

- p^t la pression du gaz à la température Celsius t ,
 p_{man} la pression mesurée à la balance manométrique,
 p_{atm} la pression atmosphérique du moment, ramenée de la température ambiante θ à 0°C ,
 Δp^t la correction cherchée : $\Delta p^t = p^t - p_{\text{man}}$
 L la hauteur d'huile entre le haut de la gaine et le piston de la balance manométrique. L'huile est à la température ambiante $\theta^\circ\text{C}$,
 β_m le coefficient de compressibilité du mercure,
 β_h le coefficient de compressibilité de l'huile.

Exprimons, pour sauvegarder l'homogénéité de la formule, toutes les pressions en mm de mercure à 0°C , dans le champ gravifique du lieu, et formons l'équation d'équilibre hydrostatique du système (fig. 4) :

$$\begin{aligned}
 p^t + y_i^t(1 - \alpha_m t + \beta_m p_{\text{man}}) &= p_{\text{man}} + \\
 p_{\text{man}} + L \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} (1 - \alpha_h \theta + \beta_h p_{\text{man}}) &+ \\
 + l_i^t \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} (1 - \alpha_h t + \beta_h p_{\text{man}}) &
 \end{aligned}$$

Après quelques transformations, l'équation devient :

$$\begin{aligned}
 \Delta p^t = p_{\text{atm}} + L \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} (1 - \alpha_h \theta) + l_i^t \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} (1 - \alpha_h t) - & \\
 y_i^t (1 - \alpha_m t) & \\
 + (L \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} \beta_h + l_i^t \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} \alpha_h - y_i^t \beta_m) p_{\text{man}} &
 \end{aligned}$$

Les termes dépendant de la pression p_{man} sont négligeables en raison de la petitesse des grandeurs qui y figurent. La correction se réduit donc à

$$\Delta p^t = p_{\text{atm}} + L \frac{\rho_h^0}{\rho_m^0} (1 - \alpha_h \theta) - u_i^t$$

l'expression u_i^t a déjà été définie (sub litt. c.) La pratique a montré que u_i^t peut légitimement être tiré d'une formule interpolative :

$$u_i^t = u_i^0 + \frac{u_i^{100} - u_i^0}{100} t$$

Pour traduire Δp^t en atmosphères internationales, il faut lui appliquer le facteur de conversion 0,00131652 approprié au champ gravifique du laboratoire.

Finalement, la pression du gaz est donnée par la formule :

$$p^t = p_{\text{man}} + 0,00131652 \Delta p^t \text{ en atm.}$$

La méthode de Burnett.

a. - Aperçu théorique.

La méthode repose sur une théorie très simple. Un échantillon gazeux (gaz pur ou mélange) est enfermé dans un récipient de volume V sous une pression que nous désignons par p_i . On laisse le gaz se détendre dans un deuxième récipient V' et on mesure la pression p_{i+1} qu'il possède dans le volume $V + V'$ lorsqu'il est revenu à la température de départ. Les facteurs de compressibilité étant

$$z_i = \frac{p_i V}{nRT} \quad \text{et} \quad z_{i+1} = \frac{p_{i+1} (V + V')}{nRT}$$

leur rapport est donné par

$$\frac{z_i}{z_{i+1}} = \frac{p_i}{p_{i+1}} \cdot \frac{1}{k} \quad \text{avec} \quad k = \frac{V + V'}{V}$$

La masse inconnue du gaz n'y figure plus.

Le facteur k ne dépend pas théoriquement de la température si les récipients sont faits du même métal. Pratiquement, à cause des joints, il faut rendre les récipients aussi identiques que possible. De même, k est indépendant de la pression si elle est modérée, mais ceci cesse d'être vrai aux fortes pressions. Il y a donc avantage à étudier k à part, à l'aide d'un gaz comme l'hélium dont les propriétés sont bien connues.

Nous ferons encore appel à quelques considérations, en traitant k comme une constante pour la facilité. Prenons le cas de détentes en cascades. Le gaz, enfermé dans V sous la pression p_1 , se détend dans V' , préalablement vidé, jusqu'à la pression p_2 . La communication entre V et V' étant coupée, la portion gazeuse qui occupe V' est évacuée. Le gaz qui reste dans V sous la pression p_2 est de nouveau détendu dans V' jusqu'à la pression p_3 et ainsi de suite.

La situation est donc la suivante :

$$\begin{array}{l}
 \text{détente n}^\circ 1 \quad \frac{z_1}{z_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{1}{k} \\
 \text{n}^\circ 2 \quad \frac{z_2}{z_3} = \frac{p_2}{p_3} \cdot \frac{1}{k} \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \text{n}^\circ i \quad \frac{z_i}{z_{i+1}} = \frac{p_i}{p_{i+1}} \cdot \frac{1}{k} \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 \text{n}^\circ j \quad \frac{z_j}{z_{j+1}} = \frac{p_j}{p_{j+1}} \cdot \frac{1}{k}
 \end{array}$$

En multipliant entre elles toutes les égalités à partir de i jusqu'à j , nous obtenons une relation plus générale et symétrique :

$$\frac{z_i}{z_{j+1}} = \frac{p_i}{p_{j+1}} \cdot \frac{1}{k^{j+1-i}} = \frac{p_i}{p_{j+1}} \cdot \frac{k^i}{k^{j+1}}$$

Si nous lisons la courbe relative à n détentes ordonnées : $p_1 : p_2$, $p_2 : p_3$, ..., $p_n : p_{n+1}$ abscisses : p_2 , p_3 , ..., p_{n+1} et l'extrapolons vers les pressions nulles, nous obtenons la valeur de k . En effet, d'après la formule générale :

$$\lim_{p_{n+1} \rightarrow 0} \left(\frac{z_n}{z_{n+1}} \right) = \frac{1}{k} \lim_{p_{n+1} \rightarrow 0} \left(\frac{p_n}{p_{n+1}} \right) \text{ et } k = \lim_{p_{n+1} \rightarrow 0} \left(\frac{p_n}{p_{n+1}} \right)$$

La valeur de k , celle du moins qui est valable pour les pressions modérées, peut donc être tirée de l'expérience sans faire aucune mesure de volume.

D'autre part, on tire de la formule générale

$$z_i = \frac{z_{n+1}}{p_{n+1} k^{n+1}} p_i k^i$$

et on obtient par un passage à la limite :

$$z_i = p_i k^i \lim_{p_{n+1} \rightarrow 0} \left(\frac{z_{n+1}}{p_{n+1} k^{n+1}} \right) = \frac{p_i k^i}{\lim_{p_{n+1} \rightarrow 0} (p_{n+1} k^{n+1})}$$

La valeur limite du dénominateur s'obtient par extrapolation vers les pressions nulles de la courbe lissée :

ordonnées : $p_1 k^1$, $p_2 k^2$, ..., $p_{n+1} k^{n+1}$

abscisses : p_1 , p_2 , ..., p_{n+1}

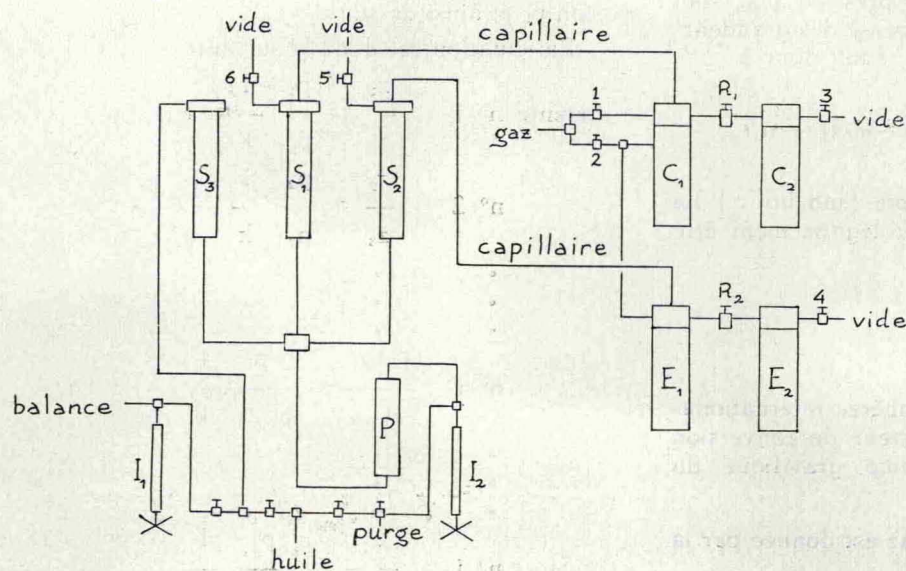


Fig. 5

Cette valeur peut être connue avec une précision suffisante en supposant k constant. En ce qui concerne le numérateur $p_i k^i$, k dépend de la pression lorsque celle-ci est grande.

b. - Les montages de Burnett et de Schneider.

Burnett (2) dans son travail à pression et température modérées (150 atm, 150° C), a utilisé des récipients volumineux (800 cm³ environ) immergés dans un bain d'huile. Le fluide utilisé pour la pression antagoniste est également de l'huile. Celle-ci communique directement avec la balance manométrique, tandis qu'un diaphragme solidaire d'un contacteur électrique sépare l'huile du gaz. La pression antagoniste est donc mesurée et rendue égale à la pression du gaz par l'entremise du diaphragme qui fonctionne comme un appareil de zéro.

Schneider (3) a adapté la méthode aux hautes températures (jusqu'à 1.200° C) en substituant au séparateur à diaphragme un séparateur à mercure placé entre les récipients et la balance manométrique. Il a dû ajouter des conduits capillaires qui constituent pour le gaz autant d'espaces nuisibles.

La méthode de Schneider se distingue aussi par des procédés de calcul raffinés (4).

c. - Notre version de la méthode.

Les récipients V et V' sont constitués par des cylindres à paroi mince contenus dans des chambres résistantes. Durant le remplissage de V on provoque une pression antagoniste dans la chambre pour que le cylindre à paroi mince n'ait pas à souffrir. Lors de l'expansion du gaz dans V' , la pression antagoniste diminue progressivement autour de V et augmente autour de V' . Grâce à cette précaution, la constante de k est pratiquement assurée au-dessous de 150 atm.

Nous ne donnerons du montage, assez compliqué dans les détails, qu'un schéma de principe (fig. 5). C_1 et C_2 sont les chambres résistantes renfermant les récipients proprement dits. Ceux-ci communiquent entre eux par le robinet de détente R_1 . Le premier récipient communique en outre, et en permanence, avec le séparateur S_1 . Il peut être rempli de gaz sous pression par le robinet 1. Le second récipient peut être vidé par le robinet 3.