage est le facteur de proportionnalité, grâce auquel les X_i deviennent convertibles en z_i .

Voici comment s'ajuste une isotherme du second remplissage sur l'isotherme correspondante du premier remplissage dont toutes les courbes ont été lissées et exprimées en z . On prend la première pression (et si possible quelques suivantes) du second remplissage, on pointe l'ordonnée z qui lui correspond sur la courbe lissée et on calcule le rapport :

$$\frac{z \text{ (1^{er} rempl.)}}{X_i \text{ (2^e rempl.)}} = k$$

En utilisant toutes les isothermes et en faisant intervenir le plus possible de pression du second remplissage dans la recherche de k , les valeurs qu'on trouvera pour ce nombre seront légèrement différentes à cause des erreurs expérimentales. La moyenne \bar{k} sera la valeur retenue.

Il est clair que le facteur de compressibilité est donné par la relation

$$z_i \text{ (2^e rempl.)} = \bar{k} X_i \text{ (2^e rempl.)}$$

En principe le travail devrait s'arrêter ici. En fait, il faut relisser les isothermes dans leur intégralité et quelque fois même par itération, en apportant

des retouches successives à la valeur moyenne \bar{k} . Mais ce travail complémentaire n'est pas fastidieux.

Ceci fait, on ajuste le troisième remplissage sur l'ensemble des deux premiers par le même procédé, et ainsi de proche en proche, mais en ayant soin de relisser toutes les isothermes avant d'aborder une nouvelle étape.

Cette façon de procéder est incomparablement moins laborieuse que par les moindres carrés. Elle est plus sûre que d'autres façons que nous avons

essayées entretemps. Son application à l'étude du méthane, par exemple, a donné entière satisfaction.

Il nous reste encore à décrire le lissage d'une isotherme. Les points expérimentaux sont portés en graphique (p_i en abscisse et X_i en ordonnée). On trace une droite auxiliaire à travers les points, de manière qu'il y ait à peu près autant de points de part et d'autre de la droite. Le coefficient angulaire m de la droite

$$Y = mp + a$$

peut être arrondi si on le désire ; l'ordonnée à l'origine ne doit pas l'être. On calcule la différence

$$X_i - Y_i = X_i - (mp_i + a)$$

relative à chacun des pressions p_i .

On établit un nouveau graphique, à très grande échelle cette fois, en portant les p_i en abscisses et les $(X_i - Y_i)$ en ordonnées. Une courbe est alors tracée à l'aide d'un pistolet souple. Elle a généralement l'allure d'un dôme et doit passer aussi près des points que possible.

On dresse une table à pas régulier, sans se soucier des pressions expérimentales : le pas choisi pour la pression (nous le noterons Δp) peut être de 5, 25 ou 100 atm, selon que les pressions sont basses, moyennes ou élevées. On relève les ordonnées de la courbe correspondant aux pressions p , $p + \Delta p$, $p + 2\Delta p$, ... et on les inscrit au crayon, en colonne à côté de la colonne des abscisses. On calcule ensuite, en les disposant en colonne, les différences premières des ordonnées, que nous noterons $\Delta_1 (X - Y)$. Il faut adjoindre une colonne des différences secondes $\Delta_2 (X - Y)$ et parfois même une colonne de différences troisièmes $\Delta_3 (X - Y)$.

Les différences premières présentent des zones d'irrégularité. Le lissage de la table est l'opération qui consiste à supprimer ces zones, en retouchant, à la gomme et au crayon, la colonne des ordonnées. Ce premier travail va partiellement modifier les $\Delta_1 (X - Y)$ et les différences suivantes. On essaye alors de régulariser la colonne des $\Delta_2 (X - Y)$, par la retouche des colonnes précédentes en des endroits déjà moins nombreux et mieux localisés. Quant aux différences troisièmes, elles resteront généralement chaotiques, à cause des erreurs d'origine expérimentale qui s'y sont accumulées.

Une table lissée est essentiellement une table interpolative. Revenant aux pressions expérimentales p_i , on calcule à l'aide de la table les $(X - Y)$ correspondants que l'on note $(X_i - Y_i)_{\text{calc}}$.

De là :

$$X_{i \text{ calc}} = (X_i - Y_i)_{\text{calc}} + mp_i + a.$$

car $Y_{i \text{ calc}}$ est évidemment restée l'ordonnée de la droite auxiliaire $Y = mp + a$.

Les $X_{i \text{ calc}}$ sont les ordonnées importantes de la courbe lissée, qu'il est d'ailleurs inutile de tracer.

La méthode d'Amagat.

a. - Description de la méthode.

La méthode que nous utilisons dérive de celle d'Amagat (1). Une quantité inconnue d'un gaz ou d'un mélange gazeux est enfermée dans une ampoule volumétrique à renflements comprenant des électrodes dans ses parties capillaires. L'ampoule, placée dans une chambre à expériences, plonge par son bec dans du mercure. Lorsqu'une pression est exercée sur le mercure, celui-ci pénètre dans l'ampoule; on l'arrête au moment où il provoque un signal électrique en touchant une électrode. Une fois l'équilibre thermique obtenu, la pression exercée sur le mercure est mesurée à la balance manométrique. La température du gaz est celle du bain thermostatique et le volume qu'il occupe est déduit d'un jaugeage préalable de l'ampoule.

A une température donnée, on obtient autant de valeurs isothermes de pression (et de volume) qu'il y a d'électrodes dans l'ampoule. Les isothermes sont habituellement espacées de 25 en 25° C. La masse de l'échantillon gazeux ne doit pas être connue.

Avec des remplissages successifs, sous une pression initiale croissante, l'étude d'un gaz peut être poussée jusqu'à la pression maximale supportée par la balance manométrique, à savoir 3.000 atm.

Du point de vue thermique, la méthode est limitée vers le bas par la congélation du mercure, et vers le haut par le fonctionnement de l'ensemble.

b. - Jaugeage d'une ampoule.

Un volume partiel de l'ampoule est désigné par V_i ; il est compté à partir du capillaire supérieur scellé à la flamme, jusqu'à l'électrode de platine portant le numéro d'ordre i . Le volume total intervenant dans les mesures de compressibilité est V_1 , et on a $x_i = V_i : V_1$ (fig. 1).

Les ampoules « haute pression » comprennent encore à la partie inférieure un renflement de garde dont le rôle est d'empêcher les pertes accidentelles de gaz lorsque le mercure est au voisinage de la première électrode. Matériellement parlant, le volume total d'une telle ampoule est égal à V_0 , mais cette dernière grandeur n'est pas essentielle.

Les x_i ne dépendent pas de la température, puisque $x_i = V_i^t : V_1^t = V_i^0 : V_1^0 = \text{etc.}$ L'ampoule peut donc être jaugée à une température commode qu'on maintiendra constante. Au moment du jaugeage, le capillaire supérieur de l'ampoule (qui sera scellé à la flamme plus tard) communique avec une pompe à vide et une bouteille d'air

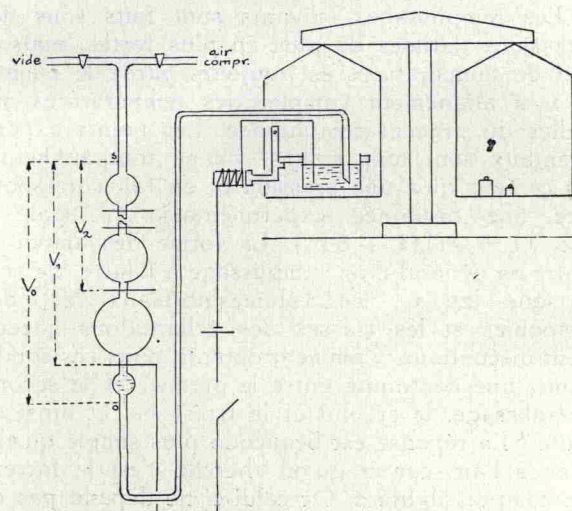


Fig. 1

comprimé, munie d'un détendeur. Ce dispositif assure les allées et venues du mercure dans l'ampoule.

Le capillaire inférieur de l'ampoule est soudé à un autre qui aboutit dans un godet rempli de mercure. L'extrémité noyée de ce capillaire est coupée en biseau pour empêcher la formation d'une bulle d'air qui pourrait scinder la colonne mercurielle. Le mercure, en touchant une électrode de platine, ferme le circuit d'un électro-aimant, lequel libère l'attache qui maintient le godet suspendu au-dessus du plateau de la balance. Ce déclenchement a pour double effet de déposer le godet et d'interrompre l'admission du mercure dans l'ampoule. Le jaugeage des différentes portions de l'ampoule est ainsi rendu automatique, excepté aux repères extrêmes, marqués o et s sur la figure, où le mouvement du mercure est suivi à la loupe et le circuit de l'électro-aimant fermé à la main. Les repères o et s sont matérialisés sur l'ampoule par des filaments de picéine.

L'ampoule en jaugeage est immergée dans l'eau d'une petite cuve thermostatique à parois de verre, non représentée sur la figure.

c. - Mesures préliminaires servant à corriger la pression.

L'ampoule, après jaugeage, est fixée à un statif spécial qui se visse dans une gaine en acier inoxydable. On introduit dans la gaine une quantité de mercure — un peu plus qu'il n'en faut pour occuper toute l'ampoule — puis on achève de remplir la gaine avec de l'huile et on en rajoute s'il le faut dans la suite des opérations. Le capillaire supérieur