

---

## **Etat de l'art des techniques de caractérisation de propriétés thermodynamiques et physiques sous pression**

Il a été montré dans les paragraphes précédents de cette synthèse bibliographique que l'utilisation de la technologie des fluides supercritiques suscite un grand intérêt comme alternative aux techniques conventionnelles pour de nombreuses applications. Cependant, le développement de ce type de procédés nécessite au préalable de caractériser les propriétés des fluides comme le comportement thermodynamique des phases (du point de vue de leurs compositions à l'équilibre) et de leur caractéristiques physiques telles que la viscosité, la densité et l'expansion volumique. La connaissance de ces propriétés est essentielle à la compréhension des mécanismes des processus mis en jeu mais malencontreusement insuffisante dans la littérature.

En vue du développement et de la mise au point de nouvelles techniques, nous détaillerons dans ce paragraphe les principales techniques de caractérisation de ces propriétés déjà existantes.

### **1.3.1 Méthodes de mesures d'équilibres de phase**

A ce jour, de nombreuses techniques de mesures d'équilibres de phases ont été mises au point notamment pour déterminer la solubilité de composés en milieu supercritique. Ces techniques sont décrites de manière très approfondie dans la littérature (Deiters et Schneider, 1986 ; Fornari *et al.*, 1990 ; Christov et Dohrn, 2002) et sont classées en deux catégories : les méthodes synthétiques et les méthodes analytiques.

#### **1.3.1.1 Méthodes synthétiques**

Le principe de ces méthodes est de préparer un mélange de composition connue et d'observer l'évolution des phases du système étudié (Figure 1.23.). Une cellule à volume variable est chargée initialement avec une quantité connue de soluté (solide ou liquide). Puis, une quantité connue de gaz est introduite dans la cellule. La composition du mélange est désormais connue. On laisse s'équilibrer le système dans des conditions de température et de pression suffisante pour que le mélange soit diphasique au début de la mesure. Dès que l'équilibre est atteint, la pression est ajustée à l'aide du piston de la cellule jusqu'à l'observation d'une seule phase. La détection de ce changement de phase s'effectue par visualisation au travers de la

fenêtre en saphir (ou quartz) de la cellule. Le système est donc comprimé et détendu dans l'intervalle de pression pour lequel la transition de phase est observée. Ainsi la solubilité est déterminée facilement car la composition du mélange est initialement connue.

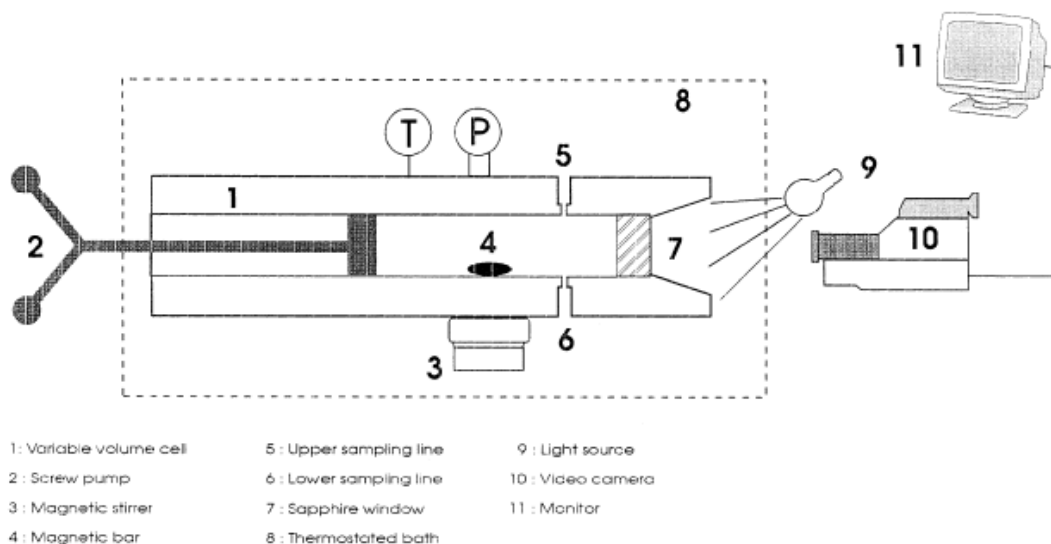


Figure 1.23. Dispositif de mesure basé sur la méthode synthétique (Crampon *et al.*, 1999)

Ce type de méthode est très utilisé pour la caractérisation d'équilibres de phases de mélanges binaires mais très rarement pour des mélanges à multiples constituants. Par ailleurs, l'utilisation de ces méthodes est peu recommandée dans le cas où le changement de phase est difficilement distinguable si la différence d'indice de réfraction entre les phases est faible.

Ainsi, il existe des méthodes synthétiques non-visuelles pour lesquelles le changement de phase est détecté au moyen d'une technique d'imagerie par rayon X (Abedi *et al.*, 1999), d'une mesure de permittivité diélectrique relative (Goodwin and Moldover, 1997) et encore d'autres techniques présentées au paragraphe 1.3.2.

### 1.3.1.2 Méthodes analytiques

Le principe de ces méthodes consiste à prélever un échantillon des phases et à déterminer la composition par différentes méthodes : chromatographie, spectroscopie (IR ou UV-Visible), analyse gravimétrique. Cette dernière méthode adaptée pour l'étude de mélanges binaires, consiste à séparer les constituants puis à quantifier par pesée un des constituants. On déduit ainsi facilement par différence, la quantité initialement dissoute de l'autre constituant. Par ailleurs, il est possible de déterminer *in situ* et par conséquent sans prélèvement, la

composition des phases par analyse infrarouge (Flichy *et al.*, 2003 ; Guadagno et Kazarian, 2004 ; Vitoux *et al.*, 2009). Il existe deux catégories de méthodes analytiques qui diffèrent principalement par leur mode de mise à l'équilibre thermodynamique : statique et dynamique, en circuit fermé ou en circuit ouvert.

▪ **Mode statique**

Cette méthode classique est la plus facile à mettre en œuvre, consistant à mettre en contact le mélange soluté – FSC sous agitation modérée dans la cellule (Figure 1.24.). Puis le système est laissé au repos, assurant ainsi de bonnes conditions d'équilibre et une bonne solubilisation du soluté. A l'équilibre, chaque phase est échantillonnée puis soumise aux analyses pour déterminer sa composition. La précision des mesures avec cette méthode est fortement influencée par la manière d'effectuer l'échantillonnage des phases du mélange. Les prélèvements s'effectuent à pression constante de manière à ne pas perturber l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, l'utilisation d'une cellule à volume variable ou d'un réservoir tampon est préconisée pour ce type de mesure en statique, de façon à maintenir la pression constante dans la cellule.

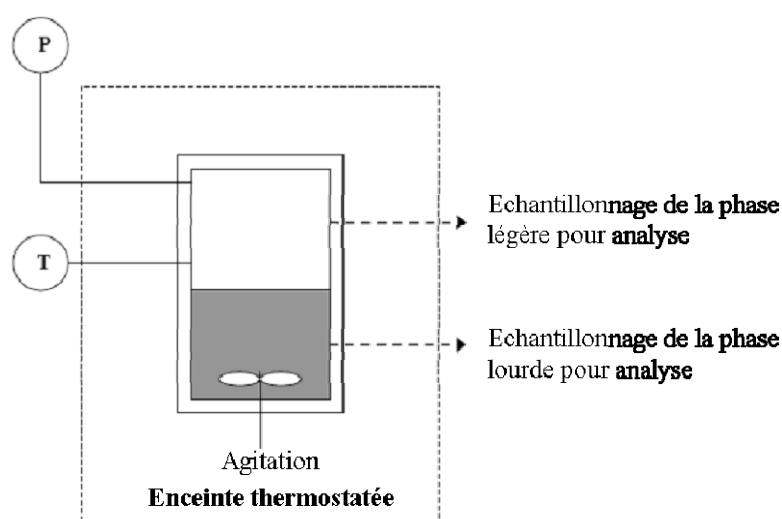


Figure 1.24. Dispositif de mesure basé sur la méthode statique analytique

▪ **Mode dynamique en circuit fermé**

Cette méthode dynamique consiste à faire circuler en circuit fermé, une ou plusieurs des phases du mélange, garantissant ainsi une bonne agitation et une homogénéisation suffisante (Figure 1.25.). Cette technique permet ainsi d'effectuer l'échantillonnage des phases à l'extérieur de la cellule en connectant des appareils d'analyses sur le circuit de recirculation.

Dès que la pression désirée est atteinte dans la cellule, la pompe de recirculation est mise en route. Il est possible de suivre la saturation du fluide dans le circuit de recirculation via un détecteur UV (Subra *et al.*, 1997). Ainsi, dès que la saturation est atteinte, un échantillon peut être prélevé et soumis à l'analyse.

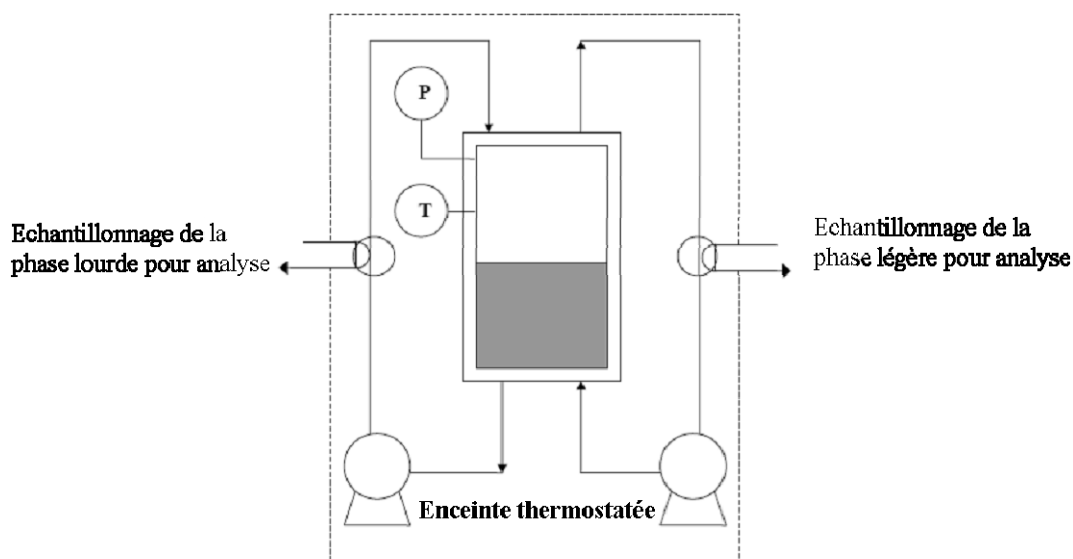


Figure 1.25. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit fermé

▪ **Mode dynamique en circuit ouvert**

Cette méthode est différente de la précédente puisqu'il n'y a pas de recirculation. Ainsi, l'équilibre est atteint pendant l'injection des composés. Les composés sont mélangés via un mélangeur statique puis les extraits de la phase légère et de la phase lourde sont piégés pour être ensuite analysés.

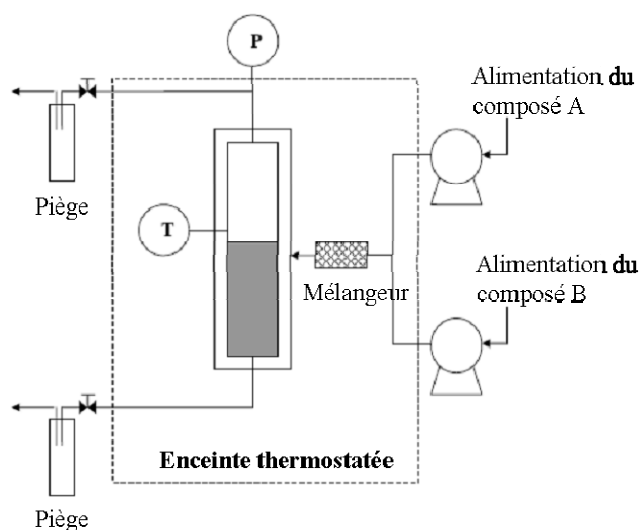


Figure 1.26. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit ouvert

Par ailleurs, ce type de méthode est couramment utilisé pour la mesure de solubilité de composés solides dans les fluides supercritiques. L'équilibre est atteint en saturant la phase solide lors de l'injection continue du fluide supercritique (Figure 1.26.). Le temps de séjour du fluide doit être suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint. En effet, pour ce type de mesure, le fluide supercritique circule en continu à travers deux (Van Leer et Paulaitis, 1980) ou trois cellules (Sauceau *et al.*, 2000) dans lesquels est initialement entreposé le soluté à étudier (Figure 1.27.). Après son passage dans le dernier compartiment, le fluide saturé en soluté est détendu jusqu'à pression atmosphérique par le biais d'une vanne préchauffée, et en aval de laquelle circule un solvant de manière à ne pas recristalliser le soluté dans celle-ci. Cette vanne sert également à contrôler la pression dans l'ensemble des cellules par le débit du fluide et la perte de charge générée par son écoulement. En aval de celle-ci, le composé est piégé et quantifié précisément par pesée ou analyse chromatographique. Puis le volume de gaz est évacué et quantifié via un gazomètre placé à la sortie du piège.

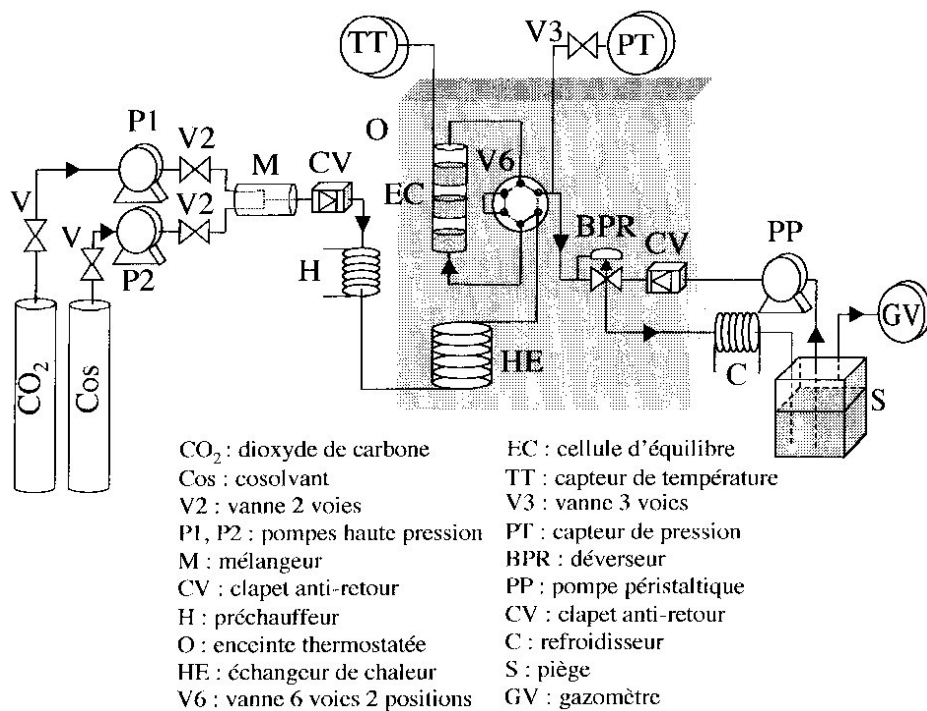


Figure 1.27. Dispositif de mesure de solubilité de composés solides en milieu supercritiques (Sauceau *et al.*, 2001)

### 1.3.1.3 Comparaisons et analyse critique des méthodes

Le principal intérêt des méthodes synthétiques est de pouvoir maîtriser précisément la composition du mélange. La détermination des équilibres de phases s'effectue visuellement au point de bulle (apparition de la 1<sup>ère</sup> bulle de gaz) et de rosée (disparition de la dernière goutte de liquide) du mélange, c'est-à-dire à la transition de phase à  $P$  et  $T$  entre la zone diphasique (L-V) et la zone monophasique. De plus, à partir de la connaissance du volume de la cellule, il est possible de déterminer la densité du mélange à l'équilibre. Cependant, d'une manière générale, les protocoles opératoires de ces méthodes sont relativement lourds et nécessitent des précautions particulières lors du chargement de la cellule contrairement aux méthodes analytiques. L'intérêt de ces méthodes est de pouvoir déterminer simultanément les compositions des phases à l'équilibre par différentes méthodes analytiques *in situ* ou par prélèvement, à  $P$  et  $T$  fixées. Elles permettent ainsi d'obtenir facilement la représentation spatiale P-T-x-y des équilibres de phases L-V (x et y étant respectivement les compositions de des phases liquide et vapeur). L'inconvénient par rapport aux méthodes synthétiques est que l'échantillonnage doit être représentatif de la composition de la phase à analyser, sans perturber l'équilibre thermodynamique (cas des méthodes statiques). En effet, selon la stabilité thermodynamique de certains mélanges, il peut s'avérer difficile de réaliser un prélèvement à pression et à température constantes. Dans ce cas précis, l'utilisation des méthodes dynamiques est préférable et permet d'échantillonner et d'analyser la composition des phases circulant en continu dans une boucle ouverte ou fermée. Toutefois, ces méthodes nécessitent de maîtriser précisément la circulation des phases afin de ne pas altérer l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, on notera que les méthodes analytiques utilisant des outils de chromatographie et de spectroscopie nécessitent un travail préalable de mise au point des méthodes d'analyse. Les méthodes d'analyse gravimétrique sont plus faciles à mettre en œuvre et consiste à peser l'échantillon prélevé. Dans le cas d'un mélange binaire, en réalisant une détente de la cellule de prélèvement, on parvient à séparer les deux constituants et à peser l'un d'eux dans les conditions ambiantes. Par différence, on obtient ainsi la composition du composé le plus volatil, gazeux dans les conditions ambiantes, tel que le CO<sub>2</sub> (Kordikowski *et al.*, 1995 ; Venter *et al.*, 2007). Il est également possible de mesurer la composition en CO<sub>2</sub> des phases en utilisant des débitmètres en aval de la cellule de prélèvement (Weidner *et al.*, 1997 ; Kokot *et al.*, 1999). Ce type de dispositif est bien adapté pour l'analyse de la composition de la phase lourde (liquide) mais peu précis concernant la phase légère. En effet, dans le cas de mélanges

binaires tels que PEG-CO<sub>2</sub> et Beurre de cacao-CO<sub>2</sub>, la solubilité des polymères et des lipides étant relativement faible dans le CO<sub>2</sub>, il est donc difficile de les quantifier avec précision. Afin d'améliorer la séparation et par conséquent la précision des mesures, il est envisageable de placer un piège entre la cellule de prélèvement et le débitmètre. Ce piège contient une solution (solvant organique ou eau) qui est ensuite analysée par chromatographie (Rajasingam *et al.*, 2004) ou spectroscopie (Gourgouillon et Da Ponte, 1999).

### 1.3.2 Méthodes de mesures de propriétés volumétriques

Les propriétés volumétriques (ou PVT) regroupent l'ensemble des propriétés liées au volume ( $V$ ) d'un fluide à une pression ( $P$ ) et une température ( $T$ ) données telles que la masse volumique, le volume molaire, la compressibilité et l'expansion volumique. La connaissance de ces propriétés est indispensable en vue du développement et du dimensionnement d'un procédé. Elles apportent des informations sur les interactions intermoléculaires, permettant ainsi de mieux comprendre le comportement macroscopique du fluide. D'autre part, l'obtention de ces données volumétriques est essentielle pour la détermination de propriétés thermodynamiques spécifiques telles que l'enthalpie et la capacité calorifique. Ces données sont utilisées pour l'évaluation énergétique d'un procédé et requièrent l'utilisation d'équations d'état.

Les techniques de mesures de propriétés PVT sont décrites de manière très approfondie dans la littérature (Tekac *et al.*, 1985) et sont classées en deux catégories : les méthodes directes et indirectes. Pour les méthodes directes, l'une des trois variables  $P$ ,  $V$  et  $T$  est mesurée en fonction des deux autres : en général  $V$  à  $P$  et  $T$  fixées. Les méthodes indirectes consistent à effectuer une mesure spécifique permettant de déduire les propriétés volumétriques du fluide. Ce paragraphe sera consacré à la description des principales techniques de caractérisation de propriétés PVT de corps purs et de mélanges multiphasiques.

#### 1.3.2.1 Méthodes directes

- **Piézomètres**

L'utilisation des piézomètres consiste à mesurer à une température donnée, la variation de volume d'une quantité de fluide soumis à une pression extérieure. La propriété mesurée est la compressibilité isotherme ( $\chi_T$ ), définie telle que :

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.24)$$

La connaissance de la masse exacte du fluide permet de déterminer sa masse volumique. Les piézomètres couramment utilisés sont ceux à volume variable. Ils sont constitués d'une cellule surmontée d'un piston. Un capteur de déplacement permet de mesurer la variation de volume de la cellule. De nombreuses techniques s'apparentent aux piézomètres telles que les techniques synthétiques de mesures d'équilibres de phases (décrites au paragraphe 1.3.1.1.), permettant de déterminer la masse volumique du fluide à partir de la connaissance de la composition du mélange (monophasique) et du volume de la cellule. Il en est de même pour les techniques analytiques statiques. Rahman et Barrufet (1995) ont développé un dispositif original de mesure simultanée de propriétés PVT et d'équilibres de phase d'un mélange d'hydrocarbures (Figure 1.28.).

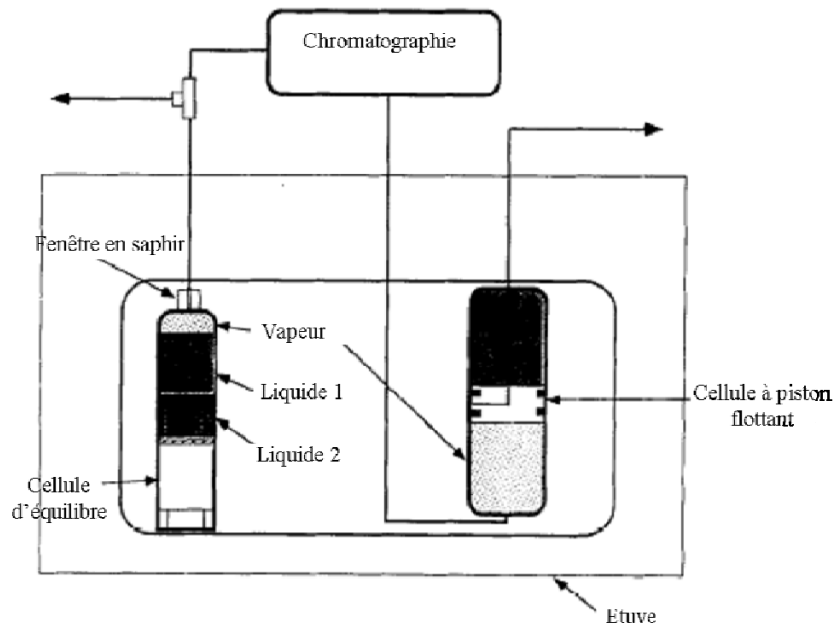


Figure 1.28. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Rahman et Barrufet, 1995)

Il est équipé d'une cellule à volume variable, dans laquelle est préparé le mélange, et connectée à une cellule à piston flottant servant à mesurer le volume d'une phase prélevée. Le prélèvement s'effectue à pression constante : la diminution du volume de la cellule d'équilibre est compensée par le déplacement du piston flottant de la deuxième cellule, fonctionnant ainsi comme une seringue. Par ailleurs, lors de ce prélèvement, la phase est échantillonnée (sans

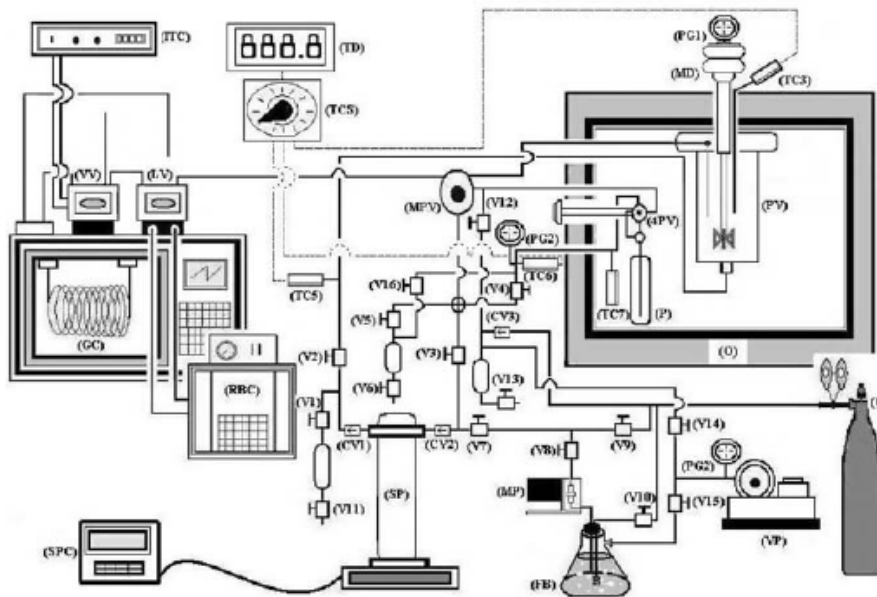


perturbation de l'équilibre thermodynamique) pour analyser sa composition par chromatographie en phase gazeuse. De plus, la cellule d'équilibre est équipée d'une fenêtre en saphir permettant de suivre visuellement l'évolution du prélèvement de manière à ne pas entraîner la phase inférieure. Cette opération est effectuée pour chaque phase du mélange et permet ainsi de déterminer leur composition et leur volume.

▪ **Pycnomètres**

L'utilisation des pycnomètres permet de déterminer la masse volumique d'un fluide, à  $P$  et  $T$  données, à partir de la mesure de la masse exacte de fluide contenue dans une cellule de volume précisément connu. Cette cellule est généralement suspendue à une balance électronique (ou microbalance) dans une enceinte thermostatée.

Washington et Kabadi (2007) ont développé un dispositif (Figure 1.29.) permettant la caractérisation simultanée des propriétés PVT et des équilibres de phase du mélange binaire Acétate d'éthyle -CO<sub>2</sub> dans une gamme de température de 298 à 353 K et de pression de 0.1 à 14 MPa.



**Legend**

(GC) Gas Chromatograph; (O) Oven; (SPC) Syringe Pump Controller; (SP) Syringe Pump; (FB) Feed Bottle; (RBC) Refrigerated Bath; (ITC) Temperature Controller; (4PV) 4-Port Valve; (TD) Thermocouple Display; (TCS) Rotary Thermocouple Selector; (V#) Valves; (MPV) Multi-Port/Position Valve; (VV) Vapor Sampling Valve; (TC#) Thermocouples; (LV) Liquid Sampling Valve; (MP) Metering Pump; (CV#) Check Valves; (PG#) Pressure gauge; (PV) Pressure Vessel; (MD) MagneDrive

Figure 1.29. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Washington et Kabadi, 2007)

Il est équipé d'une cellule d'équilibre (PV) et d'un pycnomètre (P) placés dans une enceinte thermostatée (O). La cellule (PV) est initialement chargée en acétate d'éthyle puis alimentée en CO<sub>2</sub> par le biais d'une pompe seringue (SP). Cette pompe permet également de compenser la chute de pression lors de l'échantillonnage de la phase liquide pour la mesure de la masse volumique et pour l'analyse de sa composition par chromatographie. Dès lors que le pycnomètre est rempli, celui-ci est isolé puis déconnecté pour effectuer la pesée.

### 1.3.2.2 Méthodes indirectes

#### ▪ Mesure de flottabilité

La méthode de mesure est basée sur le principe d'Archimède et consiste à mesurer la flottabilité d'un corps immergé dans un fluide. Cette force de flottabilité dépend du volume de ce corps, de sa masse volumique et de celle du fluide. La mesure de flottabilité peut être réalisée par la pesée d'un corps solide en métal (Tegetmeier *et al.*, 2000) ou en verre (Seifried et Temelli, 2009) immergé dans un fluide au moyen d'une balance hydrostatique.

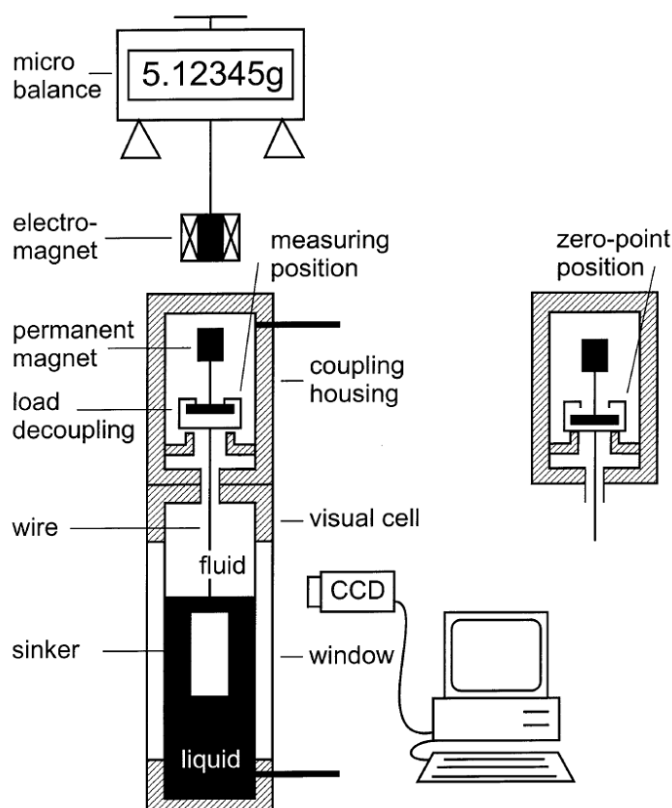


Figure 1.30. Dispositif expérimental de mesures PVT par mesure de flottabilité d'un corps solide (Tegetmeier *et al.*, 2000)

Le dispositif expérimental utilisé par Tegetmeier *et al.* est représenté sur la Figure 1.30. La cellule est équipée de fenêtres en saphir permettant de mesurer le volume de fluide déplacé par le corps immergé mais également de suivre l'évolution de l'expansion volumique de la phase liquide en fonction de la pression. Tegetmeier *et al.* ont mesuré la masse volumique des huiles de palme et de maïs saturées en CO<sub>2</sub>. Seifried et Temelli (2009) ont utilisé un dispositif de mesure similaire pour la mesure de l'expansion volumique et de la masse volumique d'huiles de poisson saturées en CO<sub>2</sub>.

▪ **Mesure de la vitesse du son**

La mesure de la vitesse du son dans un fluide ( $v_{son}$ ) peut-être reliée à la compressibilité isentropique ( $\chi_s$ ) et à la masse volumique de ce fluide telles que :

$$\chi_s = (\rho \cdot v_{son}^2)^{-1} \quad (1.25)$$

$$\text{avec } \chi_s = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (1.26)$$

Le réarrangement de l'équation 1.25 permet de calculer la densité du fluide à  $P$  et  $T$  données (Whalley, 1975) :

$$\rho(T, P) = \rho(T, P_0) + \int_{P_0}^P v_{son}^{-2} dP + T \int_{P_0}^P \left( \frac{\alpha_P^2}{C_p} \right) dP \quad (1.27)$$

$$\text{avec } \alpha_P = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.28)$$

$\rho(T, P_0)$  est la densité du fluide à pression atmosphérique,  $\alpha_P$  est le coefficient d'expansion isobare (ou de dilatation) du fluide, relatif à la variation de volume du fluide à pression constante, engendrée par une variation de température (équation 1.28).  $C_p$  est la capacité calorifique du fluide à pression constante. L'évaluation de la première intégrale de l'équation 1.27 est obtenue à partir des mesures acoustiques. La deuxième intégrale peut être calculée par différentes méthodes d'approximation. Zevnik *et al.* (2006) ont mesuré l'évolution de la vitesse du son dans le CO<sub>2</sub> et par conséquent de la masse volumique dans une gamme de pression et de température autour du point critique. Il s'avère que la variation brusque du

coefficient d'absorption du son est significative d'une transition de phase. Ce type de méthode a été utilisé par Kordikowski et Poliakoff (1998) pour la mesure d'équilibre de phase de mélanges binaires et ternaires composés de fluides frigorigènes (R23, R32, R314a), de CO<sub>2</sub> et/ou d'éthane. Par ailleurs, ce type de méthode a permis de confirmer le comportement de type I des équilibres de phase des mélanges binaires CO<sub>2</sub>-Fluides frigorigène (cf. paragraphe 1.1.5.2.). Les mesures acoustiques sont donc particulièrement bien adaptées pour les mesures d'équilibres de phases de ces mélanges ainsi que les coupes pétrolières (Wang *et al.*, 1990 ; Daridon *et al.*, 1998 ; Carrier *et al.*, 2000) dont la caractérisation visuelle est rendue difficile en raison de la faible différence de densités des phases coexistantes et de l'opacité de ces mélanges.

▪ **Mesure de période d'oscillation**

La technologie du tube vibrant s'avère être une des méthodes indirectes les plus courantes pour la mesure de la masse volumique d'un fluide sous pression. L'élément principal de ce type de densimètre est un tube en U dont les deux extrémités (Entrée/Sortie du fluide) sont fixées dans une masse immobile. Le principe de mesure est basé sur la détermination de la période d'oscillation de la partie en U du tube, soumise à une excitation électromagnétique (Figure 1.31.).

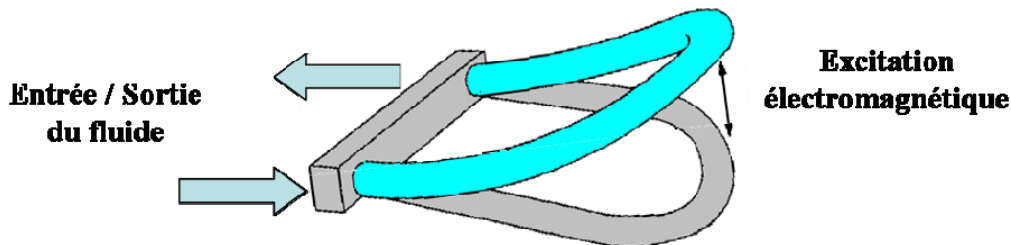


Figure 1.31. Schéma de principe du densimètre à tube vibrant

D'après Kratky *et al.* (1969), la caractérisation du comportement mécanique du tube en réponse à l'excitation permet de relier directement la densité du fluide à la période d'oscillation tel que :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_o + V\rho}{K}} \quad (1.29)$$

$\tau$  est la période d'oscillation du tube (s),  $m_0$  est la masse propre du tube (kg),  $V$  est le volume interne du tube et  $K$  représente la constante de raideur du tube (assimilé à un ressort) ( $\text{N.m}^{-1}$ ). Cette technologie est développée et commercialisée par la société Anton-Paar depuis une vingtaine d'années. Par ailleurs, de nombreux travaux ont été consacrés à la mesure de la masse volumique des phases coexistantes de mélanges de nature chimique très variée tels que :

- Mélanges d'hydrocarbures (Boned *et al.*, 2003, Rivollet, 2005).
- Mélanges de fluides frigorigènes (Tanaka *et al.*, 1994 ; Bouchot et Richon, 2001)
- Mélanges Lipides- $\text{CO}_2$  : Huile de Palme (Lockemann *et al.*, 1995), Beurre de cacao (Venter *et al.*, 2007), Acétate d'isopropyle (Kodama *et al.*, 2008)
- Mélanges Solvant- $\text{CO}_2$  : DMSO (Kordikowski *et al.*, 1995), Ethanol, Acétone, Dichlorométhane (Stievano et Elvassore, 2005), Butanol (Zuniga-Moreno *et al.*, 2007).

Dans ce qui suit, nous aborderons la description de trois méthodes de détermination de la masse volumique d'un fluide à partir de la période de vibration du tube :

### a) Méthode discrète

Cette méthode est celle préconisée par le fabricant de l'appareil et la plus employée. Elle consiste à utiliser deux fluides de référence dont les propriétés volumétriques sont connues.

Le réarrangement mathématique de l'équation 1.29 conduit à l'équation suivante :

$$\rho_{(T,P)} = A \tau_{(T,P)}^2 - B \quad (1.30)$$

$$\text{avec } A = \frac{K}{4\pi^2 V} \quad \text{et} \quad B = \frac{m_0}{V} \quad (1.31)$$

$A$  et  $B$  sont les constantes d'étalonnage de l'appareil à  $T$  et  $P$  données. Cet étalonnage permet ainsi de s'affranchir de la prise en compte de l'évolution du volume du tube et de sa constante de raideur en fonction des conditions de pression et de température. Ces constantes sont obtenues par comparaison des mesures de périodes d'oscillation sur les deux fluides de références 1 et 2 (en général l'eau et l'azote) avec leurs masses volumiques correspondantes :

$$A = \frac{\rho_{1(T,P)} - \rho_{2(T,P)}}{(\tau_{1(T,P)})^2 - (\tau_{2(T,P)})^2} \quad (1.32)$$

$$B = \frac{(\tau_{2(T,P)})^2 \rho_{1(T,P)} - (\tau_{1(T,P)})^2 \rho_{2(T,P)}}{(\tau_{1(T,P)})^2 - (\tau_{2(T,P)})^2} \quad (1.33)$$

Le fluide 1 est défini comme le fluide de référence dont la masse volumique est plus importante que le fluide 2 dans tout le domaine de température et de pression de l'étalonnage. Par ailleurs, les masses volumiques des fluides sont connues avec précision et tirées de la littérature. Ainsi, chaque couple de pression et de température, est associé à deux couples de masse volumique et de période d'oscillation : ceux des deux fluides de référence. Ainsi, les mesures de masse volumique d'un fluide doivent donc être réalisées dans les conditions opératoires les plus proches de l'étalonnage.

*b) Méthode continue*

Ce type de méthode permet de conserver le sens physique des caractéristiques physiques du tube vibrant dépendant des conditions de pression et de température telles que le volume du tube ( $V_{(T,P)}$ ) et sa constante de raideur ( $K_{(T,P)}$ ). La masse volumique est définie comme suit :

$$\rho_{(T,P)} = \left( \frac{K_{(T,P)}}{4\pi^2 V_{(T,P)}} \right) \tau_{(T,P)}^2 - \frac{m_0}{V_{(T,P)}} \quad (1.34)$$

Une approche empirique permettant de donner les formes mathématiques de  $V_{(T,P)}$  et  $K_{(T,P)}$  a été proposée par Lagourette *et al.* (1992). Ces derniers ont développé cette méthode en utilisant l'eau comme fluide de référence et le vide.

*c) Méthode de caractérisation du comportement mécanique du tube*

Cette méthode semi-empirique FPMC (Forced Path Mechanical Calibration) a été développée par Bouchot et Richon (2001) en utilisant l'eau comme fluide référence et le vide. Ils ont proposé un modèle du comportement mécanique du tube, formulant l'évolution des déformations du tube en fonction de la pression et de la température tel que :

$$\rho_{(T,P)} = \left( \frac{m_0}{V_{(T,P)}} \right) \left( \frac{K_{(T,P)}}{K_0} \cdot \frac{\tau_{(T,P)}^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (1.35)$$

$$\text{avec } V_{(T,P)} = L_{00} \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot \exp\left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P\right) \quad (1.36)$$

$$\text{et } \frac{K_{(T,P)}}{K_0} = \frac{\Delta r_{(T,P)}^4}{\Delta r_0^4} \cdot \exp(-3\gamma_T P) \quad (1.37)$$

La forme mathématique de l'équation 1.35 est tirée des équations 1.29 et 1.34.  $\tau_0$  est la période d'oscillation du tube à 273 K et à la pression du vide. Le volume du tube  $V_{(T,P)}$  est déterminé par rapport à la section interne et la longueur de référence du tube ( $L_{00}$ ) sous vide à 273 K, en tenant compte de la dilatation et de l'expansion du tube exprimées respectivement par le coefficient de dilatabilité linéique ( $\alpha$ ) et du coefficient d'expansion ( $\gamma_T$ ). La constante de raideur du tube est déterminée par le théorème d'Huygens impliquant que le moment d'inertie (résistance du tube soumis à une rotation ou une flexion) est proportionnel à la différence entre le rayon intérieur ( $r_i$ ) et extérieur ( $r_e$ ) du tube.  $\Delta r_{(T,P)}$  et  $\Delta r_0$  sont respectivement les différences de rayon à  $P$  et  $T$  données et sous vide à 273 K. Nous ne détaillerons pas ici le calcul des rayons du tube, déterminés en considérant les déformations radiales et tangentielles à partir des caractéristiques mécaniques du matériau (Hastelloy C270) telles que le coefficient de Poisson, le module de Young, le coefficient de dilatabilité linéique et les rayons nominaux du tube. L'expression finale de la masse volumique déterminée par cette méthode est la suivante :

$$\rho_{(T,P)} = \left( \frac{m_0}{L_{00} \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot \exp\left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P\right)} \right) \left( \frac{\Delta r_{(T,P)}^4}{\Delta r_0^4} \cdot \exp(-3\gamma_T P) \cdot \frac{\tau_{(T,P)}^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (1.38)$$

L'étalonnage sur un seul fluide de référence, en l'occurrence l'eau, permet la détermination de deux paramètres,  $\frac{m_0}{L_{00}}$  et  $\gamma_T$ . Ces paramètres ne dépendent que de la température. Par conséquent, la détermination de la masse volumique d'un fluide à  $P$  et  $T$  données par cette méthode nécessite seulement un étalonnage à température constante sur le fluide de référence dans la gamme de pression de l'étude. Des travaux menés sur les mesures simultanées des