

66.083.001.5.

Recherches dans le domaine des pressions élevées

par Louis DEFFET, Dr Sc.

Directeur de l'Institut Belge des Hautes Pressions,

L. LIALINE, Ing. civ. chim.

Attaché de recherches de l'I. R. S. I. A.

P. HESTERMANS, Lic. Sc. Chim.

Chef de travaux à l'I. B. H. P.

L'utilisation des pressions élevées à la solution de problèmes posés dans l'industrie chimique a fait depuis de nombreuses années l'objet de recherches de l'Institut Belge des Hautes Pressions.

Ces recherches portent en ordre principal sur la détermination des compressibilités, des chaleurs spécifiques et des viscosités des gaz purs ou en mélanges depuis les conditions ordinaires jusqu'à 3.000 atmosphères et quelques centaines de degrés. En complément à ces travaux de thermodynamique expérimentale, sont effectuées des études sur l'explosivité de l'acétylène et sur des aspects plus fondamentaux de l'action des hautes pressions.

Par ailleurs, l'I. B. H. P. réalise des travaux au profit des Industries mécaniques et métallurgiques, travaux dont certains intéressent l'Industrie chimique, par exemple ceux sur la résistance des aciers sous l'action de l'hydrogène à haute pression et température élevée.

La spécialisation poussée de cette institution de recherches la rend susceptible d'entreprendre des travaux plus dirigés vers les applications industrielles.

I. - INTRODUCTION

L'action des pressions supérieures à la pression atmosphérique sur les grandeurs physiques, les relations physico-chimiques, les réactions chimiques est bien connu. Notre but n'est donc pas de développer ici toutes les possibilités de l'influence de la pression sur la variation de ces divers phénomènes,

Het gebruik van de hoge drukken bij de oplossing van door de chemische nijverheid gestelde problemen, wordt reeds sinds verscheidene jaren door het Belgische Instituut voor Hoge Drukken onderzocht.

Deze opzoekingen gaan voornamelijk over de bepaling van de samendrukbaarheden, van de soortelijke warmten en van de viscositeiten van zuivere of gemengde gassen, vanaf de gewone voorwaarden tot 3.000 atmosfeer en enkele honderden graden. Ter aanvulling van deze werkzaamheden van proefondervindelijke thermodynamica, worden studiën over de explosiviteit van acetyleen en over de meer fundamentele aspecten van de werking der hoge drukken gedaan.

Bedoeld instituut voert werken uit ten bate van de mechanische en metallurgische nijverheid. Sommige van deze werken interesseren de scheikundige nijverheid, bijvoorbeeld deze over de weerstand van staal onder de werking van waterstof bij hoge druk en hoge temperatuur.

Dank zij de doorgedreven specialisatie van dit onderzoekingsorganisme kan dit laatste werken ondernemen die meer op de industriële toepassingen zijn afgestemd.

nes, mais plus simplement d'exposer ce qui a été réalisé en Belgique dans ce domaine et plus particulièrement encore par l'Institut Belge des Hautes Pressions.

Cet Institut, créé en 1945 à l'initiative du Professeur F. H. van den Dungen et du Professeur J. Timmermans, est présidé actuellement par le Professeur E. Mertens de Wilmars.

L'un de ses buts fut dès le début de son existence de réaliser, au profit de l'industrie belge, tous travaux ayant comme base l'emploi de hautes pressions, ce terme devant être pris dans son acception la plus large, c'est-à-dire depuis les pressions de quelques atmosphères jusqu'aux hyperpressions les plus élevées. Empressons-nous d'ajouter que le domaine des pressions étudié par l'Institut n'a jamais dépassé 10.000 kg/cm², et que la plupart de nos travaux ont été réalisés entre la pression atmosphérique et 3.000 kg/cm² dans le cas de gaz, de 6.000 kg/cm² dans le cas de liquides.

Cette indication montre que les travaux de l'I. B. H. P. ont toujours eu un objectif précis : l'application de leurs résultats à des cas pratiques, à des réalisations industrielles. En effet, toutes les recherches de cet organisme ont, depuis sa création, été subsidiées par l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture - I. R. S. I. A., souvent avec l'appui conjugué de l'Industrie, ce qui implique qu'elles furent toutes orientées, ou pour mieux dire, thématiques en vue d'utilisations et d'applications industrielles.

Comme cet article est destiné, en ordre principal, à des chimistes, nous ne ferons que noter les travaux réalisés dans le domaine de la métallurgie et de la mécanique. Mais nous nous étendrons plus longuement sur les recherches de thermodynamique expérimentale qui depuis 1952 n'ont cessé de se développer et sont, dans leur essence même, destinées à aider l'industrie chimique à résoudre certains de ses problèmes.

Ainsi se trouve défini le plan de cet exposé dont la partie principale sera consacrée aux méthodes expérimentales de détermination des compressibilités, des chaleurs spécifiques et des viscosités des gaz.

II. - EXPOSE DES TRAVAUX

A) Recherches intéressant directement l'industrie chimique.

1. — L'intérêt de la détermination de certaines grandeurs thermodynamiques pour l'industrie chimique réside dans l'usage qu'en font les calculs d'équilibres. Une des méthodes permettant d'atteindre un très haut degré de précision a été imaginée par le Professeur E. Mertens de Wilmars, ce procédé de calcul étant connu sous la dénomination de « méthode du double diagramme » (*).

(*) Cette méthode, enseignée à l'Université de Louvain, fera l'objet d'une prochaine publication de MM. E. Mertens de Wilmars et L. Lialine.

Toutefois, ce qui limite l'usage de toutes les méthodes de calcul est le manque de données physico-chimiques fondamentales : parmi les grandeurs les plus importantes figurent les chaleurs spécifiques, les enthalpies, les entropies, et surtout les compressibilités, dont on peut déduire les fugacités des substances en réaction.

Ces raisons furent à la base de la création d'une section des équations d'état à l'Institut Belge des Hautes Pressions, laquelle devint la section de thermodynamique expérimentale lorsqu'y furent adjoints des travaux sur les chaleurs spécifiques, ensuite sur les viscosités des gaz et enfin l'étude de l'inhibition de l'explosivité de l'acétylène.

L'exposé des méthodes actuellement bien mises au point jusqu'à des températures inférieures à 200° C permettra de se rendre compte de la complexité et de la difficulté de réalisation de telles mesures. Aux travaux effectués actuellement, s'ajouteront dans un proche avenir, les déterminations d'équations d'état jusqu'à 500° C et également 3.000 atm.

L'industrie chimique belge a donc à sa disposition un outil de travail extrêmement précieux, lui permettant de faire étudier des gaz purs ou en mélange, de son choix, afin d'en connaître les grandeurs physico-chimiques les plus importantes.

I. - LA DETERMINATION DE LA COMPRESSIBILITE DES GAZ PAR LES METHODES D'AMAGAT ET DE BURNETT.

De l'appareillage en général.

Une presse hydraulique transforme une pression en une poussée. La poussée peut être directement appliquée à un solide et le déformer. Ou bien elle peut servir à comprimer un liquide par l'intermédiaire d'un piston axé sur celui de la presse ; si le piston a une section moindre, la pression induite est plus forte que la pression inductrice ; on obtient ainsi un multiplicateur de pression. De son côté la pression inductrice ou primaire est créée par une machine à va-et-vient, pompe ou compresseur. Certaines huiles minérales du commerce supportent 10.000 kg/cm² sans se figer, le pétrole encore davantage, seulement il lubrifie très mal. On verra donc assez artificiellement à 10.000 kg/cm², les pressions transmissibles par les liquides. Notre travail ne dépasse pas normalement 3.000 kg/cm².

Dans un laboratoire de hautes pressions, les appareils primaires, encombrants et massifs, sont d'habitude groupés dans un même local, celui « des compresseurs » (photographies 1 et 2) d'où partent des canalisations vers les points d'utilisation. Nous disposons, pour les liquides :

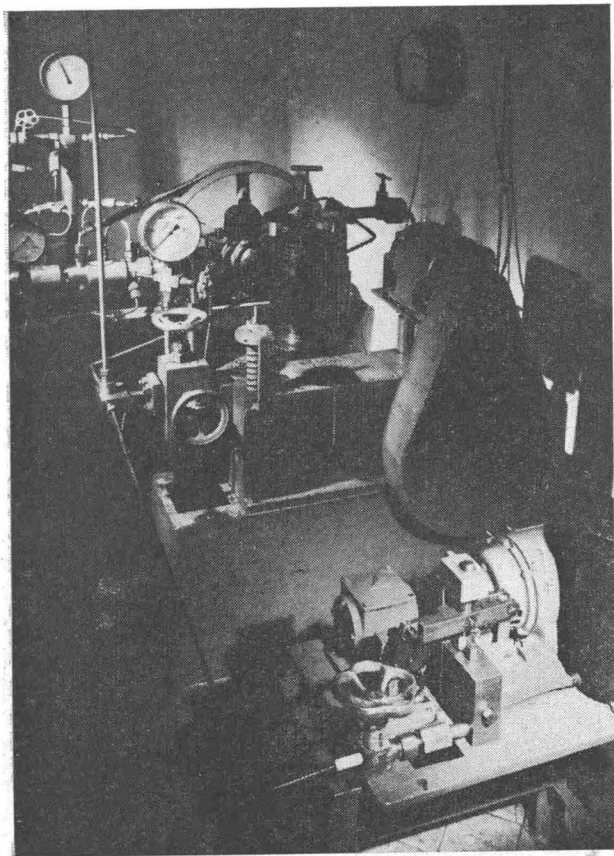


Photo 1

d'une pompe mécanique à grand débit (700 kg/cm^2),

d'une pompe mécanique à faible débit (2.000 kg/cm^2),

de diverses pompes à bras,

et pour le gaz :

d'un compresseur à piston (1000 kg/cm^2),

d'un compresseur à membrane (150 kg/cm^2).

L'étage complémentaire de ce dernier (1.000 kg/cm^2) est en notre possession, mais n'a pas encore été adjoint aux premiers étages. Le compresseur à membrane est, en principe, réservé aux gaz purs ; il s'alimente à un gazomètre (1 m^3), où l'on peut préparer des mélanges gazeux bien définis.

L'appareillage complémentaire : multiplicateurs de pression, injecteurs à vis, séparateurs, balances manométriques, etc..., est réparti entre les différentes sections du laboratoire.

Grâce à la normalisation des raccords, tel appareil complémentaire qu'on voudra pourrait être soustrait à un ensemble provisoirement en repos, pour être incorporé ailleurs. C'est une conception

très souple qui fait de ces appareils des sortes de pièces de meccano.

Les pressions développées ou surdéveloppées sont, en fin de compte, dirigées vers des « chambres à expériences ». Il s'agit de cylindres à parois épaisses, en acier de qualité, ou quelquefois en nickel-chrome s'ils ont à supporter des températures de $500 - 700^\circ \text{C}$. On pourrait les appeler des autoclaves, mais il est préférable de leur garder le nom de chambre, car on y introduit des appareils miniatures, parfois complexes, souvent fragiles, à l'intérieur desquels l'expérience proprement dite se déroule.

Lorsqu'une expérience d'un genre nouveau est proposée, il suffit de réaliser l'appareil miniature adéquat et de fabriquer une chambre. C'est en général tout ce qu'il y a à faire et ce point mérite d'être souligné.

L'intérieur d'une chambre à expériences est assez exigü. Comme la résistance d'un cylindre dépend du rapport diamètre extérieur/diamètre intérieur, si on augmentait le diamètre intérieur on arriverait vite à des parois d'une épaisseur impressionnante

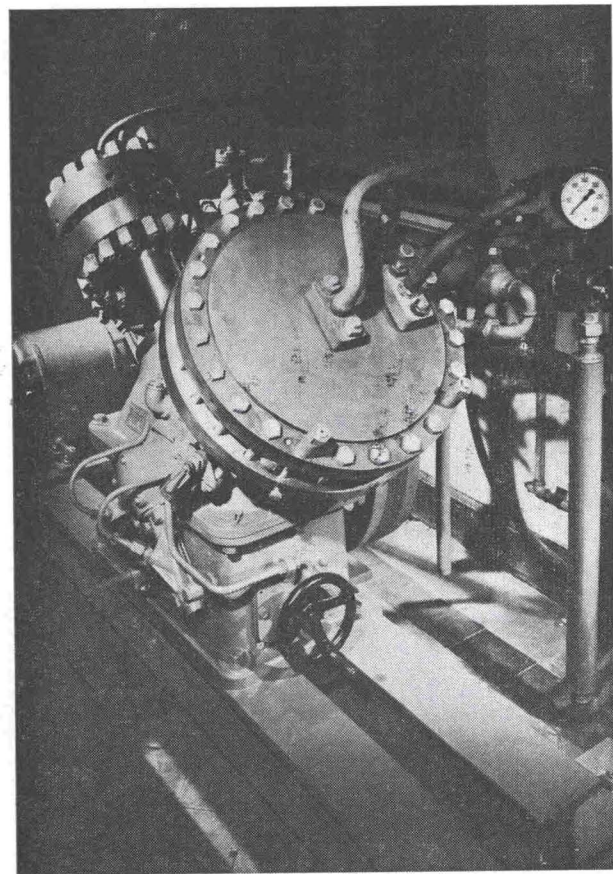


Photo 2

et à des masses impossibles à soulever. L'alésage de nos chambres, conçues pour résister (avec sécurité) à 3.000 kg/cm^2 , a habituellement 50 mm .

A côté des appareils générateurs de pression, on trouve quelques pompes à vide aisément transportables. Un bloc complet comprend une pompe rotative accouplée à une pompe à diffusion, donnant un vide poussé. Cette présence inattendue du vide parmi les hautes pressions provient de la nécessité qu'il y a à évacuer tel tronçon d'un montage avant de le remplir, pour éviter les pollutions. Un compagnon utile des pompes à vide est le détecteur de rentrées d'air que le laboratoire possède également.

Pour porter à température une chambre à expériences, on la chauffe extérieurement. Le chauffage intérieur, indispensable vers les 1.000°C . n'est pas à conseiller aux températures modérées à cause des inégalités thermiques provoquées par les courants de convection que la pression intensifie. Des cuves thermostatiques, réglées à quelques centièmes de degrés près, conviennent bien aux expériences de précision. La section de thermodynamique dispose de cinq cuves de grande capacité (1301) dont trois fonctionnent à l'huile épaisse

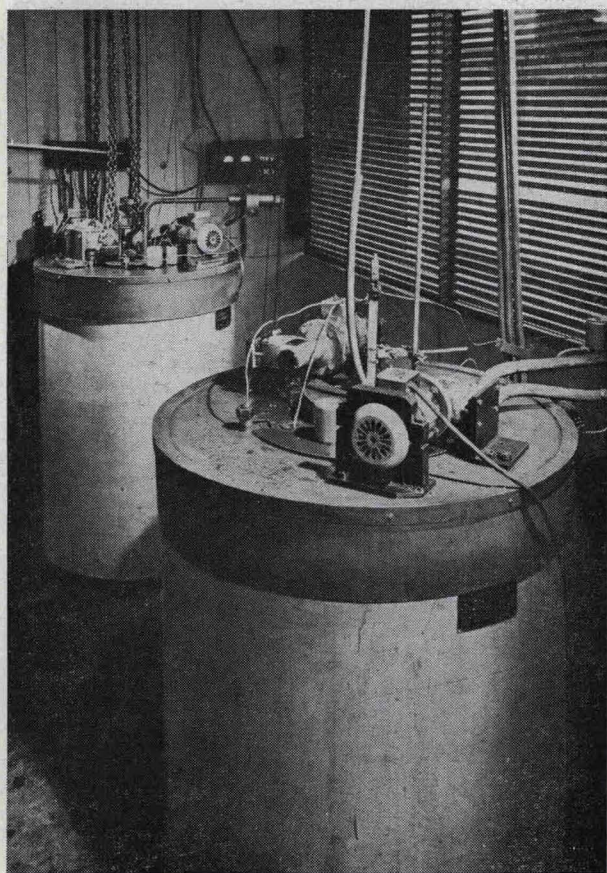


Photo 3

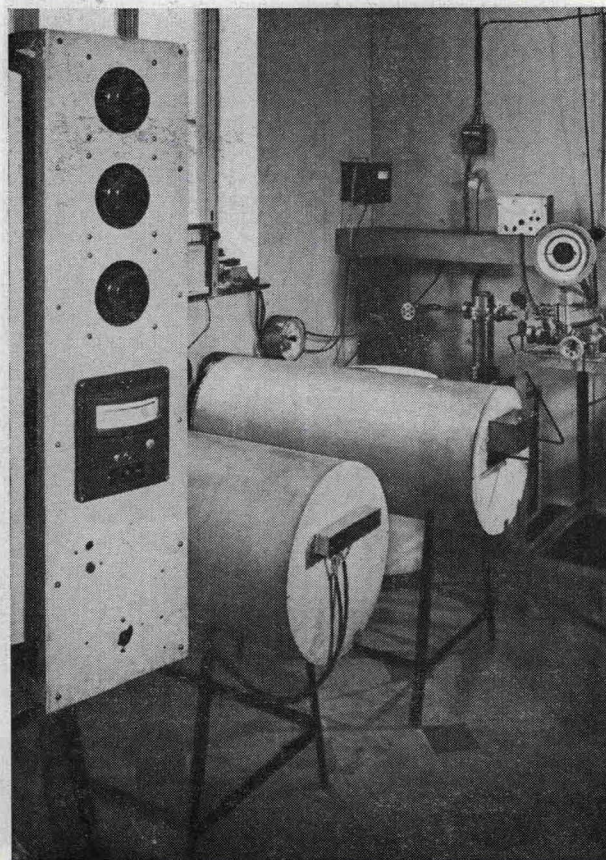


Photo 4

(entre 25 et 150°C), une à l'huile fluide (0°C) et une aux sels fondus (entre 150 et 500°C) (photo 3).

Une autre section du laboratoire utilise une batterie de six fours où des températures pouvant atteindre 700°C sont maintenues sans interruption pendant des mois (photo 4).

Une pression se mesure au manomètre. Les manomètres industriels (type Bourdon) sont plutôt des instruments de surveillance. Un manomètre « à manganine » fonctionne sans hystérésis notable jusqu'à 10.000 kg/cm^2 et davantage; son principe est la variation de résistance ohmique d'un fil de manganine, à savoir $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}$ par ohm et par kg/cm^2 . Mais l'appareil vraiment approprié aux mesures fines est la balance manométrique, également appelée balance à piston libre. Le principe en est simple, sinon la réalisation; un piston coulissant dans un cylindre-guide atteint son équilibre lorsque la poussée que lui imprime un fluide comprimé est contrebalancée par l'action des poids dont on le charge. Les balances sont plus ou moins compliquées selon l'étendue de leur travail; par exemple une balance à 3.000 kg/cm^2 comprend un jeu de six pistons (photo 5).

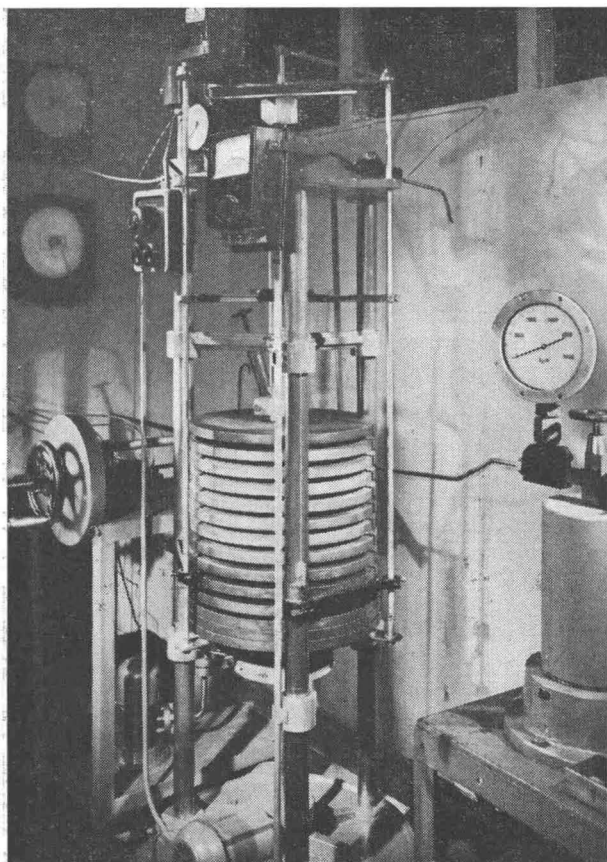


Photo 5

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.

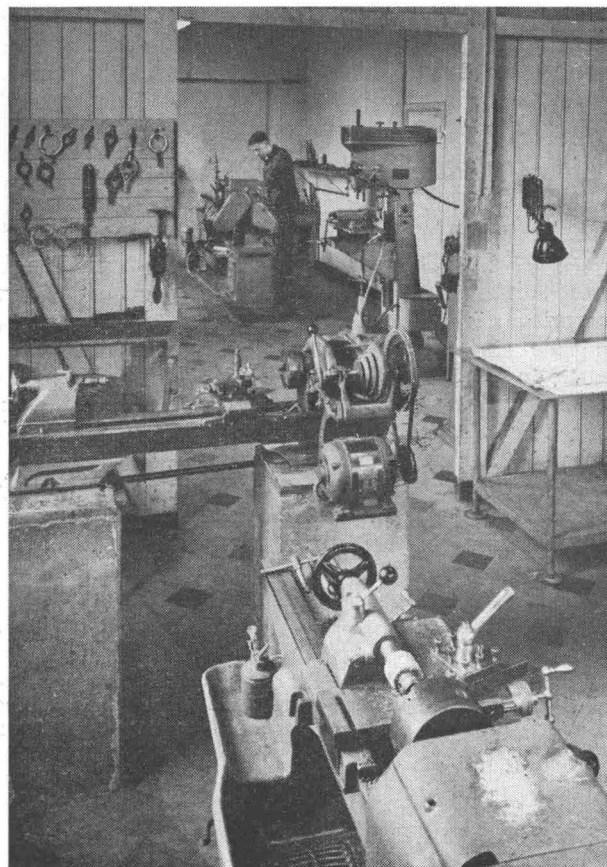


Photo 6

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.

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_1^0 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

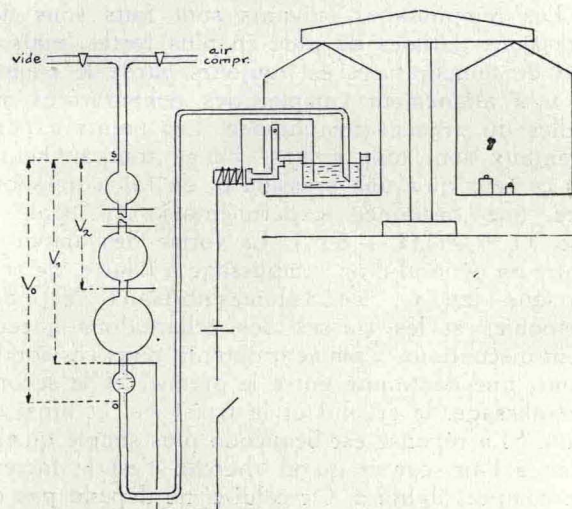


Fig. 1

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

de l'ampoule est connecté, d'une part, à une pompe à vide, et à un flacon de niveau, et d'une part, à un manomètre différentiel (fig. 2).

Le vide fait montrer rapidement le mercure; le flacon de niveau sert à régler finement le contact du mercure avec une des électrodes de platine. La gaine est plongée dans un bain thermostatique à $t^{\circ}\text{C}$.

Au moment où le mercure touche l'électrode i , la dénivellation du mercure est égale à y_i^t du côté gaine et égale à z_i du côté du manomètre différentiel. La hauteur de la colonne d'huile est désignée par l_i^t ; l'huile communique librement avec l'atmosphère. Un indice de température a été ajouté à y_i et l_i à cause des déformations thermiques subies par le montage.

Nous ferons usage des notations suivantes :

α_m le coefficient moyen de dilatation cubique du mercure,

α_h le coefficient moyen de dilatation cubique de l'huile,

ρ_m° la densité du mercure à 0°C , sous 1 atm.

ρ_h° la densité de l'huile à 0°C , sous 1 atm.

Θ la température ambiante,

u_i^t une grandeur définie par $u_i^t = y_i^t (1 - \alpha_{mt})$

$$- l_i^t \frac{\rho_h^{\circ}}{\rho_m^{\circ}} (1 - \alpha_{ht})$$

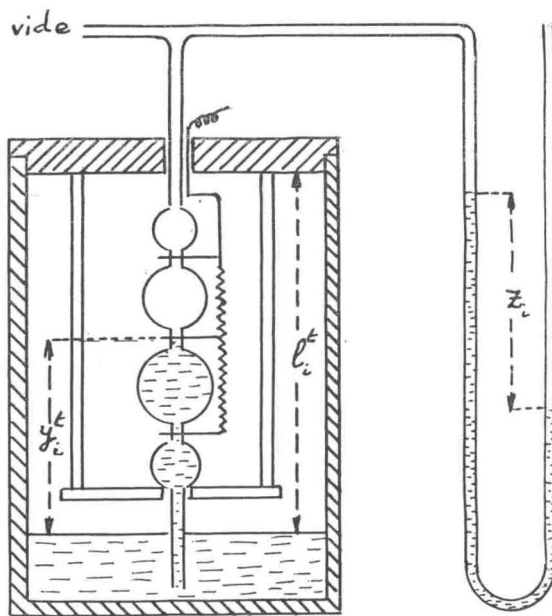


Fig. 2

L'équilibre hydrostatique de l'ensemble exige que l'on ait

$$y_i^t \rho_m^{\circ} (1 - \alpha_{mt}) - l_i^t \rho_h^{\circ} (1 - \alpha_{ht}) =$$

$$z_i \rho_m^{\circ} (1 - \alpha_{m\Theta})$$

ou encore

$$u_i^t = z_i (1 - \alpha_m^{\circ})$$

Les deux membres de l'égalité sont exprimés en millimètres de mercure à 0°C , mais ces millimètres dépendent implicitement de l'action du champ gravifique du lieu.

L'objet de l'expérience est la mesure des z_i au cathétomètre. On opère aux deux températures 0°C et 100°C . Les u_i° et les u_i^{100} sont donc connus.

Ceci fait, l'ampoule, toujours liée à la gaine, est désolidarisée du reste et son capillaire supérieur est scellé à la flamme à la hauteur du repère s . La gaine est alors vidée de son huile, fixée au couvercle de la chambre à expériences et celle-ci est obturée. L'ensemble est prêt pour le remplissage.

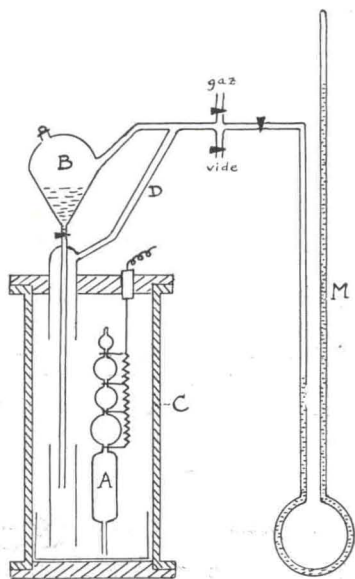


Fig. 3a

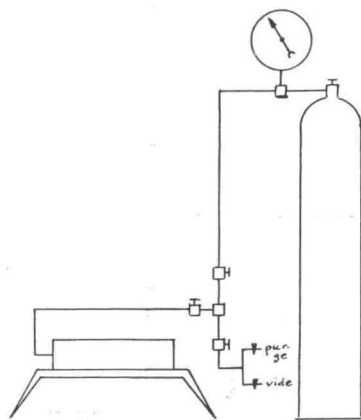


Fig. 3b

d. - Le remplissage.

Nous distinguerons entre le remplissage à la pression atmosphérique et les remplissages sous des pressions plus élevée, les deux techniques étant tout à fait différentes.

L'ampoule A du type « basse pression » (fig. 3a), le cylindre C en acier qui la contient et le reste du montage en pyrex, l'ensemble étant bien étanche, sont préalablement évacués jusqu'à 10^{-3} mm Hg et ensuite remplis de gaz à une pression voisine de 1 atm. Cette pression est donnée par le manomètre absolu M, qu'on surveille au cathétomètre jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. La pression est alors mesurée. En principe, la température du remplissage est indifférente. Nous avons choisi de placer C dans un bain à 0° C (non représenté sur la figure). On libère ensuite le mercure contenu dans B, lequel pénètre dans C sans altérer la pression, ceci à cause du conduit de dérivation D, et les premières gouttes obturent le bec de l'ampoule, le reste servant à refouler davantage le gaz. Les accessoires en pyrex sont alors détachés. La compression se poursuivra à 0° C et sera recommencée à des températures supérieures.

Un remplissage sous pression plus élevée se fait comme suit :

La chambre à expériences contenant une ampoule du type « haute pression » et une quantité suffisante de mercure, est placée horizontalement (fig. 3b), position dans laquelle le mercure n'obture pas l'ampoule. Après avoir fait un vide modéré dans l'ensemble du dispositif, on le balaie au gaz. On reprend les opérations s'il le faut, puis on injecte le gaz jusqu'à la pression souhaitée (celle-ci qui ne figurera pas dans les mesures, ne doit être connue que grossièrement). La chambre est alors déconnectée et redressée, ce qui a pour effet d'isoler l'échantillon gazeux dans l'ampoule, puis raccordée au dispositif compresseur. L'opération suivante consistera à substituer de l'huile au gaz qui remplit la chambre.

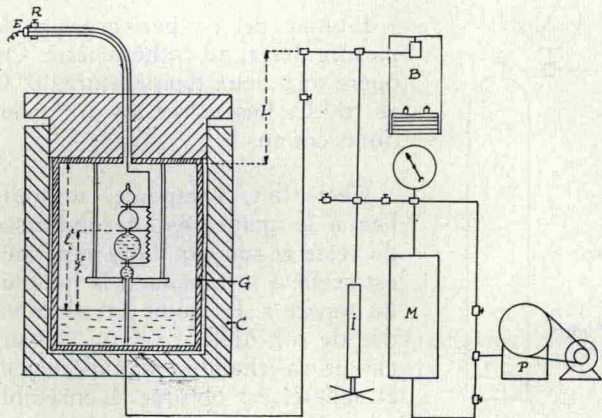


Fig. 4

On a supposé sur la figure que le gaz était directement tiré d'une bouteille. Mais rien n'empêche d'intercaler, s'il le faut, un surpresseur à piston liquide du genre séparateur gaz-mercure-huile ; ou bien, tirant le gaz d'un gazomètre, de le comprimer avec un compresseur à membrane.

e. - Le dispositif compresseur.

La compression de l'huile s'obtient à l'aide de la pompe P à grand débit (fig. 4) et du multiplicateur de pression M à piston différentiel.

La chambre à expérience C renferme la gaine G fixée à son couvercle. G contient un statif supportant l'ampoule volumétrique et du mercure. L'huile pénètre dans C par le fond et s'introduit dans G par une fente latérale pratiquée le long d'une demi-génératrice de G.

Au couvercle de C est fixé un tube coudé qui se termine par un robinet de purge R et par une électrode de passage E. De cette façon, le bourrage de l'électrode est soustrait à la température. Un fil isolé relie E aux enroulements ohmiques intercalés entre les diverses électrodes de platine de l'ampoule.

Après avoir connecté C au dispositif compresseur, on commence, en général, par chasser le gaz inutile de C et de G en lui substituant de l'huile. Le robinet R sert à cette opération.

Ensuite on refoule le mercure dans l'ampoule jusqu'à ce qu'il touche une électrode, ce dont on est averti par un signal électrique. La finesse du contact est assurée par l'injecteur à vis I. La pression est suivie à la balance manométrique B jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

La température de C est maintenue constante à différents niveaux par un bain thermostatique de 130 litres non représenté sur la figure.

Le bain est brassé énergiquement par deux agitateurs à six hélices chacun. Un chauffage de 3 kW a été prévu pour une mise à température rapide. La température est stabilisée par un chauffage d'appoint réglé par un asservisseur à thyatron. Un thermomètre à résistance de platine, en contact avec le bain, mais protégé contre les turbulences par une gaine de laiton perforée, est relié par quatre fils à un potentiomètre double opérant sans pile standard. Ce dernier ensemble, vu comme un tout, constitue le thermomètre qui mesure la température du gaz à l'équilibre. L'ensemble a été étalonné par comparaison avec un thermomètre standard à pont de Muller.

f. - La correction de la pression manométrique.

Aux notations déjà utilisées, nous ajoutons les suivantes :

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

- 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) :

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

Après quelques transformations, l'équation devient :

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

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

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

leur rapport est donné par

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

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 :

détente n° 1	$\frac{z_1}{z_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{1}{k}$
n° 2	$\frac{z_2}{z_3} = \frac{p_2}{p_3} \cdot \frac{1}{k}$
.	.
.	.
.	.
n° i	$\frac{z_i}{z_{i+1}} = \frac{p_i}{p_{i+1}} \cdot \frac{1}{k}$
.	.
.	.
.	.
n° j	$\frac{z_j}{z_{j+1}} = \frac{p_j}{p_{j+1}} \cdot \frac{1}{k}$

Les cylindres E_1 et E_2 sont des vases d'expansion supplémentaires servant à régler l'admission et la détente du gaz de contre-pression. E_1 communique en permanence avec la chambre C_1 d'une part et le séparateur S_2 d'autre part. Le contenu de E_1 peut être détendu dans E_2 par le robinet R_2 qui est une réplique exacte de R_1 . De son côté E_2 peut être évacué par le robinet 4.

L'ensemble du montage réservé au gaz, est d'abord vidé à travers les robinets 3, 4, 5 et 6, les robinets R_1 et R_2 étant ouverts. Ensuite se fait le remplissage à travers les robinets 1 et 2; le gaz à étudier pénètre dans le premier récipient de Burnett et dans le séparateur S_1 , tandis que le gaz de contre-pression se répand dans le très faible espace qui lui est réservé à l'intérieur de C_1 , dans E_1 et dans S_2 . Les séparateurs S_1 et S_2 sont des vases communiquants; les contacts électriques qui y ont été ménagés permettent de surveiller les deux niveaux du mercure et d'ajuster en conséquence la contre-pression sur la pression. La raison d'être du cylindre E_1 est précisément de faciliter les manœuvres en offrant au gaz de contre-pression un volume sensiblement égal au volume du gaz de pression.

Une détente de Burnett s'effectue en ouvrant simultanément les robinets R_1 et R_2 et en surveillant la dénivellation du mercure dans S_1 et S_2 .

La mesure de la pression s'effectue par l'intermédiaire du séparateur S_3 dont la partie supérieure contient de l'huile en communication avec la balance manométrique. A cet effet le mercure est amené au même niveau dans S_2 et S_3 en actionnant l'injecteur à vis I_2 qui chasse l'huile dans le cylindre P (pompe à mercure) et en expulse du mercure vers les séparateurs. L'alimentation de la balance en huile se fait par l'injecteur I_1 . Au moment d'une mesure, l'espace nuisible occupé par le gaz étudié doit être aussi faible que possible. C'est pourquoi, d'une part, C_1 et S_1 sont unis par un tube capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur; d'autre part, l'espace mort au haut du séparateur S_1 est ramené au minimum par un afflux de mercure. On notera que si le tube qui unit E_1 à S_2 est aussi capillaire, c'est simplement pour mettre le gaz de contre-pression dans des conditions d'écoulement semblables à celles du gaz étudié.

Du point de vue de la température, seules les chambres C_1 et C_2 sont immergées dans un bain de sels fondus. L'agitation du bain, son chauffage, sa régulation et sa thermométrie sont pareils à ceux de la méthode d'Amagat.

Les dispositifs de compression de l'huile et du gaz sont également ceux de la méthode précédente.

II. - LA DETERMINATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE D'UN GAZ.

a. - Description de la méthode.

Un échantillon de gaz comprimé étant enfermé dans un petit cylindre résistant servant de calorimètre, on essaye de déterminer par différence la capacité calorifique de l'échantillon: une première détermination porte sur la capacité calorifique de l'ensemble (contenant et contenu) et une deuxième porte sur la capacité du contenant seul préalablement évacué.

La masse de l'échantillon est aussi obtenue par différence de pesées entre le calorimètre rempli et vide.

La capacité calorifique de l'échantillon gazeux, rapportée à sa masse molaire, donne la chaleur spécifique à volume constant du gaz.

Un tel processus ne va pas sans difficultés, dont la principale est la grande capacité calorifique du calorimètre lui-même; ceci affecte défavorablement la précision des mesures, exige plus d'un raffinement d'ordre expérimental et impose pour ainsi dire le déroulement des opérations.

La méthode doit être de préférence adiabatique, de façon à minimiser les corrections. La réalisation du processus veut en outre que l'énergie thermique soit fournie au calorimètre par un enroulement chauffant en fil de platine, l'élévation de température étant suivie au thermomètre. Comme la température de l'environnement doit subir une croissance autant que possible identique, le thermomètre du calorimètre et celui du bain (environnement) doivent nécessairement faire partie d'un dispositif les asservissant l'un à l'autre.

On pouvait hésiter sur le choix des thermomètres. Les thermocouples ont pour eux leur simplicité, mais sont malheureusement peu sensibles. On obvie à cet inconvénient en utilisant des batteries de thermocouples, mais alors il faut les isoler de la masse pour ne pas les court-circuiter et donc rendre moins intime le contact thermique.

L'avantage, dans le cas présent, des thermomètres à résistance de platine, c'est qu'un seul et même enroulement peut servir de thermomètre et d'élément chauffant.

b. - Une première réalisation.

Le calorimètre comporte à sa partie supérieure une capsule annulaire contenant un enroulement de platine. Celui-ci sert au chauffage et à la thermométrie. Le calorimètre et la capsule, argentés et polis extérieurement, sont placés dans une jaquette argentée et polie intérieurement, ceci afin de réduire les pertes par rayonnement. L'espace qui les

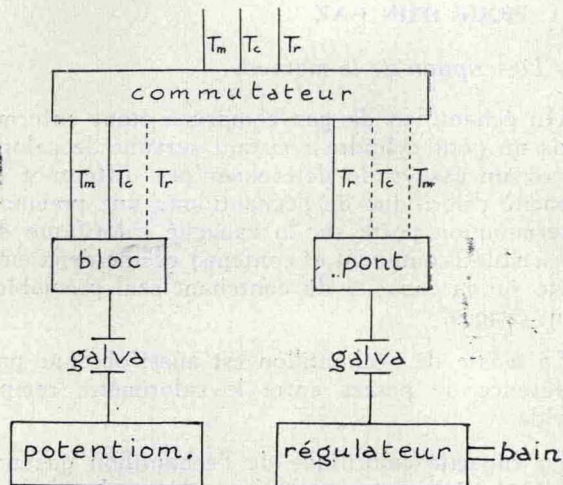


Fig. 6

sépare est évacué pour minimiser les pertes par conduction et convection. L'ensemble est immergé dans un bain d'huile.

L'appareillage auxiliaire comprend deux thermomètres placés dans le bain, l'un pour la mesure, l'autre pour la régulation de la température. Le thermomètre régulateur T_r est inséré dans un pont de Wheatstone. Le thermomètre mesureur T_m et le thermomètre du calorimètre T_c sont connectés à un bloc potentiométrique comprenant des résistances tampons et une résistance standard (fig. 6 et photo 7).

Les trois éléments T_m , T_c , T_r du bloc potentiométrique peuvent être opposés à un potentiomètre de mesure, ce qui permet de connaître, par comparaison avec la force électromotrice aux bornes de la

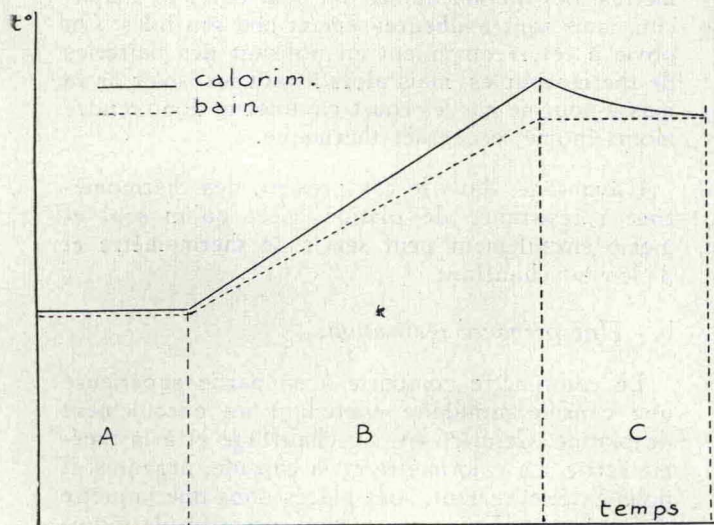


Fig. 7

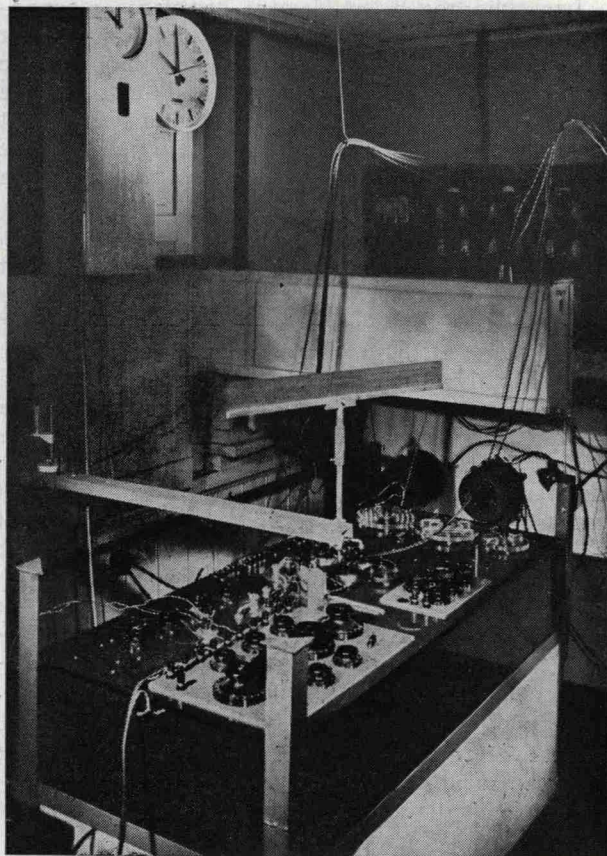


Photo 7

résistance standard, les valeurs en ohm des thermomètres T_m et T_c .

c. - Le schéma du mode opératoire.

Durant la phase A des opérations (fig. 7), on contrôle l'égalité des températures du bain et de la bombe, à l'aide des thermomètres T_m et T_c . T_r est inséré dans le pont de Wheatstone et assure la régulation de la température du bain.

Durant la phase B, les thermomètres T_m et T_c sont insérés dans le pont de Wheatstone (fig. 6). Il passe dans T_c un courant d'environ 20 mA, provoquant l'échauffement du calorimètre. Le galvanomètre du pont agit, par l'intermédiaire de cellules photosensibles, sur le système régulateur du bain, de façon à provoquer l'asservissement des deux températures.

On procède également à des mesures de tension aux bornes de T_c , ainsi qu'aux bornes d'une résistance standard placée dans la branche en série avec T_c : on connaît par là l'ampérage et le voltage du courant qui traverse T_c , d'où aussi la puissance dissipée par l'enroulement de platine; et comme on a chronométré l'étendue de la phase B, on est à même de calculer l'énergie électrique injectée dans le calorimètre.

Le thermomètre T_r , inséré maintenant dans le bloc potentiométrique, permet de connaître la température du bain.

Examinons la phase C. En dépit de l'asservissement, la température du bain n'est pas rigoureusement égale à celle du calorimètre, notamment à cause des coefficients de température un peu différents des deux thermomètres. Durant la phase C, les thermomètres T_m et T_e sont de nouveau insérés dans le bloc potentiométrique et comparés entre eux. Le bain est maintenu à une température constante par le thermomètre T_r inséré dans le pont. Le calorimètre tend à rejoindre la température du bain ; on mesure dans le temps la température du calorimètre, ce qui doit permettre de tirer d'un calcul ce qu'elle valait à la fin de la phase B.

d. - Les défauts de la méthode.

Lorsque le courant de chauffe est lancé dans T_e (et simultanément dans le thermomètre de mesure T_m), il se produit un échauffement du fil, mais il n'est pas le même dans les deux thermomètres, parce que les pertes sont différentes. Le pont qui devait asservir les deux températures, c'est-à-dire un rapport de deux résistances, maintient certes ce rapport, mais celui-ci n'est plus égal au rapport des températures à cause de la surchauffe des fils. La température du bain dérive fortement durant les premiers instants, pour ensuite prendre la même allure que la température du calorimètre.

e. - Un nouveau montage.

Pour obvier à la dérive initiale du bain qui rend les corrections aléatoires, on a décidé d'améliorer le fonctionnement adiabatique du calorimètre en écartant la solution de l'asservissement du bain. La solution nouvelle consiste à intercaler un écran thermique entre le calorimètre et la jaquette. Cet écran, argenté et poli sur toutes ses faces, est constitué par deux cylindres coaxiaux formant une enveloppe dans laquelle sont placés un thermomètre à résistance de platine et un enroulement chauffant.

On retrouve les trois phases décrites plus haut (fig. 7). La seule différence est que la ligne en pointillé représente maintenant la température de l'écran.

Les opérations durant la phase A sont les suivantes. On s'assure de l'égalité des températures du calorimètre et de l'écran à l'aide des thermomètres T_e et T_e (ce dernier, propre à l'écran, remplace T_m). Le thermomètre T_r est inséré dans le pont de Wheatstone et sert à la régulation de la température.

Durant la phase B, le courant est lancé dans l'enroulement du thermomètre T_e qui est inséré dans le pont en même temps que T_r . On réalise ainsi un asservissement de ces thermomètres. Le

défaut mentionné plus haut n'est pas supprimé pour autant, mais les conditions adiabatiques sont mieux remplies à cause de l'écran qu'on chauffe à un rythme aussi proche que possible de celui du calorimètre. Les conditions favorables sont trouvées par tâtonnements.

Durant la phase C, on égalise la température du bain et celle de l'écran. On suit l'évolution de l'écart de température entre l'écran et le calorimètre pour déterminer la correction due aux échanges de chaleur entre ces deux éléments.

f. - Le remplissage du calorimètre.

Le volume intérieur du calorimètre est mesuré comme suit : après avoir évacué le calorimètre, on y introduit de l'air pris d'un ballon dans lequel on laisse pénétrer du mercure ; la quantité de mercure est pesée.

On pèse ensuite la bombe d'abord vide, puis remplie de gaz comprimé. On obtient par différence la masse gazeuse. La pression et la température de remplissage sont mesurées.

Un même remplissage est étudié à différentes températures.

III. - LA DETERMINATION DE LA VISCOSITE D'UN GAZ.

La méthode choisie utilise la loi d'écoulement de Poiseuille. Un capillaire en verre épais, enfermé dans une enceinte, est soumis de toute part à une pression élevée, au sein de laquelle on cherchera à provoquer une différence de pression aux extrémités du capillaire et à en faire la mesure.

La plupart des viscosimètres du type Poiseuille décrits dans la littérature font appel à une colonne de mercure pour forcer le gaz au travers du capillaire. Nous avons préféré adopter un mécanisme original décrit par *Ross et Brown* (5) : c'est l'énergie élastique de deux soufflets (bellows) fixés aux deux bouts du capillaire, qui force le gaz à le traverser ; la déformation d'un soufflet dilaté par une légère surpression interne lui est à tout moment proportionnelle.

Le viscosimètre, une fois installé dans la chambre à expériences, laquelle est immergée dans un bain thermostatique, se compose d'un bâti, de deux soufflets, d'un capillaire, d'un rétracteur traversant le fond de la chambre et accessible à l'expérimentateur, d'un conduit amenant le gaz comprimé dans l'esoufflet supérieur, et d'un indicateur de déplacement. La photographie 8, montre le viscosimètre avant le montage définitif dans la chambre à expériences.

Le bâti rigide est formé de deux plaques de laiton de 5 mm d'épaisseur, maintenues à la bonne distance par des barres de laiton de 6 mm de dia-

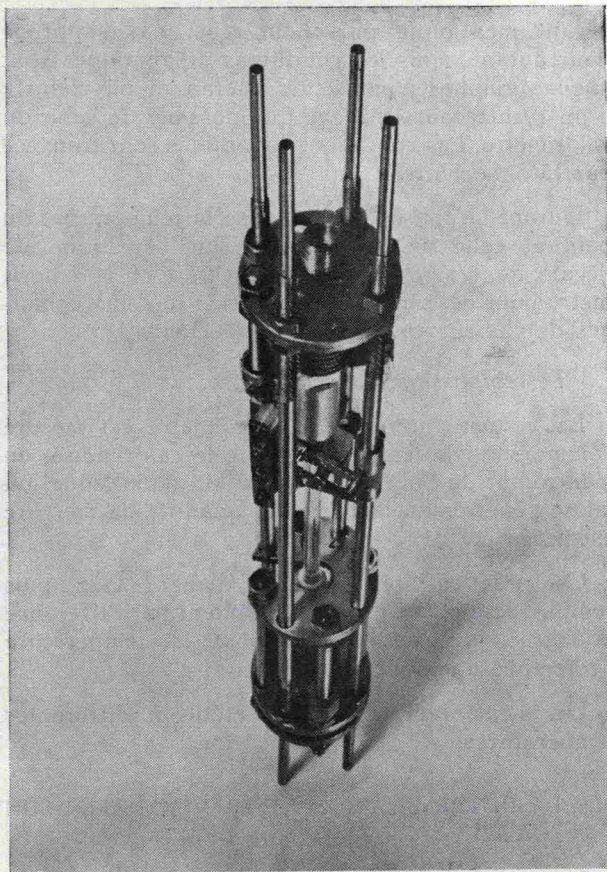


Photo 8

mètre. Entre les plaques vient se placer le capillaire nanti de ses soufflets. Il est fixé aux soufflets par des pièces de connexion en aluminium qui assurent l'étanchéité verre-métal en comprimant des joints en téflon. Au soufflet supérieur aboutit un conduit pour le gaz qui traverse le bouchon de la chambre à expérience. Le soufflet inférieur communique librement avec la chambre et ne joue que le rôle d'un ressort. La pièce de connexion supérieure en aluminium porte sur son prolongement un index ; c'est un téton en laiton, usiné avec précision, et qui forme l'un des pôles d'un contacteur électrique. Il constitue une des parties principales de l'indicateur de déplacement. Les autres parties sont constituées par une paire de couteaux montés sur pivot et fixés à un carcan solidaire du bâti. Les couteaux s'appuient, à l'aide d'un petit ressort, sur un téton séparateur, usiné avec précision comme l'index, mais ayant un diamètre supérieur. Le mouvement longitudinal du capillaire comprend trois phases : l'index se détache du couteau inférieur, puis il chemine librement, ensuite il entre en contact avec le couteau supérieur.

Le moment où l'index quitte le contact inférieur définit la surpression initiale dans le soufflet. Le moment où il touche le couteau supérieur définit la surpression finale.

Le conduit d'amenée de pression au soufflet supérieur est obturé par un pointeau durant l'expérience. Au moment du remplissage simultané du soufflet et de l'enceinte, le pointeau est évidemment ouvert et le reste jusqu'à ce que l'équilibre thermique du gaz soit atteint.

Le rétracteur est utilisé au début d'une expérience. Il comprime le soufflet inférieur et dilate le soufflet supérieur. Après fermeture du pointeau et relâchement du rétracteur, le soufflet supérieur produit une surpression en revenant sur lui-même, surpression plus grande que celle qui suffit à détacher l'index du couteau. Le temps d'écoulement du gaz à travers le capillaire est chronométré et correspond au trajet de l'index d'un couteau à l'autre.

Il est bien entendu que la pression régnant à l'extérieur du soufflet supérieur reste constante durant l'expérience, si on néglige l'apport de la petite quantité de gaz écoulé et sorti par le soufflet inférieur.

Le viscosimètre doit être soumis à une série de calibrages préalables, effectués aux températures de travail. Les grandeurs entrant dans les formules assez complexes que nous passons sous silence, sont : la pression initiale, la pression finale et la pression moyenne (l'écoulement est une exponentielle de la pression en fonction du temps) ; le volume du soufflet supérieur et du conduit qui lui est lié ; le volume de la chambre à expériences ; la variation de volume du soufflet en fonction de la surpression.

Lors de l'expérience, le viscosimètre est maintenu à une température constante et l'on étudie la viscosité en fonction de la pression.

Ces descriptions détaillées permettent de se rendre compte de l'importance du matériel de recherche que l'Institut Belge des Hautes Pressions a pu acquérir et réaliser depuis 1952, grâce aux généreux subsides que l'I. R. S. I. A. lui a octroyés. Elles soulignent également les efforts considérables qui ont été nécessaires pour mener à bien ces études.

De telles études constituent un véritable travail de recherche, tout au moins au cours des longues années pendant lesquelles les méthodes sont imaginées, réalisées, mises au point. Ensuite les déterminations prennent plus l'aspect d'un travail de routine, quoique d'incessants perfectionnements soient apportés aux méthodes de mesure. Ce stade est actuellement atteint pour les déterminations des compressibilités des gaz aux températures moyennes (200° C au maximum) et le sera bientôt pour les chaleurs spécifiques.

Quant aux équations d'état aux températures élevées et aux viscosités, il nous faudra d'abord effectuer des mesures de comparaison avec des gaz connus, avant d'entamer des déterminations sur d'autres gaz.

A l'heure actuelle, les équations d'état de l'azote, du mélange stoechiométrique azote-hydrogène, et du méthane ont été déterminées : ces valeurs, dont certaines n'ont jamais été publiées, permettront déjà d'établir des nouvelles tables de grandeurs thermodynamiques à des pressions nettement supérieures de celles des tables existantes.

*

2. — A côté de ces travaux portant sur la détermination de grandeurs thermodynamiques et de propriétés de transports, nous effectuons des recherches sur l'inhibition de l'explosivité de l'acétylène pur ou en mélange avec d'autres gaz. Ces recherches d'un caractère plus particulier sont subsidiées conjointement par la Société Belge de l'Azote et par l'I. R. S. I. A. : leur but est de définir les conditions de pression et de température sous lesquelles l'acétylène peut être manipulé sans danger. Les résultats de ces recherches, tant théoriques qu'expérimentales, sont réservés dans leur intégralité à la Société industrielle qui les subsidie et qui seule peut, avec l'accord de l'I. R. S. I. A., en permettre la diffusion. Une telle éventualité est encore prématurée, ce qui nous interdit de fournir tout renseignement précis sur ce travail. Nous signalerons cependant que la détermination des températures d'explosivité de l'acétylène en fonction de la pression a fourni des renseignements nouveaux sur le comportement de l'acétylène gazeux et liquide, soumis à divers moyens d'initiation de sa combustion.

**

3. — Depuis la création de l'Institut, nous avons réalisé avec le précieux concours de certains Professeurs de nos Universités, des travaux complémentaires sur des sujets complétant nos propres études.

Nous citerons les recherches suivantes dont seule la dernière est encore en cours actuellement :

- a) Equilibres liquides-solides, jusqu'à des pressions de 6.000 kg/cm² (Professeur J. Timmermans, N. Trappeniers et M. Kasanine).
- b) Etat d'avancement de réactions chimiques par spectrographie infra-rouge (Professeur L. D'Or, Université de Liège).
- c) Phénomènes de transport dans les gaz (Professeur I. Prigogine et F. Waelbroeck, Université de Bruxelles).

d) Action des hautes pressions sur les anti-virus (Professeur P. Bordet, Institut Pasteur du Brabant).

e) Propriétés thermodynamiques des gaz aux faibles pressions et basses températures (Professeur A. Van Itterbeek et G. Forrez, Université de Louvain).

Grâce à cette coopération, nous avons pu accroître sensiblement notre potentiel de recherches, tout en participant à la réalisation de travaux sous pressions élevées dans les laboratoires universitaires. Nous pensons qu'une telle collaboration dans un domaine aussi particulier ne peut donner que d'excellents résultats et nous souhaitons que la possibilité de réaliser de nouvelles études en commun avec d'autres spécialistes, nous soit encore fournie dans l'avenir.

B) Recherches intéressant indirectement l'industrie chimique.

Dans l'introduction, nous signalions l'existence de travaux plus particulièrement rattachés à la mécanique et la métallurgie : nous citerons les travaux sur l'amélioration des manomètres et des balances manométriques, sur la résistance à la pression des tubes à parois moyennes et épaisses, sur l'attaque des aciers par l'hydrogène sous hautes pressions et températures.

Comme l'industrie chimique sera, en fait, le premier bénéficiaire des résultats de ces derniers travaux, nous en fournirons quelques détails quoique l'ensemble des résultats ne soit pas encore accessible.

Cette recherche, subsidiée conjointement par l'I. R. S. I. A. d'une part, par les Acieries Jadot, les Usines Emile Henricot, les Usines à Tubes de la Meuse et le Comité pour l'Etude du Fluage des Métaux aux Températures élevées d'autre part, portent sur l'examen d'une vingtaine d'aciers belges. Cet examen comporte la mise sous pression d'hydrogène de tubes à parois minces et d'éprouvettes cylindriques à parois épaisses, jusqu'à 1.000 kg/cm² et 700° C pendant des durées s'étendant suivant les cas de 1.000 heures à près de 20.000 heures.

Cette recherche, réalisée avec la collaboration des ingénieurs des Sociétés industrielles, a déjà fourni des résultats concrets, en ce sens que des aciers à haute résistance à l'hydrogène ont pu être définis avec certitude. Le but de ces travaux, après l'étude de l'influence de l'hydrogène, sera d'examiner l'action des gaz agissant différemment que par corrosion fissurante, gaz qui seront choisis suivant les besoins les plus urgents de l'industrie chimique.

III. - CONCLUSIONS

Les divers travaux effectués dans les différentes sections de thermodynamique expérimentale de l'Institut Belge des Hautes Pressions sous pressions élevées présentent surtout de l'intérêt pour les applications qu'il est possible d'en faire soit directement, soit par calcul, dans l'industrie chimique.

La section des équations d'état aux moyennes et hautes températures et des chaleurs spécifiques sont arrivées à mettre au point et à utiliser de façon régulière des méthodes nouvelles et précises pour la détermination de grandeurs thermodynamiques inaccessibles par d'autres voies.

Les recherches sur l'explosivité de l'acétylène et de son inhibition possible par d'autres gaz, présentent outre leur intérêt pratique, un caractère fondamental puisque les connaissances de l'explosivité de ce gaz en fonction de la température et de la pression peuvent conduire à des modifications profondes de son emploi dans les réactions de synthèse.

Si l'on ajoute à ces travaux, les résultats déjà acquis grâce à des recherches complémentaires réalisées dans certains laboratoires des Universités de Bruxelles, de Liège et de Louvain, ainsi que les données fournies par les recherches dans le domaine de la mécanique et de la métallurgie, on obtient un tableau assez complet des activités de l'Institut Belge des Hautes Pressions, activités dont l'intérêt

The utilization of high pressures for resolving problems set to the chemical industry has formed since many years the object of research of the « Institut Belge des Hautes Pressions ».

This research work aims principally at determining the compressibilities, specific heats and viscosities of pure or mixed gases, ranging from the ordinary conditions up to 3.000 atmospheres and temperatures of several hundreds degrees. To complement this work in the field of thermodynamics, studies are made on the explosivity of acetylene and about more fundamental aspects of the action of high pressures.

On the other hand the I. B. H. P. executes operations on behalf of the mechanical and metallurgical industries, some of which interest the chemical industry, for instance those relating with the resistance of steel under the action of hydrogen at high pressure and high temperature.

Owing to its high specialization this research institute is able to undertake studies more especially with a view to the industrial applications.

est loin d'être négligeable pour l'Industrie chimique.

Mais ce n'est pas uniquement ces données concrètes qu'il convient d'envisager mais aussi, et peut-être surtout, le fait que des chercheurs belges soient spécialisés dans une branche aussi particulière et aient à leur disposition un laboratoire remarquablement outillé.

Ceci peut permettre d'envisager de nouveaux développements de recherches sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique dans des régions plus proches des applications industrielles immédiates, en particulier dans celle des réactions chimiques.

Si de telles possibilités nous sont données c'est, en ordre principal, grâce aux apports de l'I. R. S. I. A. et aux vues généreuses de son directeur M. Louis Henry, que nous sommes heureux de pouvoir remercier des plus chaleureusement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AMAGAT E. H. : Annales Chim., 29, 68 (1893).
- (2) BURNETT E. S. : J. Appl. Mech., Trans. A. S. M. E., 58 A, 136 (1936).
- (3) SCHNEIDER W. G. : Can. J. Res., 27 B, 339 (1949).
- (4) WHALEY E. et SCHNEIDER W. G. : Trans. A. S. M. E., 1001 (Aug. 1954).
- (5) ROSS J. F. et BROWN G. M. : Ind. Eng. Chem., 49, 2026 (1957).

Die Anwendung hoher Drucke zur Lösung von durch die chemische Industrie gestellten Problemen ist seit langen Jahren Gegenstand der Forschungen des « Institut Belge des Hautes Pressions ».

Die Untersuchungen befassen sich hauptsächlich mit der Bestimmung der Verdichtbarkeit, der spezifischen Wärmen und der Viskosität von reinen oder gemischten Gasen unter gewöhnlichen Bedingungen bis zu 3.000 Atü und einigen Hunderten Graden. Anschliessend an diese Arbeiten auf dem Gebiete der experimentellen Thermodynamik werden Untersuchungen ausgeführt zur Explosivität des Azetylens und zur Grundlagenforschung der Auswirkung hoher Drucke.

Ausserdem führt das I. B. H. P. Arbeiten aus zum Nutzen der mechanischen und metallurgischen Industrien. Verschiedene dieser Gebiete interessieren die chemische Industrie, z.B. die Untersuchungen über den Widerstand von Stahlsorten gegen die Einwirkung von Wasserstoff bei hohem Druck und erhöhter Temperatur.

Die weitgehende Spezialisierung dieses Forschungsinstituts ermöglicht es, Arbeiten anzufassen, welche in stärkerem Masse auf industrielle Anwendungen ausgerichtet sind.