

Pour chacune de ces autres isothermes, on pointe et on lisse la courbe

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

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

Les X_i sont ensuite divisés par $X_0 (t + 273,15) / 273,15$ ce qui fournit les z_i correspondants, en effet :

$$\frac{X_i}{X_0 (t + 273,15) : 273,15} = \frac{p_i V_i}{(p_i V_i) \text{ parfait}} = z_i \quad (\text{à } t^\circ \text{C})$$

Pour les remplissages suivants, les opérations sont conduites semblablement, mais en déterminant au préalable un facteur k d'ajustement, calculé comme suit. On utilise la première pression mesurée sur un isotherme (et si possible quelques pressions suivantes) et on calcule le rapport

$$\frac{z \text{ (1}^\circ \text{ rempl.)}}{X_1 \text{ (2}^\circ \text{ rempl.)}} = k$$

En faisant intervenir toutes les isothermes et le plus possible de pressions, on obtient pour k une valeur moyenne qui sera retenue.

$$z_i \text{ (2}^\circ \text{ rempl.)} = k X_1 \text{ (2}^\circ \text{ rempl.)}$$

Toutes les courbes partielles ainsi obtenues doivent être relissées ensuite sur leur entièreté.

III. — RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CONCLUSIONS.

Les méthodes expérimentales décrites ci-avant ont permis de déterminer en particulier, la compressibilité du méthane, et d'en calculer la fugacité.

Le facteur de compressibilité, désigné par z , est défini par l'égalité $z = pV/nRT$, où p est la pression du gaz, V son volume, n le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits et T la température Kelvin.

La fugacité, désignée par f , est définie en thermodynamique par l'équation

$$\ln f = (G - G_0^*)/RT$$

où G est l'enthalpie libre molaire du gaz supposé chimiquement stable à une pression et une température quelconques, G_0^* l'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait à la même température mais sous la pression d'une atmosphère, prise comme référence.

Le coefficient de fugacité, désigné par γ , est défini à chaque température par le rapport de la fugacité à la pression correspondante : $\gamma = f/p$. On démontre en thermodynamique que γ est uni à z et p par la relation :

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp \dots\dots (T = C^{te})$$

On trouvera dans les tableaux ci-après les valeurs de z , $\ln \gamma$, γ et f du méthane aux trois températures : 50, 63° C ; 101, 34° C et 151,88° C. Le méthane étudié avait une pureté de 99,95 % ; les principales impuretés étant :

O₂ : 3 v. p. m.

H₂O : 5 mg/m³

C₂H₆, C₂H₄ et N₂ : traces.

Les unités utilisées dans les tableaux sont : l'atmosphère internationale pour la pression et la fugacité, le degré Celsius international pour la température.

L'évaluation de z a résulté d'un lissage des valeurs expérimentales obtenues pour l'expression pV/nRT . Lors du lissage, la pression a été variée par pas de 5 atm depuis 0 atm jusqu'à 200 atm, et par pas de 25 atm depuis 200 atm jusqu'à 3000 atm.

A partir des valeurs obtenues pour z , le logarithme de γ a été calculé par la règle de Simpson, dont nous rappelons le mécanisme général :

$$\int_a^{a+2h} y dx = \frac{1}{3} (y_0 + 4y_1 + y_2) h,$$

qui fait intervenir trois ordonnées consécutives. Le logarithme de γ n'a donc pu être évalué que de 10 en 10 atm entre 0 et 200 atm, et de 50 en 50 atm entre 200 et 3000 atm.

Dans le choix des chiffres significatifs à retenir pour z , γ et f on a tenu compte de la précision avec laquelle z était connu, mais, au cours même du calcul, des chiffres surabondants ont été conservés pour éviter de forcer indûment les valeurs significatives finales.

En ce qui concerne $\ln \gamma$, les valeurs reproduites dans les tableaux sont celles-là mêmes que le calcul a fournies et leurs apparente précision est donc illusoire.

A la suite des tableaux, on trouvera les diagrammes représentant les variations du facteur de compressibilité du coefficient de fugacité et de la fugacité du méthane en fonction de la pression, aux trois températures considérées.

On remarquera que les isothermes représentatives de z présentent, entre 1.800 et 2.000 atm environ, un point d'inflexion qu'on a rendu plus apparent en y traçant la tangente.

Les isothermes représentatives de γ et de f croissent régulièrement sans s'infléchir dans la

région de ce point d'inflexion. Mais cette inflexion se traduit par une inversion de la position relative de chacune des isothermes, à une pression quelque peu inférieure à 2.000 atm, c'est-à-dire dans la région même des points d'inflexion de z . De ce fait on trouve au-delà de ce point, la même succession des isothermes pour γ et pour f , que celle observée pour z .

Cette inversion résulte de la différence entre les accroissements relatifs de la compressibilité (z) en fonction de la pression, pour chacune des isothermes. Cette différence se remarque fort bien sur les diagrammes, par les divergences entre les valeurs réelles de z à 3.000 atm et les valeurs hypothétiques fournies par l'extrapolation de la

tangente au point d'inflexion, ces divergences diminuant en fonction de la température.

On notera également l'accroissement considérable de γ en fonction de la pression, accroissement qui apparaît encore plus nettement sur le diagramme donnant la variation de la fugacité par rapport à la pression.

Ce travail a été réalisé grâce aux importants subsides que l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture « I.R.S.I.A. » a accordés à l'Institut Belge des Hautes Pressions pour sa section de thermodynamique expérimentale : que cet organisme veuille bien trouver, en cette étude, l'expression de nos remerciements et de nos sentiments de gratitude.

TABLEAU I. — ($t = 50,63^\circ \text{C}$; p et f en atm int.)

P	z	ln γ	γ	f	P	z	ln γ	γ	f
0	1,0000	0,00000	1,0000	0,000	1100	1,96 ₄	0,20628	1,22 ₉	135 ₂
10	0,993 ₇	-0,01260	0,987 ₅	9,87 ₅	1150	2,02 ₇	0,25053	1,28 ₅	147 ₈
20	0,975 ₀	-0,02514	0,975 ₂	19,50 ₄	1200	2,08 ₉	0,29555	1,34 ₄	161 ₃
30	0,962 ₉	-0,03758	0,963 ₁	28,89 ₃	1250	2,15 ₁	0,34127	1,40 ₇	175 ₉
40	0,951 ₂	-0,04986	0,951 ₄	38,05 ₆	1300	2,21 ₃	0,38762	1,47 ₃	191 ₅
50	0,940 ₂	-0,06195	0,939 ₉	46,99 ₅	1350	2,27 ₄	0,43454	1,54 ₄	208 ₄
60	0,930 ₀	-0,07377	0,928 ₉	55,73 ₄	1400	2,33 ₅	0,48198	1,61 ₉	226 ₇
70	0,920 ₅	-0,08528	0,918 ₃	64,28 ₁	1450	2,39 ₆	0,52989	1,69 ₉	246 ₃
80	0,911 ₇	-0,09648	0,908 ₀	72,64 ₀	1500	2,45 ₆	0,57823	1,78 ₃	267 ₄
90	0,903 ₇	-0,10735	0,898 ₂	80,83 ₈	1550	2,51 ₆	0,62696	1,87 ₂	290 ₂
100	0,896 ₆	-0,11787	0,888 ₈	88,88 ₀	1600	2,57 ₆	0,67605	1,96 ₆	314 ₆
110	0,890 ₄	-0,12802	0,879 ₈	96,7 ₈	1650	2,63 ₅	0,72547	2,06 ₆	340 ₉
120	0,885 ₁	-0,13779	0,871 ₃	104,5 ₆	1700	2,69 ₅	0,77518	2,17 ₁	369 ₁
130	0,880 ₈	-0,14716	0,863 ₂	112,2 ₂	1750	2,75 ₄	0,82517	2,28 ₂	399 ₃
140	0,877 ₅	-0,15612	0,855 ₅	119,7 ₇	1800	2,81 ₃	0,87541	2,40 ₀	432 ₀
150	0,875 ₀	-0,16466	0,848 ₃	127,2 ₄	1850	2,87 ₂	0,92588	2,52 ₄	466 ₉
160	0,873 ₈	-0,17277	0,841 ₃	134,6 ₁	1900	2,93 ₀	0,97658	2,65 ₅	504 ₄
170	0,873 ₇	-0,18043	0,834 ₉	141,9 ₃	1950	2,98 ₈	1,02747	2,79 ₄	544 ₈
180	0,874 ₇	-0,18762	0,828 ₉	149,2 ₀	2000	3,04 ₆	1,07852	2,94 ₀	588 ₀
190	0,876 ₇	-0,19434	0,823 ₃	156,4 ₃	2050	3,10 ₂	1,12972	3,09 ₅	634 ₅
200	0,879 ₆	-0,20059	0,818 ₂	163,6 ₄	2100	3,16 ₀	1,18106	3,25 ₈	684 ₂
250	0,90 ₇	-0,22484	0,79 ₉	199,7 ₂	2150	3,21 ₇	1,23255	3,43 ₀	737 ₄
300	0,95 ₁	-0,23801	0,78 ₈	236,4 ₆	2200	3,27 ₅	1,28419	3,61 ₂	794 ₆
350	1,00 ₄	-0,24162	0,78 ₅	274,7 ₅	2250	3,33 ₂	1,33594	3,80 ₃	855 ₇
400	1,06 ₂	-0,23735	0,78 ₉	315,6 ₀	2300	3,38 ₈	1,38779	4,00 ₆	921 ₄
450	1,12 ₃	-0,22656	0,79 ₇	358,6 ₅	2350	3,44 ₄	1,43974	4,22 ₀	991 ₇
500	1,18 ₈	-0,21026	0,81 ₀	405,0 ₀	2400	3,50 ₀	1,49179	4,44 ₅	106 ₇ 10 ¹
550	1,25 ₃	-0,18930	0,82 ₇	454,8 ₅	2450	3,55 ₅	1,54390	4,68 ₃	114 ₇ 10 ¹
600	1,31 ₉	-0,16443	0,84 ₈	508,8 ₀	2500	3,61 ₀	1,59607	4,93 ₄	123 ₃ 10 ¹
650	1,38 ₅	-0,13628	0,87 ₃	567,4 ₅	2550	3,66 ₅	1,64829	5,19 ₈	132 ₅ 10 ¹
700	1,45 ₀	-0,10537	0,90 ₀	630,0 ₀	2600	3,71 ₉	1,70055	5,47 ₇	142 ₁ 10 ¹
750	1,51 ₅	-0,07209	0,93 ₀	697,5 ₅	2650	3,77 ₃	1,75285	5,77 ₁	152 ₉ 10 ¹
800	1,58 ₀	-0,03676	0,96 ₄	771,2 ₂	2700	3,82 ₆	1,80517	6,08 ₁	164 ₂ 10 ¹
850	1,64 ₅	0,00036	1,00 ₀	850,0 ₀	2750	3,87 ₉	1,85752	6,40 ₈	176 ₂ 10 ¹
900	1,71 ₀	0,03906	1,04 ₀	936,0 ₀	2800	3,93 ₃	1,90987	6,75 ₂	189 ₁ 10 ¹
950	1,77 ₄	0,07915	1,08 ₂	102 ₈	2850	3,98 ₅	1,96222	7,11 ₅	202 ₈ 10 ¹
1000	1,83 ₈	0,12048	1,12 ₈	112 ₈	2900	4,03 ₈	2,01459	7,49 ₇	217 ₁ 10 ¹
1050	1,90 ₁	0,16290	1,17 ₇	123 ₆	2950	4,09 ₀	2,06696	7,90 ₁	233 ₁ 10 ¹
					3000	4,14 ₂	2,11932	8,32 ₅	249 ₇ 10 ¹