

ÉCOLE DOCTORALE TECHNOLOGIQUE ET PROFESSIONNELLE

THÈSE

présentée par :

Sid-Ali MOKDADSoutenue le : **28 Septembre 2012**

pour obtenir le grade de :

Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers

Discipline/ Spécialité : Laser, Métrologie, Communications

**Contribution à la détermination de la courbe de
pression de vapeur saturante de l'eau pure
dans la plage de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$,
avec une très haute exactitude**

Composition du JURY :

M. Georges DESCOMBES	Professeur des universités, Cnam	Président du jury
M. Marc HIMBERT	Professeur du Cnam	Directeur de thèse
M. Eric GEORGIN	Docteur, LNE-CETIAT	Directeur des travaux
M. Jacques JOSE	Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
M. Anton STEINER	Physicien, METAS (Suisse)	Rapporteur
M. Yves HERMIER	Docteur, LCM LNE-Cnam	Examineur
M. Pierre OTAL	Cadre Scientifique, LCM LNE– Cnam	Examineur
M. Benoît SAVANIER	Responsable R&D, LNE-CETIAT	Membre invité

À la mémoire de mon père

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans la présence de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

En tout premier lieu j'exprime toute ma reconnaissance envers M. Marc Himbert, professeur au conservatoire national des arts et métiers, qui a assuré la direction scientifique de cette thèse avec beaucoup de patience et de gentillesse. Je le remercie tout particulièrement pour son intérêt constant pour le sujet, pour ses conseils, sa disponibilité (malgré son emploi du temps très chargé il a toujours trouvé du temps à m'accorder). Il a su me faire profiter de son expérience et de sa grande compétence.

Je remercie chaleureusement M. Éric Georgin Chargé d'études chez CETIAT, qui a assuré l'encadrement scientifique de ce travail, pour sa confiance sans cesse renouvelée. Je le remercie pour l'opportunité qu'il m'a offerte en me proposant ce sujet de recherche très motivant, l'aide scientifique qu'il m'a apportée ainsi que pour ses encouragements. Je le remercie également pour sa sympathie et ses grandes qualités humaines sachant toujours me remotiver quand cela était indispensable.

Je remercie M. Yves Hermier pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je le remercie pour m'avoir conseillé, aidé et suivi. Je le remercie également pour sa sympathie et sa gentillesse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers, M. Benoit Savanier et M. Jacques- Olivier Favreau, M. Christopher DAVID qui m'ont fait l'honneur de consacrer un temps précieux à la lecture de ce manuscrit. Merci pour vos remarques avisées et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail (ainsi que pour les précieuses corrections de français).

Je remercie M. Jacques Jose et M. Anton Steiner qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter cette thèse et de faire partie de mon jury de soutenance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour M. Fernando Sparasci, Mme Catherine Martin et M. Alexandre Vergé pour leur précieux conseils en thermométrie et calorimétrie. J'adresse également mes remerciements pour M. Djilali Ameur pour m'avoir conseillé et aidé dans mes travaux de modélisation.

J'adresse un grand merci pour le laboratoire des sciences analytique de l'université de Lyon, pour m'avoir accueilli. Je remercie M. Jacques JOSE et Madame Ilham Mokbel de m'avoir fait partager leurs grande expertise et expériences dans le domaine de la mesure des pressions de vapeur saturante.

Je tiens à remercier les différents organismes ayant participé à cette thèse : le Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques et le conservatoire national des arts et métiers pour m'avoir accueilli et offert des conditions de travail des plus agréables au cours de ces années de thèse. L'association Nationale de la Recherche et de technologie.

D'autre part, ce travail s'est déroulé dans le cadre d'un projet européen impliquant, au niveau français, Le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) pour le raccordement des capteurs de pression aux étalons primaire français du LNE. Ainsi je remercie le responsable du département Pression-Vide, M. Pierre OTAL pour ses conseils apportés au vu de sa grande expérience et expertise en manométrie.

L'essentiel de ce travail s'est déroulé au CETIAT. Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe métrologie qui ont contribué, par leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils ont apportés, à rendre plus qu'agréable mon séjour au CETIAT. J'ai passé trois années très riches humainement et scientifiquement. Un grand merci donc à mes collègues du CETIAT, en particulier les techniciens des laboratoires d'hygrométrie, thermométrie et manométrie. Je remercie également l'équipe Umis, en particulier Tristan Nowak pour leur aide à la fabrication du dispositif expérimental.

Je remercie aussi, M. Bernard BRANDON, directeur du CETIAT et M. Pierre Claudel, directeur de la division métrologie, pour les conseils, le suivi et le grand enthousiasme de l'avancement de ce travail. Je les remercie également pour l'aide administratif durant les trois années passé au CETIAT.

Enfin j'adresse ma gratitude toute particulière aux amis, à ma famille, à mes frères et sœurs. Et je tiens à dédier ce travail à mes parents qui ont toujours cru en moi et supporter mon absence durant toutes ces années. Un grand merci pour leur confiance, leur patience. Cette thèse de doctorat et la gloire qui peut éventuellement en Jaillir, sont naturellement les leurs.

Résumé

La détermination des propriétés physiques de l'eau pure, notamment la pression de vapeur saturante en fonction de la température, est un enjeu majeur en humidité et identifié comme tel par le Comité Consultatif de Thermométrie (CCT-WG6) sous-groupe Humidité du Comité Technique de Température (TC-T) afin d'améliorer les incertitudes des références nationales en humidité.

A cette fin, le LNE-CETIAT et le LNE-Cnam ont développé conjointement un dispositif expérimental permettant d'accéder au couple température / pression de vapeur saturante de l'eau pure. Le principe est basé sur une mesure statique de la pression et de la température dans une cellule d'équilibre associée à un calorimètre quasi-adiabatique. La gamme de température d'équilibre couverte s'étend de 193,15 K à 373,15 K, correspondant à une pression de vapeur saturante allant de 0,06 Pa à 10^5 Pa.

Ce travail présente la description, la réalisation et la caractérisation métrologique de ce nouveau dispositif expérimental. Les résultats des mesures expérimentales sont comparés avec les travaux théoriques et expérimentaux les plus récents. Le budget d'incertitude finale prend en compte la contribution de la mesure de pression, de la mesure de température et des effets parasites telles que la transpiration thermique et la pression aérostatique. Grace aux différentes solutions mises en œuvre, la contribution des mesures de température dans le bilan d'incertitude globale est réduite. La part prépondérante reste essentiellement associée à la mesure de pression.

Résumé en anglais

The determination of the physical properties of pure water, especially the vapor-pressure curve, is one of the major issues identified by the Consultative Committee for Thermometry (CCT) of the technical committee in thermometry sub-field hygrometry to improve the accuracy of the national references in humidity.

In order to achieve this objective, the LNE-CETIAT and the LNE-Cnam have jointly built a facility dedicated to the measurement of the saturation vapor pressure and temperature of pure water. The principle is based on a static measurement of the pressure and the temperature of pure water in a closed, temperature-controlled thermostat, conceived like a quasi-adiabatic calorimeter. The explored temperature range lies between 193,15 K and 373,15 K, and the pressure range between 0,06 Pa and 10^5 Pa.

This work presents a full description of this facility and the preliminary results obtained for its characterization. The obtained results have been compared with available literature data. The final uncertainty budget took into account several components: pressure measurements, temperature measurements and environmental error sources such as thermal transpiration and hydrostatic pressure correction. Thanks to the employment of several technical solutions, the thermal contribution to the overall uncertainty budget is reduced, and the remaining major part is mainly due to pressure measurements.

Table des matières

Remerciements.....	3
Résumé.....	4
Résumé en anglais.....	5
Table des matières	6
Liste des tableaux	10
Liste des figures	11
Liste des annexes.....	15
I. Introduction.....	19
II. Généralités.....	24
Généralités en thermodynamique.....	26
Définition de l'équilibre thermodynamique	26
Équilibre entre les phases de l'eau	26
Pression de vapeur saturante de l'eau	29
La condensation capillaire.....	30
Point triple	31
Stabilité et métastabilité	32
Définitions de l'air	33
Pression de vapeur saturante dans l'air humide, e'_w et e'_i	33
Facteur d'augmentation.....	34
Pression partielle de vapeur d'eau, e'	34
Définitions et grandeurs de base de l'humidité	35
Température de rosée T_d - Température de gelée T_f	35
Température humide T_w	35
Taux d'humidité dans l'air	36
Mesure de température et des pressions statiques.....	37
Définition de la température.....	37
Mesure de la pression.....	41
Manomètre à piston non rotatif	42
Manomètre capacitif.....	43
Manomètre à viscosité.....	44
Mesure de l'humidité dans l'air.....	46
Référence primaire gravimétrique.....	46

Les générateurs d'air humide	47
Hygromètres et installations d'étalonnage secondaire	48
Hygromètre à condensation.....	49
Hygromètre à variation d'impédance	49
Hygromètre électrolytique.....	49
Hygromètre mécanique	50
III. Pression de vapeur saturante	51
Mesures de la pression de vapeur saturante en phase pure	53
La méthode dynamique	53
Méthode par saturation de gaz	54
Méthode d'effusion	56
Méthode d'effusion : Cellule de Knudsen.....	56
Méthode d'effusion : balance de pression de vapeur [Nft85]	56
Méthode d'effusion : thermogravimétrie isotherme	57
Méthode par spectrométrie infrarouge	57
La méthode statique	58
Mesures de la pression de vapeur saturante de l'eau pure.....	59
Équilibre Liquide / Vapeur de l'eau pure.....	59
Point triple de l'eau pure	61
Équilibre Glace/Vapeur de l'eau pure	62
Travaux théoriques pour la détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau pure	65
Formulation de l'équation de pression de vapeur au-dessus de la glace par Wexler.....	69
Adaptation des Formules de Wexler à l'EIT90.....	73
Relations de l'IAPWS «Wagner et PruB »	75
Conclusion.....	76
IV. Mesure de la pression de vapeur saturante avec la méthode statique.....	78
Correction à apporter sur la mesure de la pression de vapeur saturante par méthode statique.....	80
La pression aérostatique	80
La transpiration thermique	81
Étude numérique de la transpiration thermique par la méthode de Monte Carlo DSMC	84
Paramètres et détails de la simulation numérique	84
Résultats numériques.....	86

Discussion des résultats	91
<i>Précautions et effets parasites liés à la mesure de la pression de vapeur saturante avec la méthode statique</i>	93
Effet de la condensation	93
Impuretés	93
Pureté de l'eau	94
Nettoyage de la cellule	94
Remplissage de la cellule	95
Couplage thermique	96
Effet de surfusion	96
Effet de l'état cristallographique de la glace sur la mesure de la pression.....	97
Conclusion.....	98
<i>V. Développement du dispositif de mesure</i>	99
<i>Mesures préliminaires</i>	100
Introduction	100
Mesures	100
Corrections	104
Résultats	105
Conclusion.....	106
<i>Description du nouveau dispositif expérimental</i>	108
Système de thermalisation.....	110
Système de pompage	112
Cellule d'équilibre (Calorimètre quasi-adiabatique).....	113
La partie (A) est une cellule en cuivre qui contient l'eau pure	114
La partie B est le bloc de chauffage	115
La partie (C) est un écran thermique	116
La partie (D) est une l'enveloppe externe	116
La partie (E) est un tube en cuivre	116
La partie (G et J) sont deux tubes en acier inoxydable	117
La partie (H) est un berceau de thermalisation	117
La partie (K) est un système à débordement	117
Assemblage et instrumentation	118
Remplissage de la cellule avec de l'eau pure	121
1-Lavage et remplissage du ballon et de la bouteille	121

2-Pré-dégazage	121
3-Nettoyage de la cellule avec de l'eau liquide dégazée.....	122
4-Lavage de la cellule	122
5-Remplissage de la cellule.....	122
6-Fermeture par pincement (queusotage).....	123
Procédure de mesure de la température et de la pression d'équilibre	124
Procédure de mesure de la température.....	124
Procédure de mesure de la pression	126
Réalisation du point triple de l'eau dans le calorimètre quasi-adiabatique.....	127
VI. Résultats et incertitudes.....	129
Estimation d'incertitudes	130
Loi de Propagation des incertitudes	130
Incertitude de mesure de la température de référence.....	131
Corrections apportées aux résultats bruts.....	133
Incertitude de mesure de la résistance réduite du thermomètre	133
Mesure de la température de référence dans la cellule.....	141
Incertitude de mesure de la pression	143
Incertitudes d'étalonnage	143
Incertitude due à la dérive des capteurs de pression	143
Incertitude de modélisation	144
Incertitude d'extrapolation	144
Incertitude de répétabilité.....	145
Incertitude sur la correction de la transpiration thermique	145
Incertitude lié à la mesure de la température.....	145
Comparaison des incertitudes.....	153
Résultats des mesures expérimentales	156
Comparaison des mesures en configuration simple et en configuration quasi-adiabatique	161
Équilibre Vapeur / Glace - Comparaison avec les données expérimentales de la littérature	163
Équilibre Vapeur / Glace - Comparaison avec les équations théoriques de la littérature ..	166
Équilibre Vapeur / Liquide - Comparaison avec les données expérimentales de la littérature	168
Équilibre Vapeur / Liquide - Comparaison avec les équations théoriques de la littérature	171
VII. Conclusion.....	173

Bibliographie	179
Annexe	185
Résumé.....	199
Résumé en anglais.....	199

Liste des tableaux

Tableau 1 Composition de l'air sec [Cre00]	33
Tableau 2 Les points fixes de définition de L'EIT90 [Sad06]	38
Tableau 3 Les coefficients du polynôme de l'équation de R. Feistel et W. Wagner	68
Tableau 4 Les coefficients du polynôme de l'équation de Hardy	74
Tableau 5 Les coefficients du polynôme de l'équation de Wagner et PruB	75
Tableau 6. Résultat Théorique et numérique pour la première configuration.	88
Tableau 7 Résultat Théorique et numérique pour la deuxième configuration.	89
Tableau 8 Bilan d'incertitude préliminaire	103
Tableau 9 Correction de la pression aérostatique.....	105
Tableau 10 Résultats de l'étalonnage aux points fixes réalisé au LNE-Cnam.....	132
Tableau 11 Mesure au point triple de l'eau Goudrich model 162.....	134
Tableau 12 Incertitudes $u(X_{273,15\text{ K}})$	135
Tableau 13 Incertitudes $u(X_i)$	136
Tableau 14 Incertitude de répétabilité en configuration quasi-adiabatique	137
Tableau 15 Incertitude de répétabilité en configuration simple	137
Tableau 16 Incertitude $u(X_i)$ / combinaison en configuration simple.....	138
Tableau 17 Incertitude $u(X_i)$ / combinaison en configuration quasi-adiabatique	139
Tableau 18 Incertitude $u(X_i)$ / combinaison en configuration quasi-adiabatique	139
Tableau 19 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration simple	141
Tableau 20 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Glace / Vapeur ».....	142
Tableau 21 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Liquide / Vapeur ».....	142
Tableau 22 Incertitudes d'étalonnage u_p	143
Tableau 23 Incertitudes sur la mesure de pression de vapeur saturante.....	147
Tableau 24 Incertitudes sur les valeurs de pression de vapeur saturante en configuration quasi- adiabatique	148

Tableau 25 Incertitudes sur les valeurs de pression de vapeur saturante en configuration simple.	149
Tableau 26 Résultats expérimentaux en configuration simple.....	159
Tableau 27 Résultats expérimentaux en configuration quasi-adiabatique, recalés au point triple	160

Liste des figures

Figure 1 Diagramme de phase de l'eau, $p = f(T)$	27
Figure 2 Interactions à l'interface liquide-solide / vapeur [Car05]	29
Figure 3 Interaction interfaciale (interface plane et courbée) [Car05]	30
Figure 4 Phénomène de surfusion	32
Figure 5 Thermomètres à résistance de platine étalons [Fik08]	39
Figure 6 Schéma de principe du manomètre à piston non rotatif [DHI07].....	43
Figure 7 Capteur de pression MKS615 A [Mks08b]	44
Figure 8 Manomètre à viscosité (<i>Spinning Rotor Viscosity Gauge</i>) [Mks08a]]	45
Figure 9 Schéma de principe du générateur à circulation du CETIAT.....	47
Figure 10 Pompe de Cottrell	54
Figure 11 la méthode de saturation de gaz	55
Figure 12 Spectre d'un film d'eau et de glace de 15nm d'épaisseur [CAN07]	57
Figure 13 Schéma de l'installation de Cantrell [Can07].....	58
Figure 14 Synthèse non exhaustive des travaux expérimentaux de 1908 à 2010.....	59
Figure 15 Schéma de principe de l'installation de Guildner d'après [Gui76]	62
Figure 16 Schéma de principe, d'après [Fer10]	64
Figure 17 Correction de la pression aérostatique	81
Figure 18 Schéma de principe de la transpiration thermique	81
Figure 19 La géométrie étudiée dans la "configuration 1"	86
Figure 20 La géométrie étudiée dans la configuration 2".....	86
Figure 21 Profil de température dans la "configuration 1".	87
Figure 22 Profil de température dans la "configuration 2".	87
Figure 23 Profil de pression dans la "configuration 1"	87
Figure 24 Profil de pression dans la "configuration 2".	87

Figure 25 Profil de temperature	88
Figure 26 Profil de pression.....	88
Figure 27 Correction de la transpiration thermique	89
Figure 28 Effet de la variation de la longueur géométrique caractéristique d de 0,0046 m à 0,046 m, calculé avec la DSMC et les équations théoriques	90
Figure 29 Écart relatif entre le résultat et DSMC équation théorique	91
Figure 30 Influence de la thermo-désorption sur la pression [Inm08].....	95
Figure 31 Diagramme de phases de l'eau pure.....	97
Figure 32 Schéma de l'appareil expérimental du LSA.....	101
Figure 33 Correction de la transpiration thermique	104
Figure 34 Température d'équilibre	106
Figure 35 Pression d'équilibre	106
Figure 36 Montage expérimental	109
Figure 37 Photo du dispositif expérimental	109
Figure 38 Photo de coté de l'ensemble du dispositif	110
Figure 39 Photo de l'intérieur du système de thermalisation	110
Figure 40 Système de thermalisation.....	111
Figure 41 Mesure de la température avec les sondes Pt100 dans le système.....	111
Figure 42 Vue de coupe du calorimètre et ses connexions.....	114
Figure 43 Photo de la cellule.....	114
Figure 44 Coupe transversale de la cellule.....	114
Figure 45 Queusots sur la cellule en cuivre.....	115
Figure 46-A Rondelles en PTFE	115
Figure 47 Bloc de chauffage	116
Figure 48 Boite à connexion électrique	117
Figure 49 Schéma du système à débordement.....	118
Figure 50 Bride de serrage	118
Figure 51 Montage de la vanne d'isolement	118
Figure 52 Fixation des sondes sur le tube de prise de pression.....	119
Figure 53 Montage 4 fils	119
Figure 54 Fixation des sondes sur le tube de prise de pression.....	119
Figure 55 Borne intermédiaire.....	119
Figure 56 Montage de l'écran thermique.....	120
Figure 57 Montage de l'enveloppe externe	120

Figure 58 Montage du calorimètre sur le support	120
Figure 59 Photo du système de remplissage.....	121
Figure 60 Schéma du système de remplissage	121
Figure 61 Schéma du remplissage de la cellule.....	122
Figure 62 Photo du queusotage	123
Figure 63 Photo du queusot.....	123
Figure 64 Photo de la cellule queusotée.....	123
Figure 65 Protection des queusots	123
Figure 66 Résistance mesurée avec un thermomètre Pt1000 en fonction du temps	125
Figure 67 Mesure de la température d'équilibre dans la cellule en fonction du temps.	125
Figure 68 L'estimation de la pression de vapeur saturante, correspondante à la valeur du temps nul.....	127
Figure 69 Représentation du plateau de point triple de l'eau.....	128
Figure 70 Mesure au point triple de l'eau + Auto-échauffement.....	134
Figure 71 Contributions relatives des termes $u^2(X_{273,15\text{ K}})$	136
Figure 72 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ à la température 263 K en configuration simple.....	138
Figure 73 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ à la température 263 K en configuration quasi-adiabatique	138
Figure 74 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration simple « Équilibre Glace / Vapeur»	139
Figure 75 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Glace / Vapeur »	140
Figure 76 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Liquide / Vapeur »...	140
Figure 77 Calcul de l'erreur d'extrapolation à temps nul.....	144
Figure 78 Contribution relatives des termes d'incertitude liées à la mesure de la pression et de la température aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique	150
Figure 79 Contributions relatives des termes d'incertitudes prises en compte pour la mesure de la pression de vapeur saturante aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique.....	151
Figure 80 Contribution relative des termes des variances de pression à 214 K.....	152
Figure 81 Contribution relative des termes des variances de pression à 263 K.....	152

Figure 82 Contribution relative des termes des variances de pression à 253 K.....	152
Figure 83 Contribution relative des termes des variances de pression à 303 K.....	152
Figure 84 Comparaison des incertitudes de la pression de vapeur saturante	155
Figure 85 Correction de la transpiration thermique	157
Figure 86 Écart type relatif des mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante par rapport à l'équation de Sonntag	162
Figure 87-A Écart type relatif des mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag.....	165
Figure 88 Écart relatif des mesures expérimentales de Jancsó et al. avec et sans correction de la transpiration thermique par rapport à l'équation de Sonntag	166
Figure 89-B Écart type relatif des principaux travaux théorique de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag.....	168
Figure 90 Écart type relatif des mesures expérimentales de pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 268 K à 373 K.....	170
Figure 91 Écart type relatif des mesures expérimentales de pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 268 K à 308 K.....	170
Figure 92 Écart type relatif des données théorique de la pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 273,15 K à 373,15 K.....	172
Figure 93 Écart type relatif des données théorique de la pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 273,15 K à 303,15 K.....	172
Figure 94 Profil de température dans la “configuration 1 dans le cas de l'argon”.....	189
Figure 95 Profil de température dans la “configuration 2 dans le cas de l'argon”.....	189
Figure 96 Profil de température dans la “configuration 3 dans le cas de l'argon.....	189
Figure 97 Effet de la variation de la longueur géométrique caractéristique « d » de 0,0046 m à 0,04 m, calculé avec la DSMC et les équations théoriques dans le cas de l'Argon.....	190
Figure 98 Écart relatif entre le résultat et DSMC équation théorique dans le cas de l'argon	190

Liste des annexes

1.	Feuille de route en humidité d'après [Bel08]	185
2.	Coefficients A_i , B_i , C_i et D_i des relations de définition de la température.....	186
3.	Caractéristiques du manomètre à piston non rotatif FPG860	187
4.	Minimisation de l'effet de la transpiration thermique en étalonnage des capteurs de pression capacitifs	188
5.	Auteurs des travaux portant sur l'équilibre l'eau liquide surfondu / vapeur d'eau.....	191
6.	Auteurs des travaux portant sur l'équilibre glace / vapeur d'eau	192
7.	Bilan des mesures 2010 « Mesures préliminaires »	193

Nomenclature

<i>Symbole latin</i>		Unité
A	Surface effective du piston	m^2
B'	Second coefficient du viriel	
C'	Troisième coefficient du viriel	
C	Capacité	F
$\bar{c}$	Vitesse moyenne du gaz	
e	Pression partielle de vapeur d'eau en phase pure	Pa
e'	Pression partielle de vapeur d'eau dans l'air	Pa
$e'i$	Pression partielle de vapeur d'eau dans l'air au-dessus de la glace	Pa
$e'w$	Pression partielles de vapeur d'eau dans l'air au-dessus de l'eau liquide	Pa
e'	Pression d'équilibre au dessus d'une surface courbée	Pa
f	Facteur d'augmentation	
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
g/g_{std}	Rapport entre l'accélération de la pesanteur réelle et standard	
G	Enthalpie libre ou fonction de Gibbs	$J.kg^{-1}$
G_{eva}	Vitesse d'évaporation	$(kg.s^{-1}.m^{-2})$,
Ih	Forme hexagonal de la glace	
k	Facteur d'élargissement	
L	Chaleur latente	$J.kg^{-1}$
m	Masse	kg
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
n	Nombre de moles	mol
p	Pression	Pa
q	Humidité spécifique	$Kg_{eau}./Kg_{air\ sec}$
r	Rapport de mélange	$g_{eau}./Kg_{air\ sec}$
r'	Rayon de courbure	m
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_t	Résistance du thermomètre à la température T_{90}	Ω

$R_{0,01\text{ °C}}$	Résistance au point triple de l'eau	Ω
$R_{ét}$	Résistance étalon	Ω
t	Température	K
T	Température	K
T_d	Température de rosée	K
T_f	Température de gelée	K
T_{wet}	Température humide	K
U_w	Humidité relative	%
v	Volume spécifique	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
v_{eau}	Volume molaire de l'eau	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
V	Volume	m^3
W	Poids du piston	Kg
W_t	Résistance réduite	
x	Fraction molaire	
X_t	rapport de pont lu à la température t	
$X_{273,15\text{ °C}}$	Rapport lu au point triple de l'eau	
Z	Facteur de compressibilité de l'équation des gaz réels	
R	Constante universelle des gaz parfait ($8.314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	mol.kg^{-1}
U	Incertitude élargie	
u	Incertitude type	
$u(e_{i,w})$	Incertitude de la pression de vapeur saturante	
$U_{k=2}(e_{i,w})$	Incertitude élargie de la pression de vapeur saturante	
$u(x_i), u(x_j)$	Incertitudes-type associée à chacun des variables x_i et x_j	
$U(X_{273,15\text{ K}})$	Incertitude sur $X_{273,15\text{ K}}$	
$U(X_t)$	Incertitude sur X_t	
$r(x_i, x_j)$	Coefficient de corrélation	
Symbole grec		
Kn	Nombre adimensionnel de Knudsen, symbole	
E	Permittivité	F.m^{-1}
ρ_v	Humidité absolue	$\text{g}_{eau} / \text{m}^3_{\text{air humide}}$
ρ	Masse volumique	Kg / m^3
σ_c	Diamètre des molécules	M

Indices

A	Air sec
D	Dew (rosée)
F	Frost (gelée)
I	Ice, équilibre avec la glace
W_r	Résistance réduite de référence
$F(W)$	Fonction écart
Γ	Tension de surface de l'eau
$\frac{\partial f}{\partial x_i}$	Coefficient de sensibilité

I. Introduction

L'hygrométrie est une science s'attachant à déterminer la teneur en humidité d'un gaz ou d'un solide. La mesure d'humidité joue un rôle très important dans plusieurs secteurs industriels, tels que le conditionnement de gaz, la microélectronique, l'agroalimentaire, les produits pharmaceutiques, le séchage. Au sein de ces différents secteurs, plusieurs problématiques telles que : l'optimisation énergétique des procédés de séchage et de conditionnement d'air nécessite l'amélioration de la connaissance de la courbe de saturation en vapeur d'eau. En effet celle-ci intervient dans les équations de base de ces phénomènes. En météorologie, la vapeur d'eau peut être considéré comme un gaz favorisant l'effet de serre d'autant qu'il est l'un des composants clés dans les mécanismes réactionnels de l'atmosphère. L'amélioration des modèles prédictifs climatologiques passe par une meilleure connaissance des paramètres atmosphériques dont la pression de saturation de l'eau fait partie.

La détermination des propriétés physiques de l'eau pure, notamment la pression de vapeur saturante en fonction de la température, est un enjeu majeur en humidité et identifié comme tel par le Comité Consultatif de Thermométrie (CCT-WG6) sous-groupe Humidité du Comité Technique de Température (TC-T) afin d'améliorer les incertitudes des références nationales en humidité. Le thème de travail autour de la connaissance de cette relation est mentionné dans la feuille de route d'EURAMET définissant les axes de recherche prioritaires à moyen et long terme en humidité [Bel08] (annexe 1). Le LNE-CETIAT a proposé et piloté un projet de recherche EURAMET (n°1034) autour de cette thématique. En outre le LNE-CETIAT et le LNE-Cnam sont impliqués dans le projet de recherche européen JRP ENV07 METEOMET incluant également cette thématique.

Dans les laboratoires nationaux, la référence en humidité est matérialisée par des générateurs d'air humide. Ces générateurs permettent la réalisation de l'étalonnage en température de rosée ou gelée. L'air humide, après avoir été saturé à une valeur de référence, est distribué aux hygromètres en étalonnage. L'équation commune aux différents générateurs liant la pression partielle de vapeur d'eau et la température de rosée ou de gelée est celle-ci : $e'_{w,i}(p,T) = f_w(p,T_d) \cdot e_{w,i}(T_d)$ où $e'_{w,i}(p,T)$ est la pression de vapeur d'eau dans l'air et $f_w(p,T_d)$ est le facteur d'augmentation.

Afin d'améliorer la référence nationale, il est nécessaire, soit de connaître la relation liant la pression de vapeur d'eau à la température avec une meilleure exactitude, soit d'améliorer l'exactitude du facteur d'augmentation. C'est au travers de cette première proposition que nous avons choisi de positionner ce travail.

Les modèles définissant la pression de vapeur saturante de l'eau pure sont nombreux. Les équations sont établies suivant deux approches :

1. A partir des formulations, basées sur la relation de Clausius-Clapeyron. La mise en place des relations à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron n'est pas directe et fait appel à des valeurs expérimentales provenant de différentes sources, corrigées pour les ramener aux conditions adéquates de température et de pression. Les incertitudes sur la pression de vapeur saturante sont mal définies et restent relativement importantes au-dessus de la glace. Les développements de ces équations étant antérieurs au dernier changement d'échelle de température, les travaux les plus récents portent sur l'établissement des corrections nécessaires pour exprimer les valeurs dans l'Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90). L'une des formules utilisées en hygrométrie est basée sur cette approche. Elle a été établie en 1990 par Sonntag [Son90]. Celle-ci utilise les données originales de Goff et Gratch (1948) [Gof48], certaines données de l'équation de Wexler [Wex75] et le point triple de Guildner [Gui76].
2. A partir des mesures expérimentales directes de pression et de température. Ces mesures sont, pour la plupart, antérieures à 1970. Ces mesures présentent des dispersions importantes, en particulier dans la gamme de températures inférieures à 273 K. En outre, l'incertitude associée aux résultats est souvent mal définie voire non connue. L'ordre de grandeur des écarts entre les relations est une manière d'estimer le niveau de connaissance actuel de la relation entre la pression de vapeur saturante et la température. Les travaux expérimentaux les plus récents sur ce thème sont ceux de Marti en 1993 [Mar93] et Fericola en 2010 [Fer10].

Dans ce contexte, il est indispensable d'établir une relation avec les incertitudes associées, en accord avec l'état de l'art des moyens technologiques actuels. Le travail entamé dans cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Centre Technique des Industries Aérodynamiques et Thermiques (LEN-CETIAT) et le Conservatoire National des Arts et Métiers

(LNE-Cnam). Il porte sur l'amélioration de la connaissance de la relation liant la pression de vapeur de l'eau à la température sur la plage allant de -80 °C à $+100\text{ °C}$, ce qui correspond à une gamme d'étalonnage en humidité couvrant une grande partie des besoins industriels.

A cette fin le LNE-CETIAT et le LNE-Cnam ont développé conjointement un dispositif expérimental permettant d'accéder au couple température / pression de vapeur saturante dans cette plage de température. Le principe de la mesure repose sur la réalisation d'un équilibre thermodynamique de l'eau pure entre sa phase gazeuse ou vapeur et sa phase condensée liquide ou solide. Dans ces conditions, une mesure directe de la température et de la pression est réalisée.

La restitution du travail mené au cours de cette thèse est organisée de la façon suivante

Dans le premier chapitre, nous rappelons la théorie de l'équilibre thermodynamique entre les phases et quelques définitions relatives à l'air humide et à l'étude de la pression de vapeur. Nous abordons les points clés de mesure en thermométrie, manométrie et hygrométrie.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques permettant de réaliser des mesures de pression de vapeur saturante. Ensuite le recensement non exhaustif des travaux théoriques et expérimentaux portant sur l'eau pure est présenté.

Le troisième chapitre est consacré aux spécificités des mesures de la pression de vapeur saturante avec la méthode statique. Nous identifions les corrections et les effets parasites à prendre en compte lors de la mesure de la pression et de la température. Une analyse spécifique de l'un de ces effets est présentée d'une façon détaillée. Au travers d'une étude numérique, confrontée aux résultats théoriques, les mécanismes de cet effet sont présentés ainsi que des perspectives pour le minimiser.

Le quatrième chapitre est dédié à la conception et aux mesures expérimentales. La première partie de ce chapitre est dédiée aux mesures préliminaires de pression de vapeur d'eau sur la plage de température allant de -25 °C à $+100\text{ °C}$ et de pression entre 70 Pa et 10^5 Pa . Cette étude rentre dans le cadre d'une collaboration entre le LNE-CETIAT, le LNE-Cnam et le Laboratoire des Sciences Analytiques (LSA UMR 5180) qui dispose d'un appareil statique pour mesurer des pressions de vapeur. Dans la deuxième partie nous décrivons la réalisation

pratique et la caractérisation métrologique d'un nouveau dispositif expérimental. Ce dispositif, basé sur la méthode directe, est composé d'une cellule de mesure permettant l'équilibre entre la vapeur d'eau et sa phase condensée, au sein de laquelle sont réalisés les mesures de température. La cellule est placée dans une configuration quasi-adiabatique et reliée à un système de mesure de la pression équipé de trois capteurs capacitifs, l'ensemble étant thermalisé. Un système de pompage est incorporé pour réaliser un tirage au vide poussé jusqu'à 10^{-5} Pa.

Dans la cinquième chapitre, nous présentons les résultats des campagnes de mesure avec le nouveau dispositif et nous proposons un bilan d'incertitudes. Enfin nous comparons ces résultats avec les travaux théoriques et expérimentaux les plus récents.

II. Généralités

Les générateurs d'air humide permettent de distribuer à des hygromètres en étalonnage de l'air humide, dont la teneur en vapeur d'eau est maîtrisée. Ceci grâce à la réalisation d'un équilibre entre une nappe d'eau, liquide ou solide, et la pression partielle de vapeur d'un air circulant à la surface de cette nappe d'eau.

Nous verrons dans ce chapitre les parties suivantes :

- Théorie de l'équilibre thermodynamique d'un corps pur,
- Définition des paramètres principaux de la mesure d'humidité,
- Mesure en thermométrie, manométrie,
- Principe du générateur d'air humide.

Généralités en thermodynamique

Afin de comprendre le phénomène physique de la pression de saturation, nous proposons dans cette partie un rappel de quelques définitions sur la notion de l'équilibre thermodynamique.

En effet la thermodynamique est définie comme étant la science des grands systèmes en équilibre. Le système qui nous intéresse en particulier dans cette étude met en présence deux ou trois phases : la vapeur d'eau et sa phase condensée, liquide et / ou solide.

Définition de l'équilibre thermodynamique

Un système thermodynamique est dit en équilibre quand il est à la fois en équilibre thermique où « la température du système est uniforme et ne varie pas avec le temps », mécanique, « il n'existe pas de force non compensée au sein du système ou entre le système et son environnement » et chimique, « le système n'est pas le siège de transformation moléculaire, par exemple des réactions chimiques ». L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'un potentiel thermodynamique, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes à température et volume constants, ou l'enthalpie libre de Gibbs pour les systèmes à pression et température constantes [Pap90].

Équilibre entre les phases de l'eau

La notion d'équilibre est une notion fondamentale de la thermodynamique, elle permet de caractériser les phases d'un système, liquide, solide ou vapeur, car il est nécessaire de savoir si cet état est stable ou non. En effet, la matière peut exister sous une seule phase, coexister sous deux phases distinctes ou, au point triple, faire coexister les trois phases à la fois. Pour un corps pur, l'état de la matière peut être représenté sur un diagramme p - v - T (figure 1)

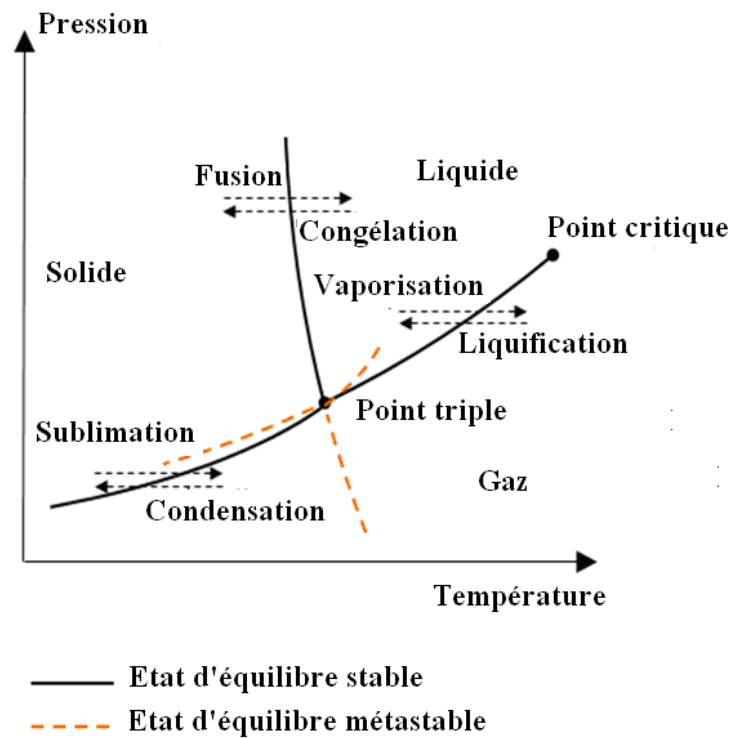


Figure 1 Diagramme de phase de l'eau, $p = f(T)$

Un état thermodynamique est caractérisé par des potentiels qui s'expriment à l'aide des variables d'état extensives ou intensives. Dans le cas d'un système décrit par les variables (p, T) , on choisit l'enthalpie libre de Gibbs (G) pour décrire les états du système. Le critère de Gibbs-Duhem indique qu'un état d'équilibre stable correspond à la phase qui a le plus petit potentiel G .

Lorsqu'on atteint la ligne de séparation entre deux phases qui correspond à l'équilibre thermodynamique ou à la coexistence de deux phases d'un corps pur dans le plan (p, T) , les enthalpies libres correspondantes sont par définition égales. On a donc le long des lignes de coexistences des phases les relations suivantes :

$$G_L(p, T) = G_S(p, T) \quad \text{Équation 1}$$

$$G_L(p, T) = G_V(p, T) \quad \text{Équation 2}$$

$$G_V(p, T) = G_S(p, T) \quad \text{Équation 3}$$

Au point triple d'un corps pur on a égalité des trois énergie libre

$$G_V(p, T) = G_S(p, T) = G_L(p, T) \quad \text{Équation 4}$$

avec

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad \text{Équation 5}$$

La forme différentielle est donnée par l'équation suivante :

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{Équation 6}$$

Prenons le cas d'un équilibre thermodynamique entre deux phases. Si l'on fait varier la pression de δp et la température de δT à partir d'un point situé sur la ligne de coexistence des phases, en conservant l'équilibre, on doit encore avoir égalité entre les potentiels de Gibbs alors :

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T \delta p = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T \delta p \quad \text{Équation 7}$$

Soit pour les variables massiques :

$$(s_2 - s_1)\delta T = (v_2 - v_1)\delta p \quad \text{Équation 8}$$

avec, $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$ et $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$

La pente de la courbe de coexistence des phases dans le diagramme (p,T) , est décrite par la relation de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(s_2 - s_1)}{(v_2 - v_1)} \quad \text{Équation 9}$$

Lors de l'équilibre entre phases on a, en plus d'une égalité de potentiels thermodynamiques, une relation entre la pente de la courbe de coexistence et la différence des valeurs des variables conjuguées des potentiels dans ces deux phases.

Dans le cas général, la transition de phase est associée à une chaleur latente L et à une discontinuité du volume. La chaleur latente de transition, pour une transition de phase réversible de premier ordre à température constante, s'écrit :

$$L = \Delta H = T(s_2 - s_1) \quad \text{Équation 10}$$

L'équation 7 devient donc la relation dite de Clausius Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad \text{Équation 11}$$

avec

T température en kelvin,

L_v chaleur latente d'évaporation,

$v_{g,f}$ volume spécifique de vapeur et du liquide.

La figure 1 représente le diagramme de phases d'un corps avec les paramètres (p, T) , les lignes de coexistences de phases représentent la formule de Clapeyron. Il existe donc une équivalence, Pression / Température, en équilibre diphasique faisant l'objet de cette étude.

Pression de vapeur saturante de l'eau

La thermodynamique statistique utilise un modèle microscopique qui permet d'interpréter un certain nombre de grandeurs thermodynamiques telle que la pression de vapeur saturante. En effet, à l'équilibre thermodynamique, à une température fixée, il existe une quantité exacte de molécules d'eau en phase vapeur de telle sorte que le taux d'évaporation moyen soit nul. L'évaporation et la condensation se compensent. Dans ces conditions, la pression de vapeur d'eau au dessus de l'eau en phase pure est définie comme **la pression de vapeur saturante** en phase pure au dessus de l'eau (figure 2).

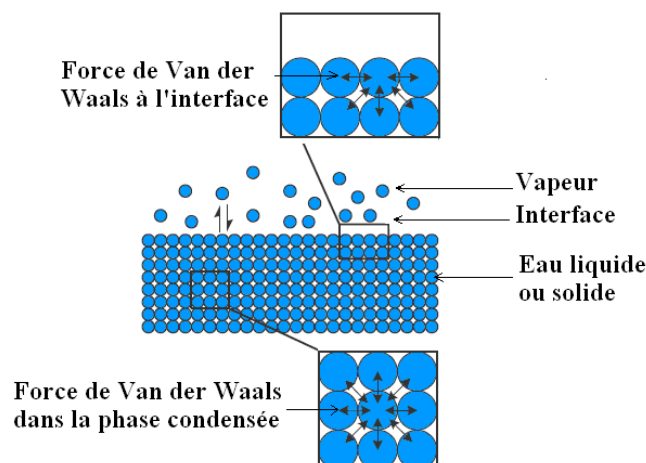


Figure 2 Interactions à l'interface liquide-solide / vapeur [Car05]

Lorsque la vapeur d'eau est en équilibre avec de l'eau liquide, elle est notée e_w (water), lorsque cet équilibre se fait avec la glace, elle est notée e_i (ice). En phase liquide, les molécules d'eau sont soumises principalement aux interactions de Van der Waals, créant un potentiel d'attraction entre les molécules. Ce dernier est fortement diminué à l'interface liquide – vapeur du fait que le nombre des molécules voisines est moindre. La distribution de Maxwell-Boltzmann donne la probabilité qu'une molécule donnée d'un gaz parfait ait une énergie cinétique en fonction de la température. Cette probabilité augmente avec la température. La probabilité qu'une molécule d'eau quitte la phase liquide augmente avec l'accroissement de la température. Ceci explique pourquoi la fonction est croissante entre la pression de vapeur saturante en phase pure au dessus de l'eau et la température [Car05].

La condensation capillaire

La pression de vapeur saturante est dépendante de la courbure de l'interface (eau, glace) / vapeur. En effet les interactions qui s'établissent dans le cas d'une interface plane diffère de celles qui s'établissent au dessus d'une surface e . Ces interactions sont schématiquement représentées dans les figures 3 a et 3 b.

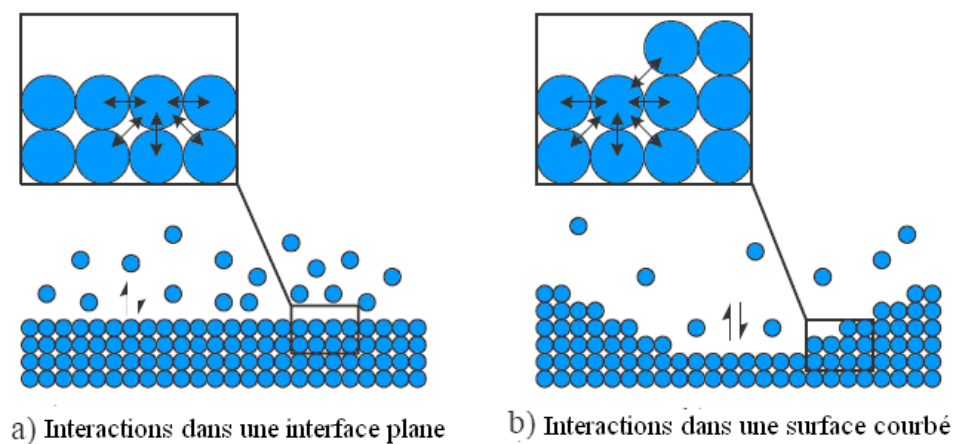


Figure 3 Interaction interfaciale (interface plane et courbée) [Car05]

Par convention, la pression de vapeur saturante est donnée au dessus d'une interface plane. La loi de Kelvin permet de déduire la pression de vapeur saturante au dessus d'une interface courbée à partir de la pression de vapeur saturante au dessus d'une interface plane. Supposant

des pores cylindriques et un angle α non nul, la loi de Kelvin explique qu'il existe un équilibre au dessus d'une surface courbée pour laquelle la pression est inférieure à la pression au dessus d'une surface plane.

$$e_r = e_{w,i} \times e^{\pm \frac{2\gamma v}{r'RT} \cos \alpha} \quad \text{Équation 12}$$

Ou

r' est le rayon de courbure de la goutte (m) ;

R est la constante universelle des gaz parfait ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T est la température d'équilibre (K) ;

γ est la tension de surface de l'eau (N.m^{-1}) ;

α est l'angle de contact avec le support (radian) ;

v_{eau} est le volume molaire de l'eau ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

La condition de condensation est donnée pour une pression de vapeur supérieur à e_r

$$e' > e_r \quad \text{Équation 13}$$

À partir de cette inégalité on pourra déduire le rayon de Kelvin

$$r' < \frac{2\gamma v}{RT} \left[\ln \left(\frac{e'}{e_{w,i}} \right) \right]^{-1} \quad \text{Équation 14}$$

Point triple

Par définition, le point triple est le point qui matérialise la coexistence de trois phases de la matière : solide, liquide et vapeur [Lal04]. Le point triple assure la continuité des courbes d'équilibres diphasiques. Les équilibres diphasiques sont monovariants, c'est-à-dire que lorsqu'on fixe un paramètre d'état, la température par exemple, tous les autres sont fixés. En revanche, lorsque trois phases d'un corps pur coexistent dans un système, la variance devient nulle. Ainsi pour un corps pur donné, le point triple est unique.

Il faut souligner que le point triple de l'eau est un point singulier puisqu'il est la référence de l'échelle internationale de température [EIT90]. Le point triple de l'eau a une température de $273,16 \text{ K}$.

Stabilité et métastabilité

Les courbes d'équilibre entre phases se rejoignent au niveau du point triple mais ne s'y arrêtent pas. En effet, il existe des équilibres entre phases qui correspondent à des états de la matière dits métastables.

Un système sera en équilibre stable si après une perturbation celui-ci retourne à son état initial dès lors que la perturbation a cessé. La perturbation peut être soit une force extérieure, ou une variation locale spontanée d'une variable thermodynamique autour de l'équilibre (variation de pression, impulsion de chaleur, etc.). En revanche, quand un système subit, soit des fluctuations locales des variables thermodynamiques, soit des perturbations finies ou infinitésimales, et que ces perturbations sont suffisantes pour entraîner le système vers un autre état d'équilibre, alors l'état d'équilibre initial est qualifié de métastable.

L'état de surfusion de l'eau liquide est un exemple de métastabilité (Figure 4). Le système reste en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de fusion. L'eau peut rester ainsi en surfusion jusqu'à $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la pression atmosphérique, sous forme de goutte en suspension dans les nuages par exemple.

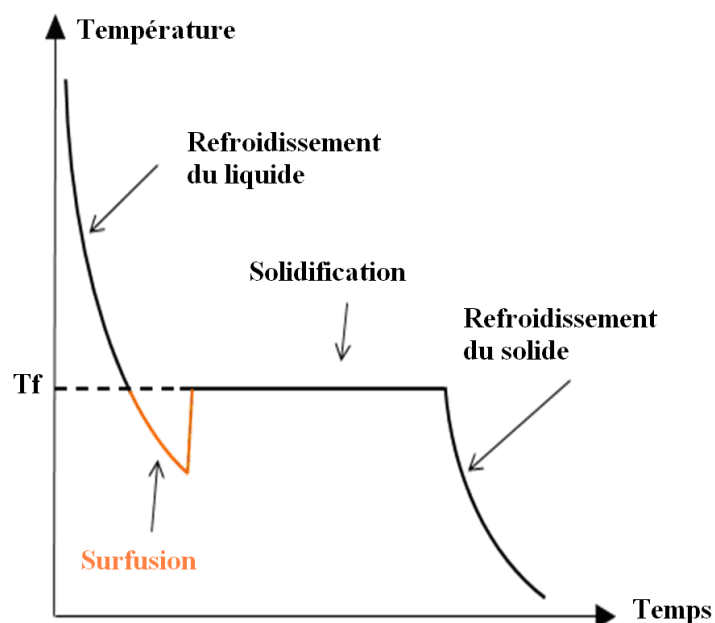


Figure 4 Phénomène de surfusion

Définitions de l'air

L'air est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'air sec est un mélange de gaz constitué essentiellement de diazote, de dioxygène, d'argon et de dioxyde de carbone qui représentent à eux seuls plus de 99,9% de la fraction molaire de l'air. D'autres gaz : le néon, l'hélium, le krypton, l'hydrogène, etc., sont présents à l'état de traces. Une composition typique de l'air sec est proposée dans le tableau 1.

Nom	Fraction molaire (%)	Nom	Fraction molaire (%)
Diazote	78,09	Krypton	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Dioxygène	20,95	Hydrogène	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Argon	0,93	Xénon	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Dioxyde de carbone	0,03	Ozone	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Radon	$6,0 \cdot 10^{-18}$
Hélium	$5,24 \cdot 10^{-4}$		

Tableau 1 Composition de l'air sec [Cre00]

L'air humide est un mélange dont la proportion d'air sec et de vapeur d'eau peut varier en fonction de la pression et de la température. La vapeur d'eau est de l'eau à l'état gazeux, la présence d'eau sous forme liquide ou solide, en suspension tel que le brouillard n'intervient pas dans le cadre de la notion d'air humide. En tant que mélange gazeux, le comportement de l'air humide est considéré comme celui d'un gaz parfait [Afn00].

L'air saturé correspond à un air humide, à une température et à une pression donnée, dont la quantité de vapeur est telle que toute quantité d'eau supplémentaire ne peut apparaître que sous forme liquide ou solide.

Pression de vapeur saturante dans l'air humide, e'_w et e'_i

La présence de l'air sec modifie le comportement de la vapeur, la pression de vapeur d'eau dans l'air $e'_{w,i}$ est différente de la pression de vapeur en corps pur, e_w et e'_w n'ont pas rigoureusement la même valeur. Cette différence de comportement provient des interactions moléculaires entre l'eau et l'air. Elle est traduite par le facteur d'augmentation, ou « *enhancement factor* » en anglais, noté f .

1. Dans le cas de l'air humide en équilibre avec l'eau liquide, la relation entre e_w et e'_w s'écrit :

$$e'_w(p, T) = f_w(p, T) \cdot e_w(T) \quad \text{Équation 15}$$

Dans le cas d'un équilibre avec la glace :

$$e'_i(p, T) = f_i(p, T) \cdot e_i(T) \quad \text{Équation 16}$$

Facteur d'augmentation

Le facteur d'augmentation représente le rapport entre la pression de vapeur d'eau en phase pure et la pression de vapeur d'eau dans l'air humide. Il traduit la non idéalité du mélange gazeux. Il est défini par la relation suivante [Hyl75] :

$$f = \frac{e'}{e} = \frac{x_v \cdot p}{e} \quad \text{Équation 17}$$

avec

e' est la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la phase condensée,

e est la pression de vapeur de l'eau en phase pure, dans les mêmes conditions de température et de pression,

x_v est la fraction molaire de la vapeur d'eau et p la pression totale.

Pression partielle de vapeur d'eau, e'

En supposant que l'air humide suive le comportement d'un gaz parfait, la pression totale de l'air humide est égale à la somme des pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec suivant la loi de Dalton qui s'écrit:

$$p = e' + p_a \quad \text{Équation 18}$$

La pression partielle de vapeur d'eau e' s'écrit en fonction de la fraction molaire de vapeur d'eau et de la pression totale sous la forme suivante :

$$e' = x_v \cdot p \quad \text{Équation 19}$$

où x_v est la fraction molaire de vapeur d'eau et p la pression totale.

De même, la pression partielle de l'air sec notée p_a , s'écrit en fonction de la fraction molaire de l'air sec et de la pression totale :

$$p_a = x_a \cdot p \quad \text{Équation 20}$$

Définitions et grandeurs de base de l'humidité

Température de rosée T_d - Température de gelée T_f

La température thermodynamique du point de rosée (*dew*) est notée T_d (ou θ_d). La température du point de gelée (*frost*) est notée T_f (ou θ_f). Elle correspond à la température de l'air humide, à la pression p , au rapport de mélange r pour qu'il y ait saturation, respectivement par rapport à la phase liquide ou solide [Afn00].

Température humide T_w

La température humide, notée T_w (ou θ_w), est définie comme la température d'équilibre d'une masse d'eau s'évaporant dans l'air humide dans le cas où la chaleur n'est prélevée que dans l'air humide.

La température de rosée et la température humide sont reliées par l'équation 21 :

$$e'_w(p, T_d) = e'_w(p, T_w) - A \cdot p \cdot (T - T_w) \quad \text{Équation 21}$$

Avec

$$A = \frac{c_{p_a}}{\delta l_w} \frac{p - e'_w(p, T_w)}{p} \quad \text{où } \delta = \frac{M_v}{M_a} \text{ est le rapport de la masse molaire de la vapeur d'eau à la}$$

masse molaire de l'air sec.

c_{p_a} est la capacité thermique massique de l'eau à pression constante de l'air sec.

l_w est la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à la température humide T_w .

Pour la température de gelée il suffit de remplacer T_d par T_f dans l'équation 21.

Taux d'humidité dans l'air

Rapport de mélange, r

Le rapport de mélange noté r est le rapport entre la masse de vapeur d'eau et la masse d'air sec de l'air humide considéré [Har65] :

$$r = \frac{m_v}{m_a} \quad \text{Équation 22}$$

Humidité spécifique, q

L'humidité spécifique, notée q , est le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse totale d'air humide

$$q = \frac{m_v}{m_a + m_v} \quad \text{Équation 23}$$

Humidité absolue, ρ_v

L'humidité absolue, notée ρ_v , est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau au volume total d'air humide.

$$\rho_v = \frac{m_v}{V} \quad \text{Équation 24}$$

Humidité relative, U_w

L'humidité relative, notée U_w , est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau $e'(p, T_d)$ et la pression de vapeur saturante d'un air humide saturé à la même pression et à la même température $e'(p, T)$.

L'humidité relative par rapport à l'eau, U_w :

$$U_w = 100 \cdot \frac{e'_w(p, T_d)}{e'_w(p, T)} \quad \text{Équation 25}$$

L'humidité relative par rapport à la glace, U_i :

$$U_i = 100 \cdot \frac{e'_i(p, T_f)}{e'_i(p, T)} \quad \text{Équation 26}$$

Mesure de température et des pressions statiques

Définition de la température

La température est une variable d'état intensive en thermodynamique. C'est une fonction croissante du degré d'agitation thermique des particules (en théorie cinétique des gaz). Elle est définie également en thermodynamique et en physique statistique, par l'équilibre des transferts thermiques entre plusieurs systèmes ou à partir de l'entropie.

L'unité de la grandeur physique de base appelée température thermodynamique, symbole T, est le kelvin, symbole K, défini comme la fraction 1/273,16 de la température du point triple de l'eau. Le degré Celsius, symbole °C, est une unité courante et admise pour mesurer la température, symbole t. Elle est définie comme l'écart entre température thermodynamique et la température du point de la glace fondante, 273,15 K.

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15 \quad \text{Équation 27}$$

La mesure directe de la température thermodynamique étant complexe, elle est dans la pratique remplacée par la mesure de la température dans une échelle pratique, reposant sur des phénomènes physiques répétables et aisément identifiables, permettant de la repérer.

L'échelle internationale de température a été mise en œuvre depuis 1927. Un certain nombre de points fixes sont définis comme repères. L'évolution des connaissances en thermométrie depuis la première échelle de 1927 a été suivie par des changements d'échelles. Aujourd'hui, l'échelle en vigueur est l'échelle internationale de température de 1990 (EIT-90). Elle concerne les températures allant de 0,65 K à la température la plus élevée, mesurable à partir de la loi de Planck pour un rayonnement monochromatique.

Cette échelle repose sur des points fixes de température donnés dans le tableau 2, des instruments (thermomètres) et des formules d'interpolation entre les points fixes ou d'extrapolation [Sad06]. L'évolution de cette échelle dépend de l'amélioration de l'exactitude

de la température des points fixes et des moyens de mesure. Elle tend à rapprocher la matérialisation de l'échelle de la température thermodynamique.

N°	Température (K)	Corps	Nature de la transition	$W_r(T_{90})$
1	3 à 5	He	V	
2	13,8033	e-H ₂	T	0,00119007
3	~17	e-H ₂	V	
4	~20,3	e-H ₂	V	
5	24,5561	Ne	T	0,00844974
6	54,3584	O ₂	T	0,09171804
7	83,8058	Ar	T	0,21585975
8	234,3156	Hg	T	0,84414211
9	273,16	H₂O	T	1,00000000
10	302,9146	Ga	F	1,11813889
11	429,7485	In	C	1,60980185
12	505,078	Sn	C	1,89279768
13	692,677	Zn	C	2,56891730
14	933,473	Al	C	3,37600860
15	1234,93	Ag	C	4,28642053
16	1337,33	Au	C	
17	1357,77	Cu	C	

V : pression de vapeur ; T point triple ; C : point de congélation ; F fusion ;
e-H₂ : hydrogène à la composition d'équilibre des variétés moléculaires ortho et para ;
 $W_r(T_{90})$: valeur de la fonction de référence de thermomètre à résistance de platine dans l'EIT90.
En gras les point fixe utilisé pour étalonner le thermomètre dans la plage de température allant de -80°C à +100°C

Tableau 2 Les points fixes de définition de L'EIT90 [Sad06]

Le thermomètre à résistance de platine (TRP) est l'instrument d'interpolation le mieux adapté dans le domaine de température qui s'étend du point triple de l'hydrogène (13,803 K) au point de congélation de l'argent (1234,93 K) [Vig07]. Ce type de capteur présente le meilleur compromis entre sensibilité, justesse et linéarité du fait des caractéristiques physiques du platine, de la qualité de pureté de fabrication du métal [vig07]. Selon l'utilisation et l'incertitude requises, il existe différents types de thermomètres classés selon leurs éléments sensibles.

Les thermomètres « long tige » sont bien adaptés à nos mesures mais ne sont pas retenus pour des raisons d'encombrement. Les thermomètres à résistance de platine « capsules », dont la plage d'utilisation est de 13 K à 773 K [Tin08], possèdent l'avantage de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur et leurs dimensions les rendent plus aisés à positionner. (Figure 5).



a-thermomètre à longue tige 25,5 Ω



b-thermomètre à capsule 25,5 Ω

Figure 5 Thermomètres à résistance de platine étalons [Fik08]

Afin de s'affranchir de la dérive de résistance du thermomètre, les mesures sont réalisées en résistance réduite W_t rapport établi entre la résistance R_t du thermomètre à la température T_{90} , et sa résistance au point triple de l'eau, $R_{0.01^\circ\text{C}}$ (Equation 28) [Ren91] :

$$W_t = \frac{X_t \times R_{et}}{X_{0.01^\circ\text{C}} \times R_{et}} \quad \text{Équation 28}$$

où

X_t rapport de pont lu à la température t ,

$X_{0.01^\circ\text{C}}$ rapport lu au point triple de l'eau,

R_{et} résistance étalon.

Si R_{et} peut être considéré comme une constante pendant une campagne de mesure.

$$X_t = R_t / R_{et} \quad \text{Équation 29}$$

$$X_{0.01^\circ\text{C}} = R_{0.01^\circ\text{C}} / R_{et} \quad \text{Équation 30}$$

Le fait de considérer la résistance réduite W , au lieu de la résistance R , présente deux avantages : la réduction de l'incertitude sur la connaissance de la résistance étalon utilisée

dans les ponts de comparaisons et la prise en compte des variations géométriques de l'élément sensible en travaillant en résistivité plutôt qu'en résistance.

Afin de garantir un niveau optimal de la qualité de l'élément sensible du TRPE, la résistance réduite doit remplir les caractéristiques suivantes :

$$W(29,7646 \text{ }^{\circ}\text{C}) \geq 1,11807 \quad \text{Équation 31}$$

où

$$W(-38,8344 \text{ }^{\circ}\text{C}) \leq 0,844235 \quad \text{Équation 32}$$

La température est obtenue : d'une part, à partir de $W_r(t)$, en utilisant la fonction de référence donnée par la relation (33) ou (34); et d'autre part, à partir de l'écart $W(t) - W_r(t)$, aux points fixes de définition, calculé à partir des résultats de l'étalonnage du thermomètre.

Aux températures intermédiaires, il est obtenu au moyen de la fonction écart appropriée. La résistance réduite de référence, W_r , est définie par une relation modèle. Sur la plage de température qui nous intéresse, il existe deux domaines ayant une fonction de référence W_r , différente pour chacun d'entre eux :

Pour $T < 273,16 \text{ K}$, la fonction de référence donnant W_r est de la forme :

$$\ln(W_r(t)) = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left(\left(\ln \left(\frac{T_{90}}{273.16} \right) + 1.5 \right) / 1.5 \right)^i \quad \text{Équation 33}$$

La relation (33) est équivalente, à mieux que 0,1 mK près, à la relation inverse :

$$\frac{T_{90}}{273.16} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left(\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0.65}{0.35} \right)^i \quad \text{Équation 34}$$

Pour $273,16 \text{ K} < T < 1234,94 \text{ K}$ ($961,78 \text{ }^{\circ}\text{C}$), la fonction de référence donnant W_r est :

$$W_r(t) = C_0 + \sum_{i=1}^{12} C_i ((T_{90} - 754.15) / 481)^i \quad \text{Équation 35}$$

La relation (35) est équivalente, à mieux que 0,13 mK près, à la relation inverse

$$T_{90} = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left(\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1.64} \right)^i \quad \text{Équation 36}$$

Les coefficients A_i , B_i , C_i , D_i sont donnés en (annexe 2)

En pratique, il existe un écart entre la résistance réduite de référence W_r et la résistance réduite du thermomètre W . L'étalonnage du thermomètre aux points fixes permet de déterminer la fonction écart $F(W)$ propre au thermomètre, définie par :

$$F(W) = W(t) - W_r(t) \quad \text{Équation 37}$$

Sur le domaine de température compris entre le point de l'argon et celui de l'eau, la fonction écart $F(W)$ est donnée par la relation :

$$F(W) = W(t) - W_r(t) = a \times (W(t) - 1) + b \times (W(t) - 1) \times \ln(W(t)) \quad \text{Équation 38}$$

Où a et b sont deux coefficients déterminés par étalonnage aux points fixes de l'argon et du mercure. L'étalonnage au point triple de l'eau est indispensable pour obtenir la valeur de $R_{0,01}^{\circ\text{C}}$, nécessaire au calcul de W .

Sur le domaine de température du point triple de l'eau au point de congélation de l'indium, comprenant le point de gallium, la fonction écart $F(W)$ est donnée par la relation

$$F(W) = W(t) - W_r(t) = a \times (W(t) - 1) \quad \text{Équation 39}$$

où le coefficient a est obtenu par étalonnage au point de congélation de l'indium ou au point fusion du gallium. De même que ci-dessus, l'étalonnage au point triple de l'eau reste indispensable pour obtenir la valeur de $R_{0,01}^{\circ\text{C}}$.

Mesure de la pression

La pression à mesurer est la pression statique de vapeur d'eau engendrée par l'équilibre thermodynamique entre deux phases confinées dans un volume clos. Contrairement à la mesure de pression dynamique, lors de cette mesure de pression statique, le fluide est au repos.

Il existe plusieurs types du capteur de pression, qui peuvent être classé selon les principes physiques mis en jeu. Certains utilisent les propriétés physiques des gaz. Ils permettent de mesurer les pressions absolues, différentielles ou relatives. Les analyseurs de gaz, comme les spectromètres de masse, sont utilisés pour les mesures de pression partielle.

Dans le vide, un manomètre dont l'étalonnage est obtenu à partir de ses dimensions et de constantes physiques est un étalon primaire, comme le manomètre à colonne interférométrique et la jauge de MacLeod [Ari04] et les balances. La mise en œuvre des manomètres à mercure nécessite des précautions métrologiques importantes comme le contrôle de la température du mercure. La mesure de la hauteur de la colonne de mercure est effectuée par interférométrie. Aujourd'hui, les manomètres de références sont les balances manométriques. Les manomètres capacitifs ou à viscosité (*SRG, Spinning Rotor Viscosity Gauge*) ont d'excellentes qualités métrologiques [Ari04]. Elles ont des qualités métrologiques excellentes, calibré avec un étalon primaire et qui est apte à servir de référence comme des étalons secondaires.

Dans la partie qui suit, nous présentons un descriptif de la balance à piston non rotatif, du manomètre capacitif et du manomètre à viscosité.

Manomètre à piston non rotatif

Le manomètre à piston non rotatif (Figure 5) est un étalon primaire utilisé dans la gamme de pression de 5 Pa à 15.000 Pa. Le système de mesure est dérivé du principe de la balance manométrique basée sur un ensemble piston cylindre. L'ensemble est placé entre deux chambres. La chambre supérieure est à la pression à mesurer et la chambre inférieure est à la pression de référence. La force résultante de la pression sur la section effective est mesurée par la cellule de la balance de pesée. Les caractéristiques de ce manomètre sont reportées en annexe 3

Le manomètre à piston non rotatif est lubrifié par le gaz dont il mesure la pression. La lubrification est régulée en humidité afin d'optimiser les performances de la cellule. Ce contrôle pose un problème dès lors que l'on souhaite mesurer des pressions de vapeur d'eau pure. Ce manomètre devra nécessairement être utilisé avec un gaz vecteur, ce qui permet

également d'éviter les problèmes de condensation au delà de la température de thermalisation (généralement 20 °C). Les performances de ce type de manomètre sont données en annexe 3.

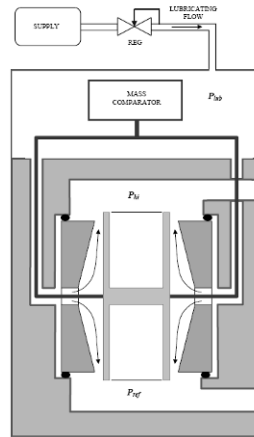


Figure 6 Schéma de principe du manomètre à piston non rotatif [DHI07]

Manomètre capacitif

Les manomètres capacitifs constituent des étalons secondaires [Ari04] utilisés dans la gamme de pression de

10^{-2} Pa à 10^5 Pa. Une membrane mobile en inconel forme une des armatures d'un condensateur. Sous l'action de la différence de pression Δp existant entre une pression de référence et la pression à mesurer, la capacitance du condensateur est mesurée en la transformant en impédance. La capacité s'exprime par :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A_c}{d} \quad \text{Équation 40}$$

où

ϵ_0 étant la permittivité du vide,

ϵ_r la permittivité relative du gaz remplissant l'espace inter-plaque,

A_c la surface en regard et d valeur moyenne de la distance inter-plaque.

La déformation d d'une membrane circulaire attachée à sa périphérie est :

$$d = k_1 \frac{\Delta p \cdot r^4}{e^3} \quad \text{Équation 41}$$

k : un coefficient dépendant du matériau,

r le rayon de la membrane,
 e l'épaisseur.

Selon les performances annoncées par les constructeurs, les manomètres capacitifs MKS permettent de mesurer la pression avec la meilleure exactitude par rapport aux autres manomètres capacitifs recensés.

Pour des mesures de pression supérieures à 10^4 Pa, équivalant à une température de rosée $T_d > 45$ °C, il y a risque de condensation si la vapeur d'eau est en contact avec le capteur thermostaté à 45 °C. Il est donc nécessaire pour ces pressions, soit de prévoir un dispositif de gaz vecteur de pression, soit de choisir des capteurs qui possèdent une thermalisation externe.

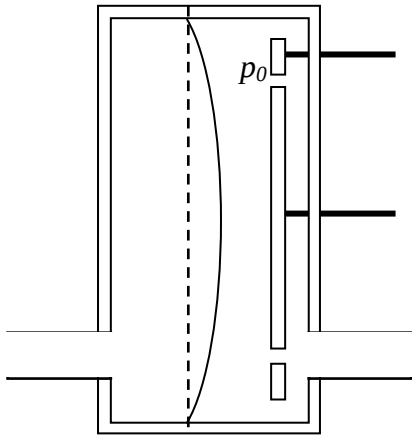


Schéma de principe d'un manomètre capacitif



Photo MKD615A

Figure 7 Capteur de pression MKS615 A [Mks08b]

Manomètre à viscosité

Le manomètre à viscosité est considéré comme étalon de transfert pour son exactitude de mesure, sa reproductivité, ainsi que sa stabilité lors des transports. Il est utilisé dans la gamme de pression de 10^{-4} Pa à 1 Pa

Dans un manomètre à viscosité (Figure 8), une bille métallique de 4,5 mm de diamètre, maintenue en lévitation magnétique à l'intérieur d'un tube relié à la chambre à vide, est entraînée à 24000 tr/min. La décélération de la bille, mesurée après arrêt de l'entraînement, est proportionnelle à la pression et dépend de la nature du gaz :

$$-\frac{\omega}{\omega_0} = \sigma \left(\frac{10}{\pi} \right) \left(\frac{1}{rd} \right) \frac{P}{\bar{c}} \quad \text{Équation 42}$$

où

σ le coefficient tangentiel de transfert momentané,

ω la vitesse rotationnelle,

ω_0 la vitesse rotationnelle au moment $t = \text{zéro}$ généralement 400tr/s, r rayon de la balle,

d la densité de la balle, $\bar{c}$ est la vitesse moyenne du gaz.

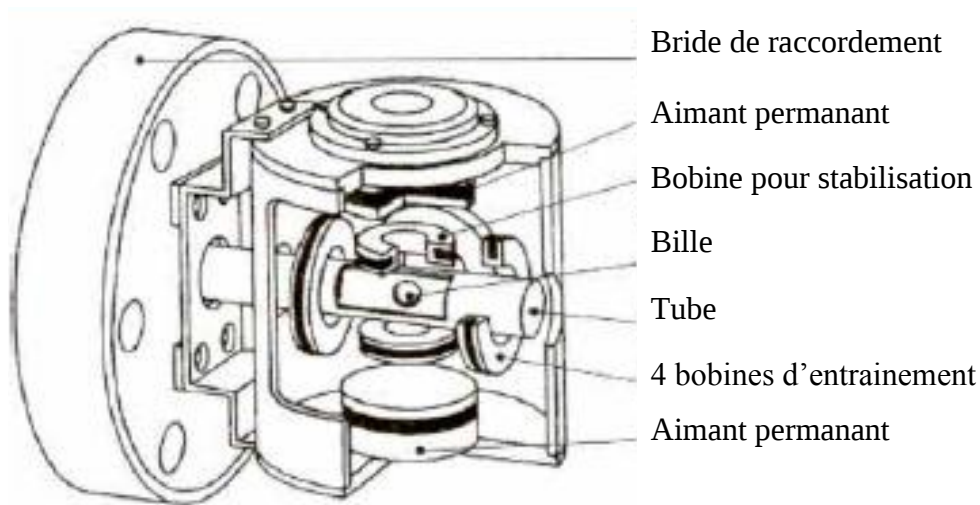


Figure 8 Manomètre à viscosité (*Spinning Rotor Viscosity Gauge*) [Mks08a]]

Mesure de l'humidité dans l'air

En hygrométrie, le rapport de mélange (mesure de masse) est considéré comme le paramètre fondamental pour caractériser l'air humide. Les hygromètres et les installations d'étalonnages secondaires qui veulent garantir leurs traçabilités aux références primaires doivent se rattacher aux étalons de masses par l'intermédiaire d'un banc gravimétrique [Vim94].

Le banc gravimétrique ne couvre qu'une plage restreinte de température, sa mise en œuvre est très complexe et son coût est très élevé. Depuis quelques années une nouvelle chaîne d'étalonnage a été constituée à partir d'étalons primaires de température. Il s'agit de générateurs d'air humide.

Le BNM (Bureau National de Métrologie) a opté pour cette solution pragmatique en raccordant les instruments de mesure aux étalons primaires de température. La référence française est située au LNE - CETIAT (Centre technique des Industries Thermiques et Aérauliques). Il assure le maintien et le développement de la référence nationale en humidité depuis 1980. En 1994 le principe de génération du banc d'étalonnage a été validé et permet désormais de s'affranchir du raccordement aux bancs gravimétriques.

Référence primaire gravimétrique

La méthode gravimétrique a été imaginée par Brunner au début du XIXe siècle [Jam59]. Elle a été utilisée par Regnault en 1845 et par cinq laboratoires nationaux (Allemagne, États-Unis, Japon, Pologne, et Royaume Unis). Cette méthode, destinée à l'étalonnage des hygromètres, a aussi été utilisée pour la mesure de la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau dans l'air [Wex61], le facteur d'augmentation [Hyl75] ou encore la densité de la vapeur d'eau.

Le principe de fonctionnement du banc gravimétrique consiste à séparer l'air sec de la vapeur d'eau d'une masse donnée d'air humide par circulation dans un système de dessiccation qui capte la vapeur d'eau. La masse d'air sec est déterminée par pesée directe ou par mesure de

pression, de température et de volume [Bel98]. Le domaine couvert par cette méthode est restreint par rapport aux besoins industriels qui sont compris généralement entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$ en température de rosée. Par exemple le banc gravimétrique du NPL couvre une plage de température de rosée comprise entre -60°C et $+60^{\circ}\text{C}$ [Ste02].

Les générateurs d'air humide

Pour une température et une pression donnée, on réalise un équilibre thermodynamique, entre une phase gazeuse et une phase condensée liquide ou solide. L'air échange de la vapeur d'eau avec une surface d'eau liquide ou de glace dans le saturateur. La pression partielle de vapeur d'eau $e'_{w,i}(p, T)$ dans le saturateur est liée à la pression de vapeur d'eau via un facteur dit "le facteur d'augmentation" (équations 15 et 16). La température du saturateur est alors égale à la température de rosée de l'air humide. Le changement du niveau d'humidité est effectué par ajout d'air sec en quantité connue (*générateur à mélange* ou à dilution), ou par variation de pression et/ou de température (*générateur à deux pressions*, *générateur à deux températures*) [Bla01].

Le LNE-CETIAT dispose d'un banc détalonnage constitué d'un générateur à deux températures à recirculation totale (figure 9).

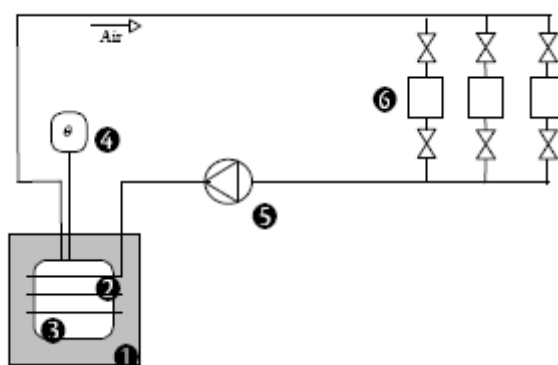


Figure 9 Schéma de principe du générateur à circulation du CETIAT

1 bain thermostaté 2 pré-échangeur 3 saturateur 4 mesure de la température 5 pompe de circulation d'air 6 hygromètres en étalonnage

L'eau contenu dans le saturateur est maintenue à une température donnée T_1 réglable à l'aide d'un bain thermostaté. L'air humide est distribué aux hygromètres soit directement, s'il s'agit de faire un étalonnage en température de rosée, soit via une chambre d'essai thermalisée à une température T_2 (tel que $T_2 > T_1$) s'il s'agit d'un étalonnage en humidité relative. L'air humide retourne dans le saturateur grâce à la circulation de la pompe à air. Ce générateur couvre actuellement le domaine de température de rosée allant de - 80 °C à + 80 °C avec des incertitudes Comité Français d'Accréditation (COFRAC) sur la température de rosée de l'ordre de ± 0.3 °C entre - 80 °C et - 60 °C, ± 0.1 °C entre - 60 °C et 0 °C et ± 0.06 °C entre 0 °C et +80 °C.

Ces incertitudes sont liées aux incertitudes de l'équation de vapeur saturante. À travers l'amélioration de la connaissance de la courbe de pression de vapeur saturante sur cette plage, nous pensons améliorer la connaissance et l'incertitude de la référence nationale en hygrométrie mesuré par les générateurs d'air humide.

Hygromètres et installations d'étalonnage secondaire

L'humidité dans l'air peut être mesurée par différents type de capteurs. Ces mesures reposent soit sur des phénomènes et principes physiques soit par la mesure de la modification d'un corps en fonction de l'humidité.

Les hygromètres basés sur des principes physiques tels que les hygromètres à condensation et l'hygromètre électrolytique sont considérés comme des appareils de référence ou de transfert. Ils permettent d'accéder directement aux paramètres caractéristiques de l'hygrométrie telle que la température de rosée ou la température humide.

Les hygromètres basés sur la modification des corps tels que les hygromètres mécaniques et les hygromètres à variation d'impédance sont considérés comme des appareils de mesure moins reproductibles.

La gamme d'utilisation de la plupart des hygromètres est comprise dans une plage de température de rosée allant de - 100°C à + 100°C.

Nous décrivons dans ce qui suit les hygromètres les plus couramment utilisés en mesure d'humidité :

Hygromètre à condensation

L'hygromètre à condensation est basé sur la mesure de la température du point de rosée ou de gelée. La température est mesurée par une sonde de température à résistance de platine. Cette sonde est positionnée sur un miroir refroidi par un élément Peltier. La température du miroir est régulée de sorte à maintenir l'équilibre entre le condensat et l'air humide qui circule à la surface du miroir refroidi. Un système de diodes optiques est utilisé pour la détection du condensat.

Ce type d'hygromètres est utilisé sur une large gamme de température allant de -90°C jusqu'à 90°C . Les incertitudes annoncées par les constructeurs sont comprises entre $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ et $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Hygromètre à variation d'impédance

Ce type d'hygromètre mesure l'humidité relative en utilisant le principe que les caractéristiques électriques du matériau hygroscopiques, la capacité ou la résistance électrique du matériau, varie en fonction de l'humidité.

Ce type d'hygromètres est utilisé sur une gamme de température sèche allant de -20°C et $+100^{\circ}\text{C}$. Les incertitudes de mesure de l'humidité relative est de l'ordre de $\pm 2\% \text{ RH}$ à $\pm 5\% \text{ RH}$.

Hygromètre électrolytique

Ce type d'hygromètre mesure une concentration massique en vapeur d'eau. Il n'est utilisé que pour mesurer de faibles quantités d'eau.

La vapeur d'eau du milieu, absorbée par un film d'anhydride phosphorique (P_2O_5) se transforme en acide phosphorique. Cet acide subit alors une opération d'électrolyse pour

régénère l'anhydride. La relation entre le courant qui a circulé et la quantité d'eau électrolysée est donnée par l'équation de Faraday :

$$I = k.C_v$$

Équation 43

où

I: intensité du courant (Ampère)

k: constante qui tient compte du coefficient de captation de l'eau par le P_2O_5 , du débit en volume d'air et du rapport de courant d'électrolyse / volume d'eau.

C_v : la concentration de vapeur ($kg.m^{-3}$).

Ce type d'hygromètres est utilisé sur une plage de température de rosée de $-75^{\circ}C$ à $+ 25^{\circ}C$. L'incertitude est de l'ordre de $\pm 5 \%$ de la mesure exprimée sous forme de concentration

Hygromètre mécanique

Ce type d'hygromètre repose sur un des principes les plus anciens pour mesurer l'humidité. Il utilise la propriété physique de certaines fibres hygroscopiques (cheveux, coton, nylon etc.) dont la longueur varie en fonction de l'humidité. Cette variation de longueur est transmise à un stylet sur une échelle de lecture graduée en humidité relative.

L'hygromètre mécanique fonctionne sur une plage allant de 20% à 100% d'humidité relative, pour des températures sèches allant de $- 10^{\circ}C$ à $+ 70^{\circ}C$. L'incertitude est de l'ordre de $\pm 10 \%$ RH. En raison de cette incertitude et de sa fragilité, son utilisation est limitée au contrôle d'ambiance à poste fixe et à usage domestique.

III. Pression de vapeur saturante

La courbe de pression de vapeur saturante peut être obtenue de deux manières :

- à partir des mesures expérimentales directes de pression et de température,
- à partir de l'intégration de l'équation de Clausius Clapeyron, en fonction des paramètres expérimentaux de l'eau comme la capacité calorifique et l'enthalpie, la compressibilité et la masse volumique [Wex76,Wex77].

Des travaux de recensement et des comparaisons des équations représentant les pressions de vapeur d'eau ont été réalisés par certains auteurs. Dans son article, Gibbins [Gib90] recense 90 expressions de la pression de vapeur d'eau au dessus d'une surface plane.

Récemment, Sonntag en 1998 [Son98], Boyes et Bell [Boy99] en 1999 et Vömel en 2006 [Vom06] proposaient des études comparatives entre les équations les plus utilisées. Nous avons complété cette compilation par les travaux les plus récents en citant méthodes et moyens employés. Nous abordons les techniques les plus courantes de mesure des pressions de vapeur saturante.

Nous nous intéressons également aux travaux expérimentaux menés pour mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau pure. Nous terminerons par un recensement des formulations théoriques courantes.

Mesures de la pression de vapeur saturante en phase pure

Sur le plan expérimental, il existe différentes techniques pour accéder à la mesure du couple Pression – Température. Les méthodes classiques pour la mesure de la pression de vapeur saturante des corps purs sont:

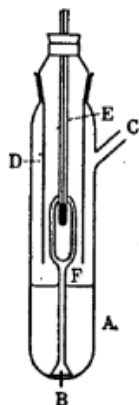
- La méthode dynamique,
- La méthode par saturation de gaz,
- La méthode d'effusion,
- La méthode statique,
- Méthode par spectrométrie infrarouge.

La méthode dynamique

Cette méthode est recommandée pour la détermination du point d'ébullition. Elle consiste à mesurer la température d'ébullition d'une substance à différentes pressions, comprises entre 10^3 Pa et 10^5 Pa. La pression est fixée par un gaz externe de pressurisation, généralement de l'hélium. Cette méthode peut être utilisée jusqu'à 600 K.

En raison de la pression hydrostatique de la colonne de liquide, les températures d'ébullition des liquides sont environ 0,1 °C plus élevées à une profondeur de 3 cm à 4 cm qu'à la surface, c'est pourquoi il est difficile d'assurer que la température mesurée corresponde à la pression d'équilibre.

La pompe de Contrell est schématisée dans la figure 10. Cet appareil utilise un thermomètre placé dans la vapeur située au-dessus de la surface du liquide. Le dispositif de pompage est conçu pour que le liquide en ébullition mouille constamment le réservoir du thermomètre. Une fine couche de liquide en équilibre avec la vapeur à la pression atmosphérique recouvre alors le réservoir. Ainsi le thermomètre affiche la température du point d'ébullition.



A: Thermocouple

B: Volume vide tampon

C: Jauge de pression

D: Vide

E: Point de mesure

F: Élément chauffant (puissance environ 150 W)

Figure 10 Pompe de Cottrell

Méthode par saturation de gaz

Le passage d'un gaz inerte à température ambiante et à débit connu, sur un échantillon maintenu à une température donnée permet de le saturer de vapeur. La substance transportée est recueillie, à l'aide d'un adsorbant. Sa quantité est mesurée par des techniques analytiques, telles que la chromatographie en phase gazeuse. L'hypothèse est faite que la loi des gaz parfaits s'applique et que la pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles des gaz qui le composent. La pression partielle de la substance d'essai égale à sa pression de vapeur, est calculée à partir du volume total connu du gaz et du poids de la substance transportée.

La méthode par saturation de gaz est applicable aux substances solides ou liquides. Cette méthode peut être utilisée jusqu'à des pressions de vapeur de 10^{-10} Pa [Ton00, Sch00]. Ce type de méthode à une incertitude plus grande par rapport aux autres techniques.

Le schéma de la figure 11 montre un exemple d'appareil utilisant la méthode de saturation de gaz. Une enceinte comportant trois supports à échantillons solides et trois supports à échantillons liquides est utilisée. Le courant gazeux est divisé en six courants régulés par des vannes pointeau (orifice d'environ 0,79 mm), et pénètre dans l'enceinte par des tubes en cuivre de diamètre intérieur de 3,8 mm. À l'équilibre thermique, le gaz passe à travers l'échantillon, puis sur l'adsorbant, et ressort de l'enceinte.

Les échantillons solides sont disposés dans des tubes en verre de 5 mm de diamètre intérieur, entre deux tampons de laine de verre. Le système adsorbant se compose d'une section avant et d'une section arrière.

Le débit du gaz porteur sortant est mesuré à température ambiante. A l'issue de l'expérience, les deux sections du système adsorbant, avant et arrière, sont analysées séparément. La substance retenue dans chaque section est désorbée par ajout d'un solvant. On analyse quantitativement les solutions ainsi obtenues afin de déterminer la masse de la substance désorbée dans chaque section. La pression de vapeur est calculée d'après l'équation suivante :

$$p = \frac{m}{V} = \frac{RT}{M} \quad \text{Équation 44}$$

où :

p : pression de vapeur (Pa)

m : masse de substance d'essai évaporée (g)

V : volume de gaz saturé (m³)

R : constante molaire des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : température (K)

M : masse molaire de la substance d'essai (g mol⁻¹)

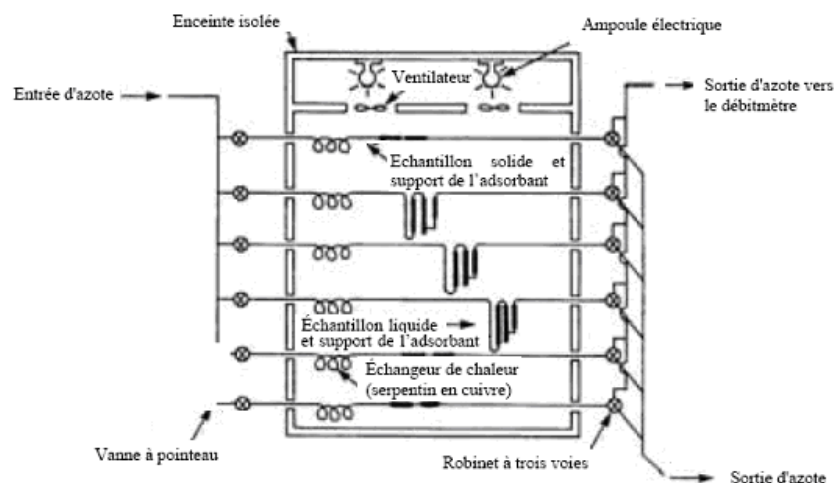


Figure 11 la méthode de saturation de gaz

Méthode d'effusion

Trois techniques utilisent cette méthode :

- La technique de la cellule de Knudsen
- La thermogravimétrie isotherme
- La balance de pression de vapeur

Méthode d'effusion : Cellule de Knudsen

Dans cette méthode un taux constant d'évaporation à travers un orifice dans le vide est établi. Une pression est calculée à partir du débit qui traverse un micro-orifice d'une cellule de Knudsen par application de la théorie cinétique [Güc73]. Cette méthode repose sur l'estimation de la masse de substance d'essai qui jaillit sous forme de vapeur par un micro-orifice [Knu09] sous un vide très poussé, par unité de temps. La masse de vapeur dégagée par effusion s'obtient soit en déterminant la perte de masse de la cellule, soit en condensant la vapeur à basse température et en mesurant la quantité de substance volatilisée par chromatographie. La pression de vapeur est calculée à l'aide de l'équation d'Hertz-Knudsen avec des facteurs de correction dépendant des paramètres de l'appareil.

$$e = G_{eva} \sqrt{\frac{2\pi RT_s \times 10^3}{M}} \quad \text{Équation 45}$$

où :

G : vitesse d'évaporation ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), M = masse molaire (g mol^{-1}), T_s = température (K)

R : constante molaire des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), e = pression de vapeur saturante (Pa)

La gamme de mesure recommandée est comprise entre 10^{-10} Pa et 1 Pa.

Méthode d'effusion : balance de pression de vapeur [Nft85]

Dans cette technique, la vapeur de la substance qui s'échappe par l'orifice est dirigée vers le piston cylindre d'une balance de pression. Sur certains modèles, le piston cylindre de la balance peut être entouré par une enceinte de réfrigération, qui dissipe la chaleur vers l'extérieur par conduction thermique. La vapeur sortante se condense sur le piston cylindre ainsi refroidi par rayonnement. L'impulsion du jet de vapeur exerce une force sur la balance.

La pression de vapeur est alors déterminée soit directement à partir de la force exercée sur le piston cylindre de la balance ou à partir de la vitesse d'évaporation en utilisant l'équation de Herz-Knudsen (45). La gamme de mesure de cette technique est comprise entre 10^{-3} Pa et 1 Pa.

Méthode d'effusion : thermogravimétrie isotherme

Cette méthode est basée sur la détermination thermogravimétrique des vitesses d'évaporation accélérée d'une substance [Güc73,Sch00]. Ces vitesses d'évaporation sont obtenues en exposant la substance à l'atmosphère d'un gaz inerte s'écoulant lentement et en mesurant en continu la perte de poids à des températures isothermes. La relation linéaire entre le logarithme de la pression de vapeur et le logarithme de la vitesse d'évaporation permet d'en déduire les pressions de vapeur. Cette méthode convient aux substances ayant des pressions de vapeur aussi faibles que 10^{-10} Pa.

Méthode par spectrométrie infrarouge

Cette méthode est utilisée pour réaliser des mesures de température d'eau surfondue [Can07]. Un spectromètre infrarouge contrôle l'état de la phase liquide via une mesure de l'absorbance du faisceau. La différence de longueur d'onde entre le pic d'absorbance de l'eau liquide et celui de la glace permet de discriminer la phase dans laquelle est le film d'eau sur le prisme (Figure12). Dans cette méthode la pression de vapeur n'est pas directement mesurée mais elle est calculée à partir des températures observées.

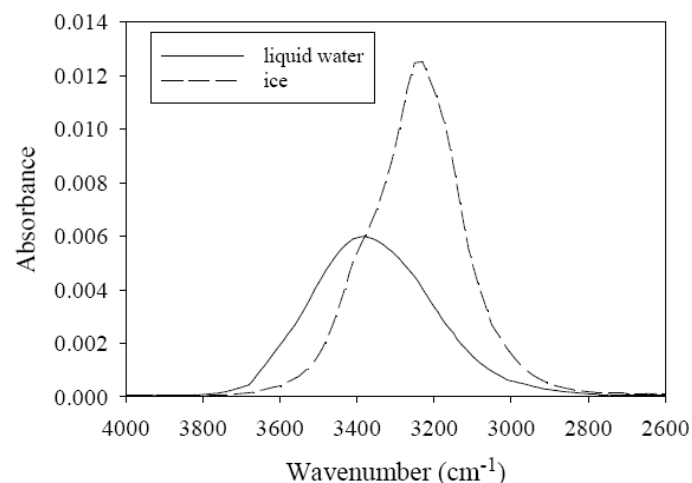


Figure 12 Spectre d'un film d'eau et de glace de 15nm d'épaisseur [CAN07]

L'installation génère deux équilibres (Figure 13). Le premier avec la glace, est généré dans une enceinte thermostatée à $\pm 0,1$ °C. Le second avec de l'eau surfondue est réalisé sur un prisme dont la température est régulée par une cellule Peltier à $\pm 0,1$ °C. Les deux températures, de gelée et de rosée, sont alors mesurées par des thermomètres à résistance de platine.

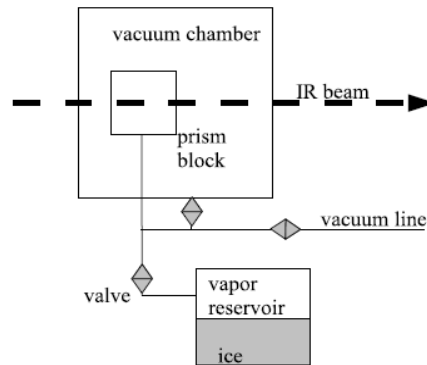


Figure 13 Schéma de l'installation de Cantrell [Can07]

Après nettoyage du prisme, la chambre est isolée et tirée au vide (0,1 Pa) pendant 30 minutes. La température est supérieure de quelques degrés à celle du réservoir. Le réservoir et la chambre sont ensuite connectés. La pression est la même dans le réservoir et sur le prisme, donc $e_{w\text{ prisme}} = e_{i\text{ réservoir}}$. La température est progressivement abaissée jusqu'à condensation de la vapeur sur le prisme. A la température de l'équilibre liquide-vapeur sur le prisme est associée la pression, calculée suivant une formule de pression de vapeur saturante de la glace.

La méthode statique

La méthode statique est une des méthodes les plus simples et les plus exactes pour mesurer la pression de vapeur [Ful06]. Elle consiste à réaliser l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensé dans une cellule reliée à un ou plusieurs capteurs de pression. La pression exercée par l'échantillon à une température fixée est alors mesurée.

Cette méthode présente l'avantage de couvrir toute la plage de température qui nous intéresse avec les meilleures incertitudes. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette méthode. Cette méthode est très sensible à la présence d'air et d'impuretés, des corrections et d'effets parasites doivent être pris en compte également.

Nous aborderons cette méthode en détail dans le troisième chapitre. Nous proposerons des solutions afin d'améliorer la mise en œuvre de cette technique et l'exactitude de ces mesures.

Mesures de la pression de vapeur saturante de l'eau pure

Nous résumons ici par ordre chronologique plusieurs travaux expérimentaux sur la mesure de la pression de vapeur saturante de l'eau pure réalisés depuis le début du 20^{ème} siècle (fig.14). Les auteurs travaillant sur ce thème sont cités dans un tableau chronologique situé aux annexes 5 et 6.

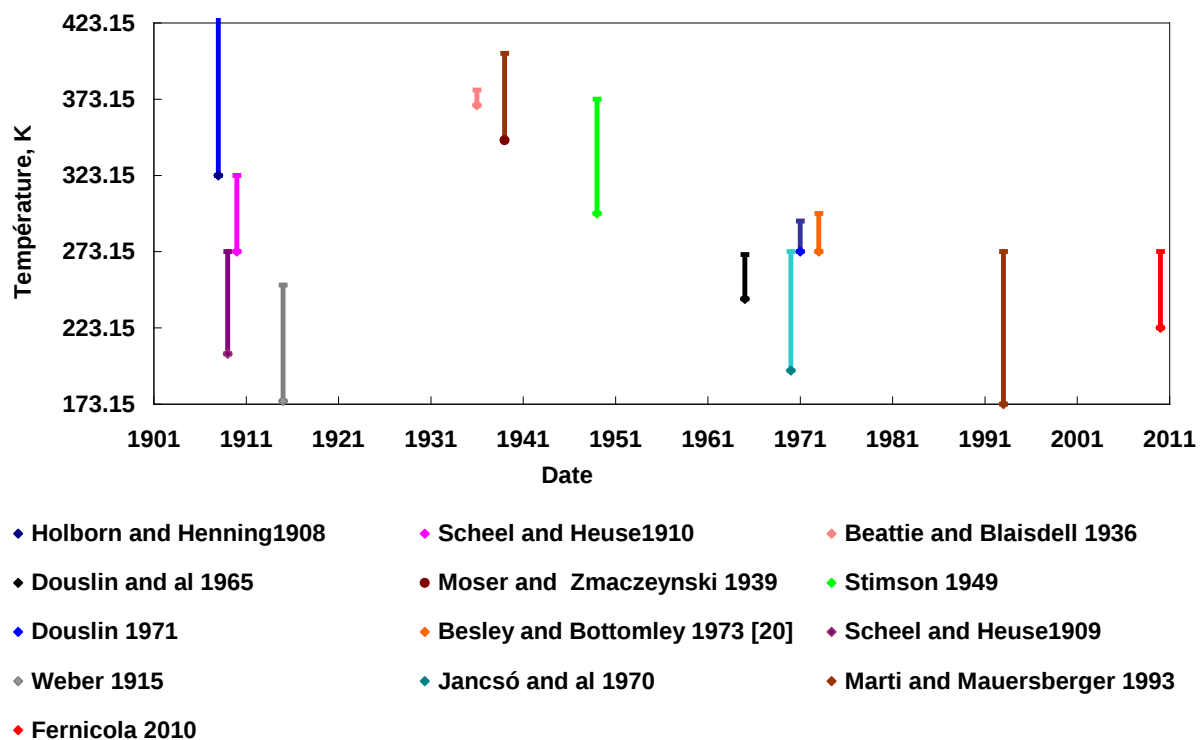


Figure 14 Synthèse non exhaustive des travaux expérimentaux de 1908 à 2010

Équilibre Liquide / Vapeur de l'eau pure

Les premières mesures expérimentales de pression de vapeur saturante de l'eau pure sont réalisées au-dessus de l'eau liquide [Son98]. En 1802, Dalton [Dal1803, Wis01] mesure la pression de vapeur pour différentes substances liquides, parmi lesquelles, l'eau, en utilisant un baromètre à mercure.

De 1942 à 1949 Stimson [Sti69] mesure la pression de vapeur saturante de l'eau à sept points de température compris entre 298,15 K et 373,15 K. Il utilise une méthodologie et un

dispositif expérimental similaire à celui mis en œuvre pour la mesure du point fixe d'équilibre vapeur-liquide de l'EIT-48 à 101325 Pa. La pression est mesurée par un manomètre à mercure du National Bureau of Standards (NBS) utilisé en thermométrie à gaz. Les corrections dues à la pression aérostatique sont prises en comptes. Par contre malheureusement, l'incertitude du manomètre n'est pas donnée. Les mesures de pression sont réalisées une première fois en 1942, puis une seconde campagne de mesures est effectuée de 1947 à 1949. Les résultats des deux séries de mesures sont compatibles à 20 ppm près. Les incertitudes annoncées sur les mesures de température sont inférieures à 0,40 mK, sauf pour 25 °C dont l'incertitude associée est égale à 0,75 mK. Soulignons le fait que les incertitudes sont établies en 1950. Il est surprenant que les incertitudes soient à ce niveau. Ainsi, il est possible que certaines composantes de l'incertitude n'aient pas été considérées.

Au début du 20^{ème} siècle, Beattie and Blaisdell [Bea36] avaient utilisé la même méthode que Stimson [Sti69] mais ils ne couvraient qu'une plage de température restreinte allant de 273,15 K à 298,15 K. La température est mesurée sur l'échelle de température EIT-27. L'incertitude totale sur les mesures est estimée à 2.4 Pa. Cette incertitude inclue les effets de contamination, la composition isotopique et l'impact de la surchauffe.

En 1971 Douslin [Dou71] utilise la méthode statique. Il effectue des mesures sur une plage de température allant de 270,65 K à 293,15 K. L'équilibre est créé dans une chambre en Pyrex maintenue dans une garde thermique en mercure homogénéisant le système en température à $\pm 0,5$ mK. Le système est plongé dans un bain thermostaté agité (fluide réfrigérant + résistance électrique). Un thermomètre à résistance de platine mesure la température du mercure qui est considérée comme étant la température d'équilibre.

La pression est mesurée par un piston rotatif incliné. Le piston est connecté, d'un côté, à la chambre d'équilibre et de l'autre, à une pompe à vide. La pression à l'équilibre est calculée en utilisant l'équation 46:

$$e = (g / g_{std}) (W / A) \sin \theta \quad \text{Équation 46}$$

où,

W : le poids du piston (N)

A : la surface effective du piston (m²)

g/g_{std} : le rapport entre l'accélération de la pesanteur réelle et standard ($g_{std} = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$)

θ : l'angle d'inclinaison du piston

Besley et Bottomley [Bes73] réalisent en 1973 des mesures basées sur la même méthode statique sur une plage de température allant de 273 K à 298 K. La température est mesurée avec un thermomètre à résistance de platine sur l'échelle de température de 1968. La pression est mesurée avec un manomètre à mercure. Les auteurs proposent une équation d'interpolation de la forme suivante :

$$\log_{10}(e/Torr) = A_1 + 10^3 A_2 K/T + A_3 (10^3 A_2 K/T - A_5) + A_4 (10^3 A_2 K/T - A_5)^2 \quad \text{Équation 47}$$

La différence entre la valeur mesurée de point triple et celle interpolée à partir de cette équation est de 0,19 Pa. L'incertitude totale des mesures est comprise entre 0,34 Pa et 0,38 Pa.

Point triple de l'eau pure

En 1976 Guildner, Johnson et Jones [Gui76] mesurent la pression au point triple de l'eau de 611.657 Pa avec une incertitude de 0,010 Pa. Cette valeur est considérée comme la valeur référence pour l'échelle internationale de température.

La figure 15 montre le schéma du dispositif expérimental. L'équilibre du point triple de l'eau est créé dans une cellule point triple commerciale. L'eau est distillée et circule en circuit fermé. Elle est ensuite réinjectée dans la cellule point triple en couche fine sur le manteau de glace. La pression est mesurée par un manomètre de référence à mercure du National Bureau of Standards utilisé en thermométrie des gaz. Le manomètre est isolé de la chambre d'équilibre par une membrane. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur pour transmettre la pression de la chambre d'équilibre. Les auteurs assurent avoir pris en compte les erreurs dues à la transmission de pression par la membrane. L'étalonnage et la vérification du zéro sont reproductibles en fonction de la température.

Soulignant que cette incertitude est très discutable et surprenante, car elle est plus basse que le niveau de performances actuel. Il est très important de mesurer le point triple de l'eau avec les moyens actuel et de déterminer les incertitudes associées.

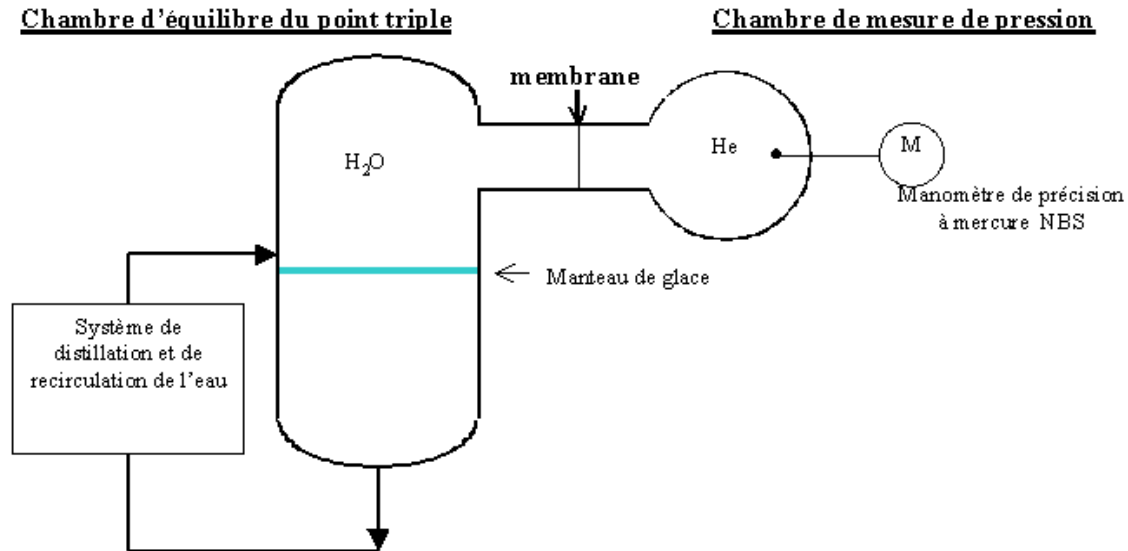


Figure 15 Schéma de principe de l'installation de Guildner d'après [Gui76]

Équilibre Glace/Vapeur de l'eau pure

Les premiers travaux expérimentaux concernant l'équilibre glace/vapeur ont été réalisés en 1847 par Regnault [Reg62] et [Reg47]. En 1909, Sheel et Heuse [She09] réalisent des mesures expérimentales dans la plage de température de 206,15 K à 273,15 K en utilisant le manomètre incliné de Regnault et un thermomètre à résistance de platine.

En 1915, Weber [Web15] utilise un capteur de pression à fil chaud et un radiomètre de Knudsen. Il a effectué des mesures sur la plage de température de 175,15 K à 251,15 K.

En 1963, Douslin et McCullough [Dou63] utilisent la méthode statique pour mesurer les pressions de sublimation de la glace dans la plage de température allant de 242 K à 271 K. Ils développent un piston rotatif incliné dédié à ces mesures. Les mesures de température sont faites selon l'échelle de 48. L'incertitude sur la mesure de température est estimée à 1 mK. L'incertitude sur la mesure de pression varie de 0,15 Pa à 242 K, à 0,28 Pa à 271 K.

En 1970, Jancsó et al. [Jan70] réalisent des mesures jusqu'à la température de 195,15 K en utilisant un capteur de pression différentiel de type capacitif (Datametrics, Waltham, Mass). La cellule d'équilibre est placée dans un bain thermostaté régulé à une valeur de consigne $\pm$

0,001 °C. La pression de référence est la pression du point de gelée de l'eau considérée à 4,581 mm Hg (610,75 Pa). L'étalonnage est réalisé avec un manomètre à mercure mesurant la pression absolue avec une incertitude de mesure de $\pm 0,01$ mm. L'incertitude de mesure sur la pression de vapeur mesurée par le manomètre capacitif n'est pas précisée. Les températures sont mesurées avec un thermomètre à résistance de platine.

Marti et Mauersberger [Mar93] proposent des nouvelles mesures en 1993. Leurs études portent uniquement sur la mesure de la pression de vapeur au-dessus de la glace, pour les températures comprises entre 170 K et 273,16 K. Ils proposent une loi, basée sur leurs mesures, qui est une fonction linéaire de l'inverse de la température :

$$\log(e_i) = -2663,5 \cdot T^{-1} + 12,537 \quad \text{Équation 48}$$

Pour $170 \text{ K} \leq T \leq 273,16 \text{ K}$, avec une incertitude $< 2 \%$ sur e_i

Le dispositif expérimental est basé sur la méthode statique. La cellule d'équilibre est réalisée en verre. Elle est placée dans un bain thermostaté à ± 10 mK et raccordée, par un tube de verre très fin, à une sphère plaquée or, servant de chambre de mesure de pression. Le capteur de pression est un manomètre capacitif 1 torr (Baratron model 390) pour des pressions inférieures à 20 Pa. L'incertitude sur la mesure de la pression est estimée à 0,2 %. Ce capteur est étalonné par comparaison à un manomètre capacitif de transfert 100 torr, lui-même raccordé à une balance à piston rotatif étalon. L'incertitude prépondérante est due au capteur de transfert.

Le spectromètre de masse, utilisé pour la détection de traces d'impuretés, sert de capteur pour les pressions inférieures à 10^{-2} Pa en analysant le pic de l'unité de masse atomique de l'eau. L'incertitude sur la pression de vapeur saturante allant de 20 Pa à 10^{-2} Pa due à cet appareil, est estimée par l'auteur à 1%.

Mauersberger et Krankowsky [Mau03] poursuivent l'étude en 2003 par des mesures de pression de saturation de la glace sur la plage de température de 165 K à 169 K.

Les mesures les plus récentes à basse température sont celle de Fernicola [Fer10]. Les résultats de ces travaux ont été présentés au congrès TEMPMEKO & ISHM 2010 et couvrent

une plage de température allant de 273.16 K à 223 K. Le dispositif expérimental (figure 16) est basé sur le principe statique. La pression est mesurée avec deux capteurs de pression capacitif de type MKS, un capteur différentiel de Type MKS 1 torr et un capteur absolu Type MKS 10 torr. La mesure de température est réalisée avec un thermomètre à résistance de platine de type capsule, placé au milieu d'une cellule d'équilibre métallique. Afin d'assurer des surfaces propres, un dépôt d'or a été réalisé sur la face interne de la paroi de la cellule.

Les résultats de la mesure prennent pour référence le point triple de Guildner (611,657 Pa) [Gui76]. Pour cela, la réalisation d'un point triple dans la cellule d'équilibre et la mesure de la pression avec le capteur absolu sont effectués, et la valeur mesurée est ramenée à la valeur obtenue par Guildner. Cette correction est appliquée au capteur différentiel par un étalonnage sur la plage de 22 Pa à 65 Pa.

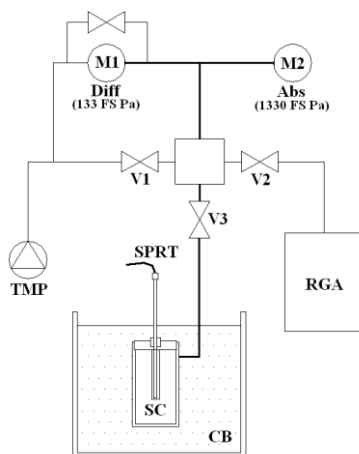


Figure 16 Schéma de principe, d'après [Fer10]

Fernicola [Fer10] remarque une variation temporelle sur les mesures de pression de l'ordre de 90 mPa/h, et attribue ces variations aux fuites résiduelles dans l'ensemble dans son dispositif. La valeur de la pression de vapeur retenue est obtenue par extrapolation au temps zéro ($t=0$) correspondant à la fermeture de la vanne d'isolement de la pompe à vide. L'incertitude totale annoncée à 103 Pa est de 46,1 mPa. Elle comprend l'incertitude liée à la mesure de température qui est de l'ordre de 1,3 mK, ce qui correspond à 12,92 mPa, alors que l'incertitude liée aux mesures de la pression est estimé à 19,09 mPa.

Travaux théoriques pour la détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau pure

Les phénomènes de pression de vapeur ont beaucoup intéressés des chercheurs tels que Gay lussac, Watt, Biot, Laplace, Coriolis et Poisson. Ces travaux sont suivis par Magnus 1844 qui propose sur la base d'une série de mesure de pression de vapeur entre - 7 °C et 105 °C, une équation thermodynamique déduite par méthode des moindres carrées sous une forme proposée originalement par August en 1828 :

$$e_w = 10^{\frac{7,4475t}{234,69+t}} \quad \text{Équation 49}$$

Les travaux de Clapeyron en 1834 visant la corrélation entre la pression, la température et volume des gaz ont permis d'établir la relation entre la pression de vapeur saturante et la température (équation 11). Cette équation utilisée par Clausius en 1850 pour changer l'expression de la loi Mariotte-Gay Lussac, est actuellement connue sous le nom de l'équation de Clausius-Clapeyron [Wis01] [Gib90]. Sur la base de cette équation, différentes relations ont été proposée en modifiant les coefficients numériques pour tenir compte de nouvelles valeurs expérimentales disponibles ou pour se rapprocher des valeurs numériques obtenues par d'autres relations tel que l'équation d'Antoine en 1886 et Nernst en 1909, [Buc81, Gof46]. La température étant le seul paramètre de cette relation, les évolutions de la définition de l'échelle de température (notamment celles de 1968 et de 1990) ont été suivies par un nouveau calcul des coefficients [Son90], [Har98], [Hua98].

Un certain nombre d'équations modélisant la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température sont des équations théoriques obtenues à partir de l'intégration de l'équation de Clausius Clapeyron. Parmi celles-ci, on peut citer les équations de Hewson et Longley en 1944, Minter en 1944, Fleagle et Besinger en 1963 et Henderson-Sellers en 1984.

Une récente réévaluation est proposée par Sonntag (1982), en utilisant les données expérimentales de Stimson en 1969. Ces relations sont basées sur l'hypothèse que la chaleur latente de l'eau L_v est constante .Magnus et Clausius ont observé que les ajustements des

données expérimentales donnent de meilleurs résultats en considérant L_v comme non-constante. Les premières investigations sur ce sujet sont attribuées à Regnault (1847) qui considérait une dépendance du troisième ordre.

Rankine (1849) et Kirchhoff (1858) incluent une forme linéaire dans l'intégration de l'équation de Clausius-Clapeyron. Cette forme d'équation a été attribuée à Kirchhoff par Miller en 1964, bien qu'elle a été utilisée en premier par Wrede (1841). Elle est également utilisée notamment par Sheel et heuse (1909), Bögel (1977), Liebe (1981 et 1989) et Henderson-Sellers (1984).

Une simplification a été proposée par Minter en 1944, sous la forme suivante :

$$\log e_w = 9.22555 - \frac{2302.7}{T} \quad \text{Équation 50}$$

En 1981 et 1996, Buck [Buc81] et [Buc96] réévalue les constantes de la formule de Magnus [Buc81, Buc96] par une comparaison min-max avec l'équation de Wexler [Wex76] (équation 74 et 75), il propose les équations suivantes :

$$e_w = 6,1121 \exp\left(\frac{17,502 \times t}{240,97 + t}\right) \quad [1981] \quad \text{Équation 51}$$

$$e_i = 6,1115 \exp\left(\frac{22,036 \times t}{272,55 + t}\right) \quad [1981]$$

$$e_w = 6,1121 \exp\left(\frac{(18,678 - t / 234,5) \times t}{257,14 + t}\right) \quad [1996] \quad \text{Équation 52}$$

$$e_w = 6,1115 \exp\left(\frac{(23,036 - t / 333,7) \times t}{279,82 + t}\right) \quad [1996]$$

avec t en $^{\circ}\text{C}$ et p_w en hPa

Une autre forme d'équation est attribuée à Antoine 1888. « L'équation d'Antoine » a été largement utilisée par de nombreux auteurs. Gutmann et Simmons (1950) ont remarqué que cette forme peut être obtenue à partir de l'équation d'état de Van der waals.

$$\log e_w = 8,1093 - \frac{1684,3}{t + 230} \quad \text{Équation 53}$$

L'une des équations de référence a été établie par Goff et Gratch en 1946 [Gof46]. Pour l'établissement de son équation, Goff et Gratch considèrent, que, la vapeur d'eau ne se comporte pas comme un gaz parfait. Par conséquent ils élargissent son équation d'état sous une forme dite « quasi-viriel »

$$pv = RTZ = RT - Bp - Cp^2 \quad \text{Équation 54}$$

B' et C' sont respectivement le 2^{ème} et le 3^{ème} coefficient du viriel et Z la compressibilité des gaz.

En remplaçant cette équation dans la formule de Clausius Clapeyron, Ils obtiennent les équations suivantes :

Pour l'équilibre vapeur d'eau -eau liquide sur une surface plane, pour une plage de température de -50 à 100 °C :

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} e_w = & -7,90298 ((373,16/T)-1) + 5,02808 \text{Log}_{10} (373,16/T) \\ & -1,3816 \times 10^{-7} \times (1011,344 (1T/373,16) -1) \\ & + 8,1328 \times 10^{-3} (10^{-3,49149(373,16/T)} -1) + \text{Log}_{10}(1013,246) \end{aligned} \quad \text{Équation 55}$$

Pour l'équilibre vapeur d'eau -glace, la pression de vapeur saturante été donnée par Goff en 1942 sur la plage de -100 à 0°C :

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} e_i = & -9,09718 \times ((273,16/T) -1) - 3,56654 \text{Log}_{10}(273,16/T) \\ & + 0,876793 (1 (T/ 273,16)) + \text{Log}_{10}(6,1071) \end{aligned} \quad \text{Équation 56}$$

Avec T in [K], e_w et e_i in [hPa]

Queney en 1974 à simplifie cette équation sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \log e_w = & 23,8319 - \left(\frac{2948,964}{T} \right) - 502808 \cdot \log(T) - 29810 \cdot \exp(-0,0699382T) \\ & + 25,21935 \cdot \exp(2999,924/T) \end{aligned} \quad \text{Équation 57}$$

$$\log ei = 2,07023 - \left(\frac{2484,986}{T} \right) - 356654 \times T - 0,00320981 \times T \quad \text{Équation 58}$$

L'incertitude estimée est de l'ordre de 0,13 % à - 20 °C, 0,1 % à 0 °C et de 0,04 % à 50 °C.

Murray en 1967 transpose cette équation sous forme exponentielle.

$$e_w = 6,1078 \exp\left(\frac{17,269388(T-273,16)}{T-35,86}\right) \quad \text{Équation 59}$$

En 2004, Murphy et Koop [Mur06] proposent une correction de l'équation de Goff-Gratch(1946) à partir de nouvelles données sur la capacité thermique molaire de l'eau ΔC_p . Pruppaher et Klett en 1997 adoptent une approche numérique utilisant les volumes finis et obtiennent la formule suivante pour la pression de saturation au-dessous de la glace pour $T > 110$ K:

$$e_i = 9,550426 - \left(\frac{5723,265}{T} \right) + 3,53068 \cdot \text{Log}(T) - 0,00728332 \quad \text{Équation 60}$$

Récemment R. Feistel et W. Wagner (2006) ont développé une nouvelle courbe de pression de vapeur sur la plage entre de température allant de 20 K à 273 K basée sur l'interpolation linéaire de la capacité thermique, cette équation a permis d'accéder pour la première fois à la plage de température au-dessous de 130 K. La pression de saturation de la vapeur au dessus de la glace hexagonal Ih dans l'intervalle $20 \text{ K} \leq T \leq 273 \text{ K}$ est définie par :

$$\text{Ln} \left(\frac{P_{\text{subl}}^{CE}}{P_t} \right) = \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_t} + \left(1 - \frac{T_t}{T} \right) \cdot \eta \left(\frac{T}{T_t} \right) \quad \text{Équation 61}$$

$$\eta = \sum_{i=0}^6 e_i \cdot (T / T_t)^i \quad \text{Équation 62}$$

Avec (T_t, P_t) pression et température du point triple. Les coefficients du polynôme $\eta(T / T_t)$ sont donnés dans le tableau suivant :

I	e_i
0	20,9969665107897
1	3,72437478271362
2	-13,9205483215524
3	29,6988765013566
4	40,1972392635944
5	29,7880481050215
6	-9,13050963547721

Tableau 3 Les coefficients du polynôme de l'équation de R. Feistel et W. Wagner

La forme de cette équation est similaire à l'équation empirique de Frost et Kalwarf [Fro53]. Pour estimer l'incertitude sur la pression de saturation au dessus de 100 Pa, ils adoptent la valeur $u_c [P_{sub}] = 0,4$ Pa donné par Jancso et al. [Jan70] pour son expérience.

Au-dessous de 100 Pa, ils utilisent l'équation différentielle de Clausius-Clapeyron. Le dernier terme représente l'incertitude due à l'interpolation de la capacité thermique au-dessous de 130 K.

$$\frac{u[P_{sub}]}{P_{sub}} = \left(0,008 + 0,003 \cdot \ln\left(\frac{T_t}{T}\right) \right) \cdot \ln\left(\frac{T_t}{T}\right) + |\ln P_B - \ln P_A| \quad \text{Équation 63}$$

Formulation de l'équation de pression de vapeur au-dessus de la glace par Wexler

En 1971, Wexler et Greenspan [Wex71] suivent le même raisonnement que Goff et Gratch [Gof46]. Ils utilisent des données plus récentes et un polynôme de troisième degré pour la chaleur latente de vaporisation. Ils montrent que la pression de vapeur saturante peut être présentée sous la forme suivante :

$$\ln e_s = \sum_0^n A_i T_{68}^{i-1} + B \ln T \quad \text{Équation 64}$$

A titre d'illustration, nous présentons ci-dessous un résumé de l'établissement de la relation pour la pression de vapeur au-dessus de la glace, réalisé par Wexler en 1977 [Wex77] :

Ces équations sont établies en 1971 par Wexler et Greenspan [Wex71], elles sont révisées en 1976 pour tenir compte des nouvelles valeurs disponibles de la pression de vapeur au point triple de l'eau [Wex76]. Comme on l'a cité auparavant. Cette relation est basée sur la relation de Clausius Clapeyron (équation 11) appliquée à la transition de phase entre la phase condensée et la vapeur.

L'équation d'état pour la vapeur saturée s'exprime sous la forme :

$$p v = Z R T \quad \text{Équation 65}$$

où $R = 8,314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante de gaz parfaits et Z est le facteur de compressibilité.

En combinant les relations (11 et 65) et en remarquant que le rapport des volumes spécifiques v''/v est largement inférieur à 1, on obtient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{ZRT^2} \left(1 + \frac{v''}{v} \right) dT \quad \text{Équation 66}$$

Les pressions p_1 et p_2 sont les pressions de vapeur saturante aux températures T_1 et T_2 ; l'intégration de la relation précédente entre ces deux pressions conduit à l'expression suivante :

$$\int_{p_1}^{p_2} d(\ln p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{ZRT^2} \left(1 + \frac{v''}{v} \right) dT \quad \text{Équation 67}$$

Connaissant un couple de valeurs (p_1, T_1) , par exemple au point triple de l'eau, on peut calculer la pression de vapeur p_2 pour toute valeur de T_2 . Pour mener ce calcul, il faut connaître le facteur de compressibilité de la vapeur d'eau et son volume spécifique.

$$Z = (1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + \dots) \quad \text{Équation 68}$$

où B' et C' sont les coefficients du viriel.

Seul le deuxième coefficient est conservé, le troisième ayant une contribution de l'ordre de 10^{-6} au point triple et inférieure à 10^{-6} aux températures négatives.

Les deux premiers coefficients sont déterminés expérimentalement aux hautes températures, puis extrapolés aux faibles températures. Le deuxième coefficient augmente rapidement quand la température diminue, mais la diminution de pression de vapeur saturante étant rapide, la vapeur saturée se comporte de plus en plus comme un gaz parfait quand la température diminue. Pour le deuxième coefficient du viriel, Wexler utilise la formulation suivante, de Keyes, établie en 1969 :

$$B' = \left[\frac{0,44687}{T} - \left(\frac{565,965}{T^2} \right) 10^{\frac{100800}{34900 \cdot T^2}} \right] 10^{-5} \quad \text{Équation 69}$$

Le volume spécifique de vapeur d'eau est calculé à partir de l'équation d'état et des coefficients du viriel.

Le volume spécifique de la glace v'' , est basé sur les mesures expérimentales de la densité de la glace et du coefficient de dilatation linéique α . Le calcul considère uniquement la glace hexagonale ordinaire, pour laquelle les mesures de densité sont réalisées à 0 °C sous 1 atmosphère. La valeur de densité retenue par Wexler (0,91671 g.ml⁻¹) a été déterminée par Ginnings et Corrucini en 1947.

Wexler utilise le coefficient d'expansion linéaire α de la glace issu des résultats expérimentaux de Dantl en 1962 et La Placa et Post en 1960 :

$$\alpha \cdot 10^6 = -7,6370 + 0,227097 \cdot T \quad \text{Équation 70}$$

En combinant ces résultats, Wexler obtient l'expression suivante pour le volume spécifique de la glace (exprimé en cm³.g⁻¹, à 0 °C, sous 1 atm) :

$$v''_{Pa,T} = 1,069989 - 0,249933 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,371606 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Équation 71}$$

Le volume spécifique ainsi obtenu à la pression de 101325 Pa doit être ramené à la pression de saturation, par l'intermédiaire du coefficient de compressibilité isotherme k , obtenu par régression sur les valeurs expérimentales obtenues par Leadbetter en 1963

$$k = (8,875 + 0,0165 \cdot T) \cdot 10^{-11} \quad \text{Équation 72}$$

L'expression du volume spécifique de la glace en fonction de la température et de la pression est alors :

$$v''_{P,T} = v''_{Pa,T} \cdot (1 - (8,875 + 0,0165 \cdot T) \cdot (p - 101325) \cdot 10^{-11}) \quad \text{Équation 73}$$

La chaleur latente est la chaleur absorbée lors d'un changement de phase, sans changement de température (équation 10). La chaleur latente de sublimation L , correspond à la différence entre l'enthalpie de la glace et l'enthalpie de la vapeur d'eau.

L'enthalpie de la glace est calculée à partir de sa chaleur spécifique, déterminée expérimentalement en fonction de la température et de la chaleur latente de fusion à 0 °C. Wexler utilise la valeur mesurée par Osborne en 1939 à la pression atmosphérique

($L_{\text{patm}} = 333,535 \text{ J. g}^{-1}$) et la ramène ensuite à la pression de vapeur du point triple ($L_{0,01 \text{ °C}} = 333,430 \text{ J.g}^{-1}$). L'enthalpie de la vapeur d'eau fait également intervenir sa chaleur spécifique en fonction de la température, qui est issue de l'équation des gaz parfaits et de corrections incluant le deuxième coefficient du viriel.

La valeur de densité retenue par Wexler ($0,91671 \text{ g.ml}^{-1}$) a été déterminée par Ginnings et Corrucini en 1947, le coefficient d'expansion linéaire α de la glace issu des résultats expérimentaux de Dantl en 1962 et La Placa et Post en 1960, le coefficient de compressibilité isotherme k , exprimé en Pa^{-1} est obtenu par régression sur les valeurs expérimentales obtenues par Leadbetter en 1963, chaleur spécifique, déterminée expérimentalement en fonction de la température et de la chaleur latente de fusion à 0 °C . Wexler utilise la valeur mesurée par Osborne en 1939.

La relation de la pression de vapeur saturante en phase pure en fonction de la température, obtenue à partir des relations précédentes, est une formulation implicite que Wexler résout par itérations successives.

La Relation de la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de la glace, de -100 °C à 0 °C :

$$\ln e_s = \sum_0^6 g_i T_{68}^{i-2} + g_7 \ln T_{68} \quad \text{Équation 74}$$

La relation de la pression de vapeur saturante en phase pure au-dessus de l'eau liquide, de 0 °C à $+100 \text{ °C}$:

$$\ln e_s = \sum_0^4 k_i T_{68}^{i-1} + k_5 \ln T_{68} \quad \text{Équation 75}$$

Par la même procédure Wexler a établie l'équation de la pression de saturation de l'eau pure au-dessous de l'eau liquide avec l'utilisation des données expérimentales adapté a cet effet [Wex76].

Le développement présenté ici pour la pression de vapeur au-dessus de la glace montre le nombre et la diversité des sources de valeurs expérimentales nécessaires et met en évidence les difficultés rencontrées pour l'évaluation de l'incertitude.

Adaptation des Formules de Wexler à l'EIT90

La relation de pression de vapeur d'eau en phase pure dépend étroitement de la température. Après le changement d'échelle de température (de l'EIPT-68 à l'EIT-90), l'équation Wexler a été adaptée à ce changement d'échelle par Sonntag en 1990 [Son90], Hardy [Har98] et Huang en 1998 [Hua98], en adoptant différentes techniques.

Sonntag [Son90] a mis à jour les relations établies par Wexler en estimant que les valeurs de pression ne changent pas, seule les valeurs de température changent, il obtient les relations suivantes, pour la pression de vapeur en phase pure au-dessus de l'eau liquide e_w en fonction de la température T (en K) :

$$\ln(e_w) = 6096,9385 / T + 21,2409642 - 2,711193 \times 10^2 \times T + 1,673952 \times 10^5 \times T^2 + 2,433502 \cdot \ln(T) \quad \text{Équation 76}$$

Les incertitudes sont inférieures à $\pm 0,3 \%$ sur le domaine de température allant de 223 K à 273 K ; elles sont inférieures à $\pm 0,005 \%$ sur le domaine de température de 273 K à 373 K.

L'équation de la pression de saturation pour la glace sur la plage de température de 173,15 K à 273,15 K.

$$\ln(e_i) = -6024,5282 / T + 29,32707 + 0,010613868 \times T - 1,3198825 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,49382577 \times \ln(T) \quad \text{Équation 77}$$

Les incertitudes sont inférieures à $\pm 0,5 \%$ sur le domaine de température allant de 173,15 K à 273,16 K.

En 1998 Huang [Hua98] propose une correction différente des relations de Wexler. Il exprime la pression de vapeur saturante dans l'EIT-90 sous la forme d'un développement en série de Taylor d'ordre 2 de la pression de vapeur exprimée dans l'échelle de température de 1968.

$$e(T_{90}) = (1 + \zeta) e_s(T_{68}) \quad \text{Équation 78}$$

$$\zeta = \frac{1}{e_s(T_{68})} \left(\frac{\partial e_s}{\partial T_{68}} \right) (T_{90} - T_{68}) + \frac{1}{2} \frac{1}{e_s(T_{68})} \left(\frac{\partial^2 e_s}{\partial T_{68}^2} \right) (T_{90} - T_{68})^2 \quad \text{Équation 79}$$

Les dérivés sont évalués à T_{68} , l'ampleur du terme de correction ζ est $\ll 1$ compte terme de la petite différence entre deux température

Hardy [Har98] propose une autre adaptation des formules de Wexler avec le changement de l'échelle de température, en couplant ces équations avec l'équation de Rusby.

$$t_{90} - t_{69} = \sum_{i=1}^8 b_i (t_{90} / 630)^i \quad \text{Équation 80}$$

où t_{90} est la température en K dans l'échelle ITS-90 et t_{68} est la température en K dans l'échelle ITS-68

Les données de la courbe des équations de Wexler, dans la nouvelle échelle, demande l'utilisation de nouveaux coefficients compatible avec ITS-90.

Au-dessous de l'eau liquide :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^7 g_i T^{i-2} + g_7 \ln T \quad \text{Équation 81}$$

Au-dessous de la glace :

$$\ln e_s = \sum_{i=0}^4 k_i T^{i-1} + k_5 \ln T \quad \text{Équation 82}$$

Les k_i et g_i sont les nouveaux coefficients de l'équation de Wexler proposé par Hardy.

G	K
$g_0 = -2,8365744 \times 10^3$	$k_0 = -5,8666426 \times 10^3$
$g_1 = -6,028076559 \times 10^3$	$k_1 = 2,232870244 \times 10^1$
$g_2 = 1,954263612 \times 10^1$	$k_2 = 1,39387003 \times 10^{-2}$
$g_3 = -2,737830188 \times 10^{-2}$	$k_3 = -3,4262402 \times 10^{-5}$
$g_4 = 1,6261698 \times 10^{-5}$	$k_4 = 2,7040955 \times 10^{-8}$
$g_5 = -2,8365744 \times 10^{-10}$	$k_5 = 6,7063522 \times 10^{-1}$
$g_6 = -1,8680009 \times 10^{-13}$	
$g_7 = 2,7150305$	

Tableau 4 Les coefficients du polynôme de l'équation de Hardy

Relations de l'IAPWS «Wagner et PruB »

En 1997, l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) a accepté les tables données par le NIST et l'ASME, dérivées des nouvelles données thermodynamiques fournies par l'IAPWS [Wag02]. Ces équations d'état sont basées sur une description empirique de l'énergie libre de Helmholtz. Des procédures d'optimisation linéaire et non linéaire sont utilisées pour le développement de chaque formulation empirique.

La pression de saturation de la vapeur au dessus de l'eau sur l'intervalle 273,15 K ≤ T ≤ 373,15 K utilise une équation implicite quadratique, qui peut être résolue directement

$$\beta^2 \theta^2 + n_1 \beta^2 \theta + n_2 \beta^2 + n_3 \beta \theta^2 + n_4 \beta \theta + n_5 \beta + n_6 \theta^2 + n_7 \theta + n_8 = 0 \quad \text{Équation 83}$$

avec $\beta = \left(\frac{e_s}{e^*} \right)^{1/4}$, $\theta = \frac{T_s}{T^*} + \frac{n_9}{\frac{T_s}{T^*} - n_{10}}$, $e^* = 1 \text{ MPa}$, $T^* = 1 \text{ K}$.

Si T_s est connue, on obtient :

$$\frac{e_s}{e^*} = \left[\frac{2C}{-B + (B^2 - 4AC)^{1/2}} \right]^4 \quad \text{Équation 84}$$

Avec $e^* = 1 \text{ MPa}$,

$$A = \theta^2 + n_1 \theta + n_2, \quad B = n_3 \theta^2 + n_4 \theta + n_5, \quad C = n_6 \theta^2 + n_7 \theta + n_8$$

n_i	n_i
0,116 705 214 528.10 ⁴	0,149 151 086 135.10 ²
-0,724 213 167 032.10 ⁶	-0,482 326 573 616.10 ⁴
-0,170 738 469 401.10 ²	0,405 113 405 421.10 ⁶
0,120 208 247 025.10 ⁵	-0,238 555 575 678
-0,323 255 503 223.10 ⁷	0,650 175 348 448.10 ³

Tableau 5 Les coefficients du polynôme de l'équation de Wagner et PruB

La pression est corrigée pour donner la relation de pression de vapeur saturante au-dessus de la glace :

$$\ln\left(\frac{e_s}{e_t}\right) = a_1(1 - \theta^{-1,5}) + a_2(1 - \theta^{-1,25}) \quad \text{Équation 85}$$

Avec $\theta = \frac{T}{T_t}$, $T_t = 273,16$ K, $e_t = 611,657$ Pa, $a_1 = -13,928\,169\,0$ et $a_2 = 34,707\,823\,8$.

Les incertitudes de la relation de la pression de vapeur saturante sont calculées à partir des incertitudes des paramètres d'entrée, lorsqu'elles sont disponible, elles tiennent également compte des différences avec les valeurs correspondantes de l'IAPWS-95.

Les incertitudes de l'IAPWS sont estimées à 0,03 % de la valeur dans la plage $273,16 \leq T \leq 300$ K et 0,02 % de la valeur dans la plage $300 \leq T \leq 373,15$ K pour la pression de vapeur saturante de l'eau liquide.

Pour la glace, les incertitudes maximales sont estimées à 0,5 % de la valeur pour $T < 250$ K et 0,1 % pour $T \geq 250$ K.

Conclusion

Plusieurs méthodes ont été développées pour la mesure de la pression de vapeur saturante, la plupart des travaux menés sur l'eau pure sont basés sur la méthode statique. Ces mesures sont pour la plupart, antérieures à 1970 et présentent des dispersions importantes.

Les travaux théoriques sont des formulations, basées sur la relation de Clausius-Clapeyron, sont comparables entre elles, mais les incertitudes sur la pression de vapeur au-dessus de l'eau liquide et plus particulièrement au-dessus de la glace, restent relativement importantes. Comme on l'a vu, la mise en place théorique de la relation à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron n'est pas directe et fait appel à des valeurs expérimentales provenant de différentes sources, affectées de corrections pour les ramener aux conditions adéquates de température et de pression. Les mesures étant antérieures au dernier changement d'échelle de température,

les travaux les plus récents portent sur l'établissement des corrections nécessaires pour exprimer les valeurs dans l'EIT-90.

L'ordre de grandeur des écarts entre les relations est une manière d'estimer le niveau de connaissance actuel de la relation entre la pression de vapeur saturante et la température. Les écarts entre les formulations de Huang, de Sonntag et de l'IAPWS sont de l'ordre de 0,01 % sur le domaine de température de - 10 °C à + 100 °C et inférieurs à 0,03 % sur le domaine de température de - 100 °C à - 10 °C [Hua98]. Les écarts entre les mesures expérimentales directes de la pression de vapeur et les valeurs obtenues par les différentes relations se traduisent par des écarts de l'ordre de plusieurs centièmes de degrés aux températures négatives. Ces écarts permettent d'apprécier la difficulté de la réalisation expérimentale des mesures de la pression de vapeur saturante en phase pure.

Sur la base de ces recherches, les mesures seront réalisées à l'aide d'un appareil statique qui permettra de faire des mesures directes de température et de pression. Pour cela nous avons étudié les différents appareils statiques utilisés dans la littérature. Nous avons eu l'opportunité de travailler sur un appareil statique, suite à une collaboration avec le LSA. Les résultats de cette étude sont exposés dans la partie « Mesures préliminaire ». Cela nous a permis de nous familiariser avec cette méthode et d'établir une liste des corrections et d'effets parasites à prendre en compte. Nous proposons des solutions afin d'améliorer la mise en œuvre de la méthode statique et l'exactitude de ces mesures.

IV. Mesure de la pression de vapeur saturante avec la méthode statique

Sur la base de ces recherches, les mesures seront réalisées à l'aide un appareil statique qui permettra de faire des mesures directes de température et de pression. Pour cela nous avons étudié les différents appareils statiques utilisés dans la littérature. Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire des sciences analytique (LSA) nous avons pu travailler sur un appareil statique. La partie « Mesure préliminaire » reprend les résultats de cette étude. Cela nous a permis de nous familiariser avec cette méthode et d'établir une liste des corrections et d'effets parasites à prendre en compte. Nous proposons des solutions afin d'améliorer la mise en œuvre de la méthode statique et l'exactitude de ces mesures.

Correction à apporter sur la mesure de la pression de vapeur saturante par méthode statique

La pression aérostatique

Cette pression est due à la différence de hauteur Δz , entre l'interface vapeur - phase condensée et le plan de référence du capteur de pression soit « la partie sensible du capteur de pression ». Cette correction est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta p = \rho \times g \times \Delta z \quad \text{Équation 86}$$

avec :

ρ : masse volumique de la vapeur d'eau à l'équilibre,

g : valeur de la pesanteur,

Δz : différence de hauteur.

Dans le cas de la mesure de la pression de la vapeur d'eau, la correction à apporter pour une hauteur de $\Delta z = 1\text{ mm}$, $\Delta z = 1\text{ cm}$ et $\Delta z = 1\text{ m}$ est donnée dans la figure 17. La masse volumique de la vapeur d'eau à l'équilibre ainsi que les pressions de vapeur saturante sont calculées à partir des équations de l'IAPWS 95 [Wag02]. Sur une mesure de pression, la correction à apporter pour une différence de hauteur $\Delta z = 1\text{ mm}$ est de l'ordre de 0,1 ppm (Figure 17). Nous pouvons considérer qu'il est nécessaire de connaître la hauteur de la colonne de vapeur avec une incertitude inférieure au 1 cm.

Les incertitudes associées aux mesures de pression réalisées par le passé sont de l'ordre de plusieurs milliers de ppm pour les températures négatives et de plusieurs dizaines voir centaines de ppm dans les températures positives. Par contre, dans la plupart des dispositifs, la différence de hauteur est accompagnée par un gradient de température vertical.

Ceci peut être la source d'une erreur systématique sur l'ensemble des mesures en particulier à basse pression. Pour remédier à ce problème nous devons minimiser la variation de température verticale le long du tube de prise de pression.

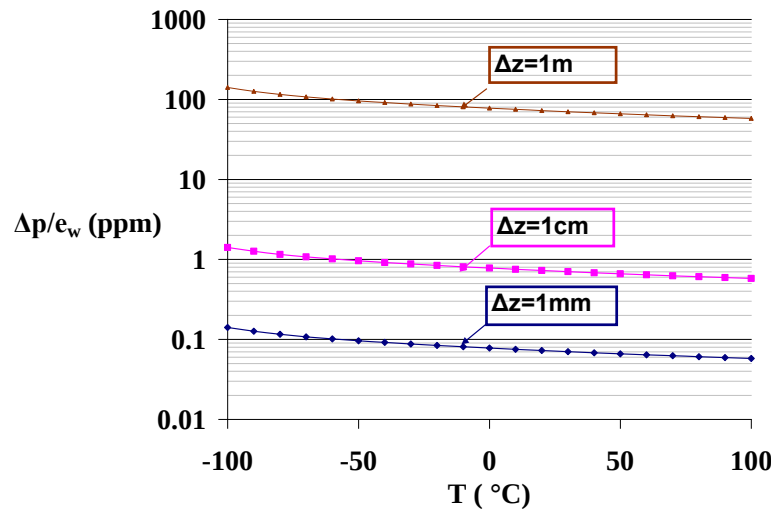


Figure 17 Correction de la pression aérostatique d'une colonne de vapeur d'eau de hauteur Δz

La transpiration thermique

Les manomètres mesurent la pression à une température différente de la température d'équilibre. On peut montrer que la pression mesurée, p_2 , et la pression d'équilibre $p_1 = e_w$, sont différentes du fait de la transpiration thermique comme le montre la figure 18.

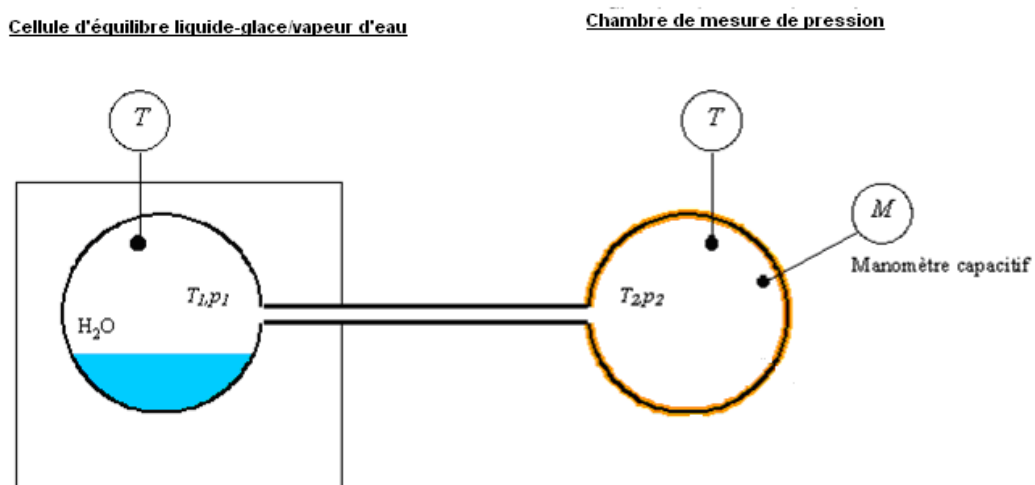


Figure 18 Schéma de principe de la transpiration thermique

La transpiration thermique est un phénomène qui dépend du régime d'écoulement des molécules. Elle est caractérisée par le nombre adimensionnel de Knudsen, symbole Kn . Ce nombre est défini comme le rapport du libre parcours moyen des molécules, λ , et de la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement d [Bar02]:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} = \frac{k \times T}{\sqrt{2} \times \pi \times p \times \sigma_c^2 \times d} \quad \text{Équation 87}$$

Avec

k : constante de Boltzmann, $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$,

T : température (K),

p : pression (Pa),

σ_c : diamètre des molécules (m).

Pour des conditions de pression et de température typique de la vapeur en régime visqueux, $Kn < 0,001$ [BAR02], et les pressions p_1 et p_2 sont telles que :

$$\frac{p_1}{p_2} = 1 \quad \text{Équation 88}$$

Considérons deux enceintes à des températures différentes reliées par un orifice, un capillaire ou un tube dont le diamètre est de petite taille par rapport au libre parcours moyen des molécules. Dans les conditions de basses pressions, la vapeur est en régime moléculaire, $Kn > 10$ [BAR02]. Les pressions suivent la loi :

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \text{Équation 89}$$

En introduisant la correction de mesure $\Delta p = p_2 - p_1$, l'équation 89 devient :

$$\frac{\Delta p}{p_2} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \right) \quad \text{Équation 90}$$

La transition entre le régime visqueux et le régime moléculaire, $0,001 < Kn < 10$. Le rapport des pressions devient :

$$1 < \frac{p_1}{p_2} < \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \text{Équation 91}$$

L'équation de correction de la pression a été élaborée par Liang [Lia54] en 1954.

$$\frac{\Delta p}{p_2} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}\right) \frac{1}{Ax^2 + Bx + Cx^{1/2} + 1} \quad \text{Équation 92}$$

Avec A , B et C des coefficients qui dépendent de la nature du gaz

$$x = p_2 d / \bar{T}, \text{ où } \bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

En 1963 Takaishi-Sensui [Tak63] détermine d'une manière empirique les coefficients A , B et C , pour différents type de gaz. Pour la vapeur d'eau, la correction à apporter en régime transitoire a été étudié par Yasumoto en 1980 sur une gamme de pression allant de 13 Pa à 1300 Pa [Yas80]. Yasumoto détermine ces coefficients de deux manières.

- La première méthode est une substitution des résultats expérimentaux dans l'équation Takaishi-Sensui et après interpolation, il obtient les valeurs A , B et C :

$$A = 1,5 \times 10^6 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-2}, B = 1,0 \times 10^2 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}, C = 6,5 \times 10 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-1/2}.$$

- La deuxième méthode est une modification des relations entre les coefficients (A , C) et le diamètre des molécules.. Les nouveaux coefficients deviennent :

$$A = 1,56 \times 10^6 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-2}, B = 5,0 \times 10^2 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}, C = 6,93 \times 10 (\text{torr} \cdot \text{mm} \cdot \text{K}^{-1})^{-1/2}$$

Dans la suite de cette étude nous appelons les résultats obtenus par la première méthode « résultats de Takaishi et Sensui » et ceux obtenus par la deuxième méthode « résultats de Yasumoto ».

Devant l'importance de cette correction et la différence engendrée entre ces deux méthodes, nous avons proposé une étude numérique de ce phénomène

Étude numérique de la transpiration thermique par la méthode de Monte Carlo DSMC

Ce travail présente une étude numérique de la transpiration thermique de la vapeur d'eau en utilisant la simulation directe par la méthode de Monte Carlo (DSMC). Nous montrons également l'effet de la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement « d » sur la correction de la transpiration thermique.

De précédents travaux utilisant la DSMC ont été réalisés sur l'argon et l'azote par Nishizawa 2002 [Nis02] et récemment par Iwata en 2010 [Iwa10].

La simulation directe par la méthode de Monte Carlo est utilisée pour simuler le comportement des gaz raréfiés, où les équations de Navier - Stokes ne fournissent plus un modèle valable. En effet la DSMC est une méthode statistique qui consiste à réaliser une expérience numérique où l'on simule un nombre limité de molécules, chacune d'elles étant représentative d'un grand nombre de molécules réelles [Ame08]. Les étapes de simulation sont les suivantes :

- Initialisation : comportant la lecture des données, l'initialisation des variables et la définition de l'état initial (position vitesse, énergie interne des molécules tests),
- Calcul : comportant le déplacement des particules, l'indexation des nouvelles positions des particules et la simulation probabiliste de la collision,
- Résultats : évaluation des grandeurs macroscopiques.

Le code de calcul exécute deux étapes découplées : une de déplacement et une de collision entre molécules et /ou paroi. Les champs d'écoulement sont subdivisés en plusieurs cellules où sont évaluées les quantités macroscopiques. La dimension de la cellule doit être inférieure ou égale au libre parcours moyen des molécules.

Paramètres et détails de la simulation numérique

Dans cette étude, deux configurations géométriques ont été étudiées :

1. Dans la première configuration (figure 19), deux réservoirs remplis de la vapeur d'eau H_2O sont raccordés par un canal. L'écoulement est supposé plan. Les deux réservoirs sont identiques, de longueur $l' = 10$ mm et de hauteur $h = 50$ mm. Le premier réservoir représente la cellule d'équilibre et le second réservoir est l'espace adjacent du diaphragme de mesure de pression dans le capteur capacitif. Le canal reliant les deux réservoirs est de longueur finie ($l=0,2$ m). Le diamètre du canal représente la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement et est fixée à 0,0046 m. La température de surface du premier réservoir est égale à la température initiale T_{ini} , tandis que la température de surface du deuxième réservoir est prise égale à 303,15 K. La température du canal est supposée comprise entre T_1 et T_2 . La pression et la température initiale P_{ini} et T_{in} varie de 10^{-3} Pa jusqu'à 38 Pa soit de 173,15 K à 243,15 K.
2. Dans la deuxième configuration (figure 20), nous avons simplifié et limité la simulation au canal mais en augmentant son diamètre à 0,046 m. La température de surface de la moitié de ce canal est égale à la température initiale T_{ini} , l'autre moitié est maintenue à une température égale à 303,15 K (figure 20).

Le code de calcul utilisé est « DS2V », un code de calcul développé par Bird basé sur la DSMC. [Bir94], [Bir06]. Dans le cas des interactions molécules paroi, nous avons utilisé le modèle de réflexion diffuse avec accommodation parfaite. Si les molécules entrent en collision entre elles le model VHS (variable hard sphere) est utilisé [Ame08], [Ame09] ce qui conduit à une loi de viscosité en puissance assez réaliste et un calcul de collision simple. Le diamètre moléculaire d_g des molécules d'eau dans le model VHS est de $3,9 \cdot 10^{-10}$ m avec une masse moléculaire de $2,99 \cdot 10^{-26}$ Kg correspondant à une température de référence $T_0=273$ K [Iva].

Le nombre total des molécules simulées est de l'ordre de 6×10^5 molécules. Le temps de calcul CPU pour chaque cas est de l'ordre de quelques centaines d'heures avec un processeur Intel Xeon X5680 (3.33 GHz). Pour optimiser le temps de calcul et compte tenu de la géométrie d'écoulement, nous avons adopté un plan de symétrie sur y. Seul la moitié supérieure de la géométrie est prise en considération.

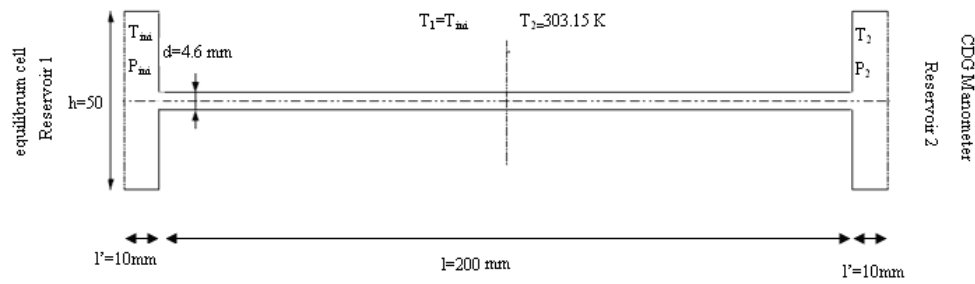


Figure 19 La géométrie étudiée dans la “configuration 1”

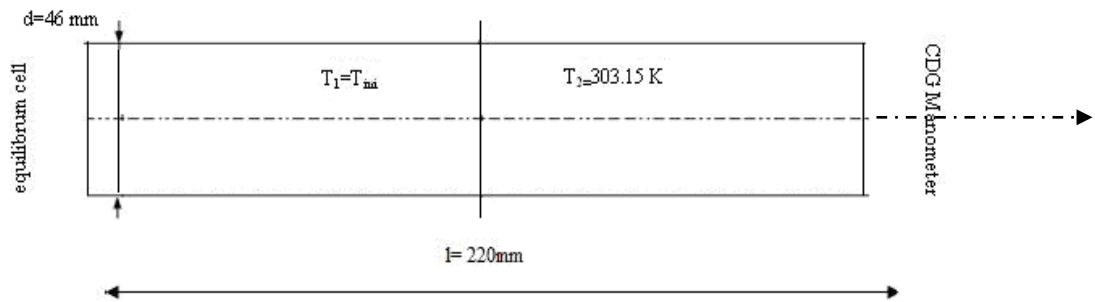


Figure 20 La géométrie étudiée dans la configuration 2”

Résultats numériques

Les figures 21, 22, 23 et 24 montrent l'évolution de la température et du champ de pression dans les deux configurations. Dans ces deux cas, la température initiale est fixée à 203 K, à la limite gauche du domaine.

La différence de températures entre les deux réservoirs conduit à un profil parabolique. Les changements de pression et de température se produisent dans la même zone. En régime intermédiaire, la différence de pression due à l'effet de transpiration thermique dépend de la différence de températures entre les deux réservoirs, du type de gaz et de la longueur géométrique caractéristique « d ». En régime moléculaire, cet effet ne dépend que de la différence de températures. En effet, le régime moléculaire correspond aux faibles pressions et à des nombres de Knudsen relativement élevés. Dans ce régime, les collisions molécules - parois sont prédominantes par rapport aux collisions intermoléculaires.

Pour les nombres de Knudsen plus bas et des niveaux de pressions relativement élevés, les collisions intermoléculaires sont prédominantes par rapport aux collisions molécules - parois. En régime intermédiaire, les deux types de collisions sont d'égale importance [Lia54].

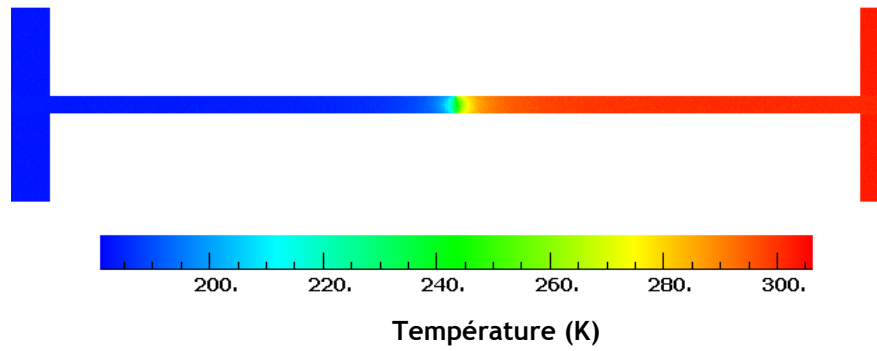


Figure 21 Profil de température dans la “configuration 1”.

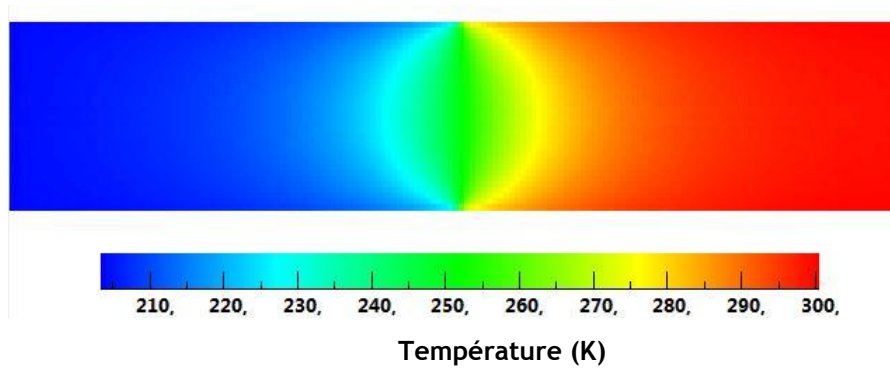


Figure 22 Profil de température dans la “configuration 2”.

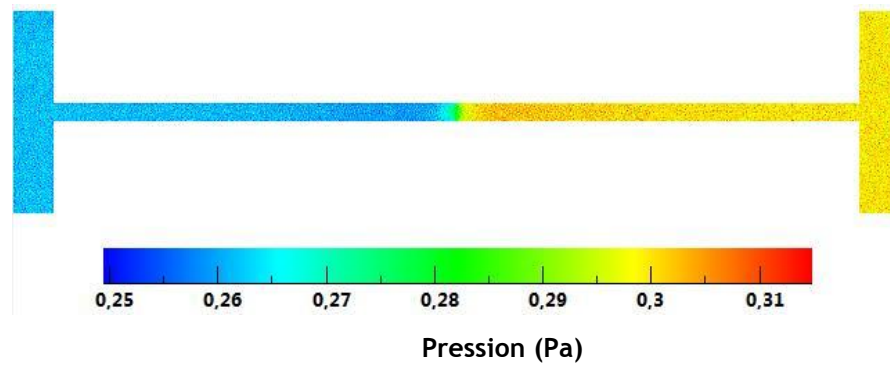


Figure 23 Profil de pression dans la “configuration 1”

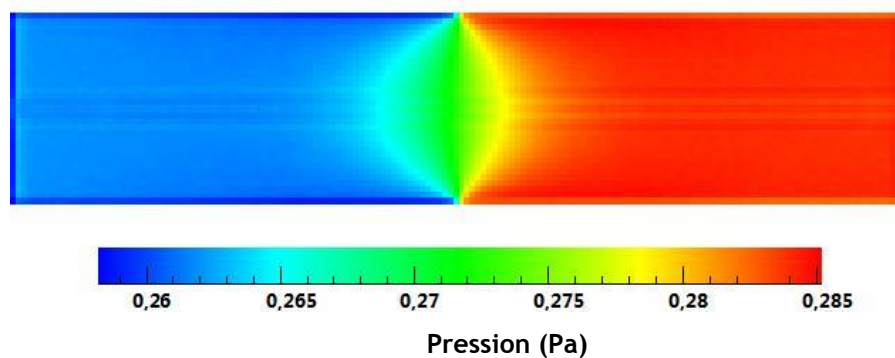


Figure 24 Profil de pression dans la “configuration 2”.

Les figures 25 et 26 montrent les profils de température et de pression le long de l'axe « x ». Le profil de température reste constant et est égal à la température des parois cela jusqu'à la zone de transition de température. Le profil de pression a un comportement identique.

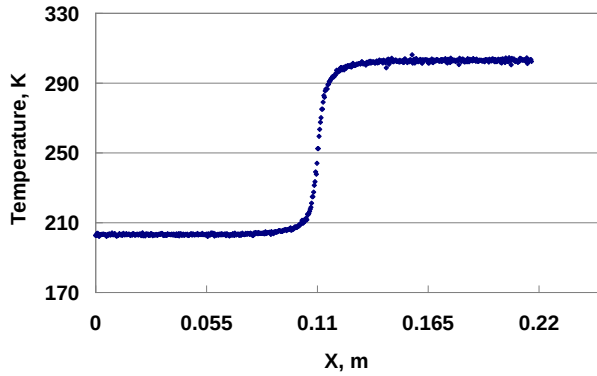


Figure 25 Profil de température

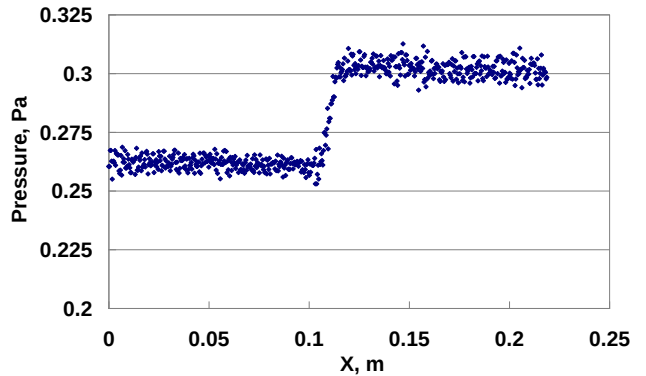


Figure 26 Profil de pression

Les simulations ont été réalisées pour onze températures et pressions initiales. Afin de comparer les résultats numériques et ceux issus des calculs analytiques, seule la pression et la température à x_{min} et x_{max} ont été considérées. $P_{1, Xmin}$, $T_{1, Xmin}$ et $T_{2, Xmax}$ représentent les conditions initiales. $P_{2, Xmax, DSMC}$ est le résultat de la simulation numérique et $P_{2, Xmax, th}$ est le résultat des équations empiriques. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 et le tableau 7.

Nombre de Knudsen Kn	Xmin	Xmin	Xmax	Xmax	Xmax	Xmax	Xmax
	température	pression	température	pression	pression	pression	pression
	DSMC	DSMC	DSMC	théorique ¹	théorique ²	théorique ³	DSMC
	$T_{1, Xmin}$	$P_{1, Xmin}$	$T_{2, Xmax}$	$P_{2, Xmax, th}$	$P_{2, Xmax, th}$	$P_{2, Xmax, th}$	$P_{2, Xmax, DSC}$
	[K]	[Pa]	[K]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
758,389	173,119	0,00140	302,709	0,00185	0,00184	0,001843	0,001853
111,534	183,065	0,009670	302,796	0,01244	0,01223	0,012245	0,012387
20,339	192,108	0,05402	302,55	0,06779	0,06555	0,06570	0,06631
4,290	202,87	0,26182	302,952		0,30236	0,30352	0,30049
1,061	213,010	1,08124	303,057		0,30236	1,19429	1,18984
0,297	222,826	3,92912	303,135		4,13052	4,15253	4,14655
0,032	243,345	38,02327	303,378		38,123734	38,13266	38,13581

Tableau 6. Résultat Théorique et numérique pour la première configuration.

¹ Correction de régime moléculaire, ² Correction avec les coefficients de Takaishi-Sensui [Tak63],

³ Correction avec les coefficients de Yasumoto [Yas80]

Nombre de Knudsen Kn	Xmin	Xmin	Xmax	Xmax	Xmax	Xmax
	température	pression	température	pression	pression	pression
	DSMC	DSMC	DSMC	théorique ¹	théorique ²	DSMC
	$T_{1, Xmin}$	$P_{1, Xmin}$	$T_{2, Xmax}$	$P_{2, Xmax, th}$	$P_{2, Xmax, th}$	$P_{2, Xmax, DSMC}$
	[°C]	[Pa]	[°C]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
0,426	204,05	0,26204943	299,69	0,28462	0,28266	0,28394
0,105	213,20	1,07999429	302,24	1,11049	1,10702	1,10184
0,029	223,12	3,92858286	302,92	3,94268	3,94157	3,943163
0,009	233,35	12,8479714	303,45	12,85226	12,85204	12,82571

Tableau7 Résultat Théorique et numérique pour la deuxième configuration.

¹Correction avec les coefficients Yasumoto [Yas80], ² Correction avec les coefficients de Takaishi-Sensui[Tak63]

Les résultats numériques sont comparés à l'équation de Knudsen (équation 89) pour le régime moléculaire, et aux équations de Takaishi-Sensui [Tak63] et à l'équation de Yasumoto [Yas80] (equation92) pour le régime intermédiaire.

La figure 27 montre la correction de transpiration thermique en fonction du nombre de Knudsen calculée à la température moyenne $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ [Tak63], [Yas80], [Iwa10] entre la partie chaude et la partie froide de l'écoulement. Nous remarquons que les résultats numériques sont en bon accord avec les corrections théoriques. Néanmoins, le calcul théorique surestime la correction proche de la transition entre le régime moléculaire et le régime intermédiaires aux alentours de $Kn = 20$.

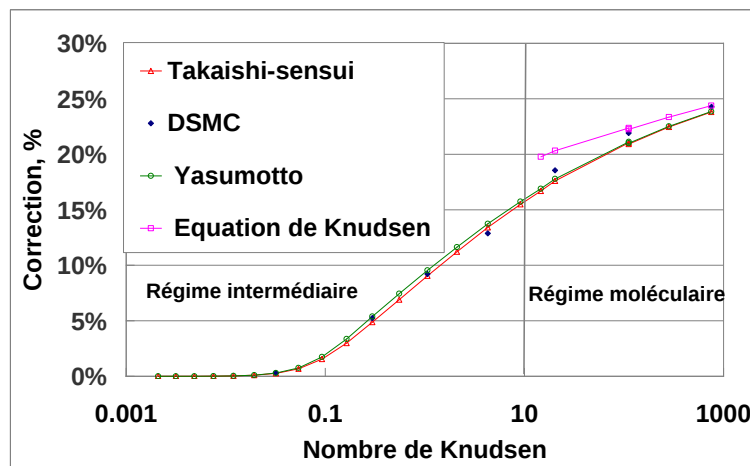


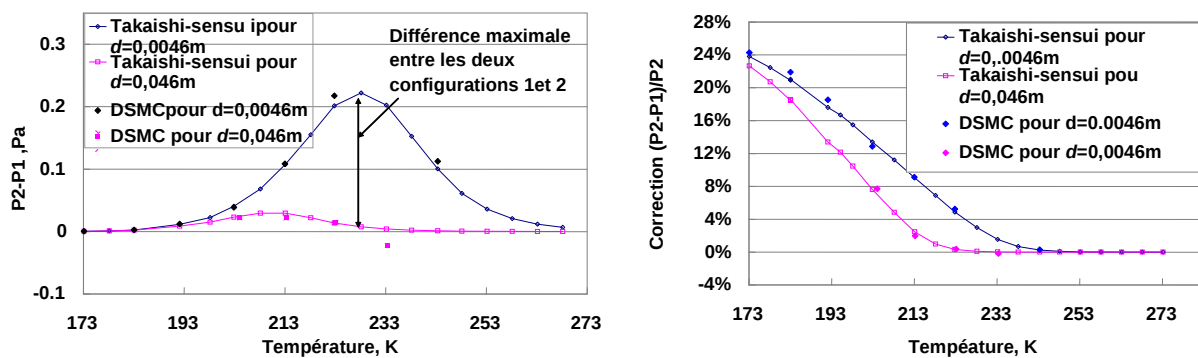
Figure 27 Correction de la transpiration thermique

« Correction= $(P_2 - P_1)/P_2$ »

Les figures 28-A et 28-B montrent l'effet géométrique sur la correction de transpiration thermique en fonction de la température (partie froide). La longueur géométrique caractéristique de l'écoulement, d , varie de 0.0046 m dans la première configuration à 0,046 m dans la seconde.

L'augmentation de la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement d conduit à la diminution du nombre de Knudsen. En conséquence, la limite entre les régimes visqueux et intermédiaire passe de 283 K à 253 K.

En régime intermédiaire la correction de transpiration dépend de la longueur géométrique caractéristique d . L'augmentation de d minimise la correction de transpiration thermique. Par exemple, pour une température de saturation de vapeur d'eau de 223 K, cette correction passe de 0,22 Pa à 0,014 Pa (figure 28-A) correspondant à des écarts en pourcentage allant de 5% à 0,4% (figure 28-B). En régime moléculaire, pour des températures inférieures à 193 K, la correction de la transpiration thermique dépend uniquement de la différence de température. Ainsi, la longueur géométrique caractéristique d n'a aucun effet sur la correction.



A- Différence de pressions en fonction de la température

B- Ecart relatif $(P_2 - P_1)/P_2$ en fonction de la température.

Figure 28 Effet de la variation de la longueur géométrique caractéristique d de 0,0046 m à 0,046 m, calculé avec la DSMC et les équations théoriques

La figure 29 montre l'écart relatif entre les résultats numériques et les calculs théoriques en fonction du nombre de Knudsen Kn . En régime intermédiaire, les équations théoriques sont celles de Takaishi-Sensui et Yasumoto. En régime moléculaire l'équation théorique est la correction de Knudsen. En ce régime, nous avons également extrapolé l'équation de Takaishi-Sensui afin de la comparer avec les résultats de DSMC.

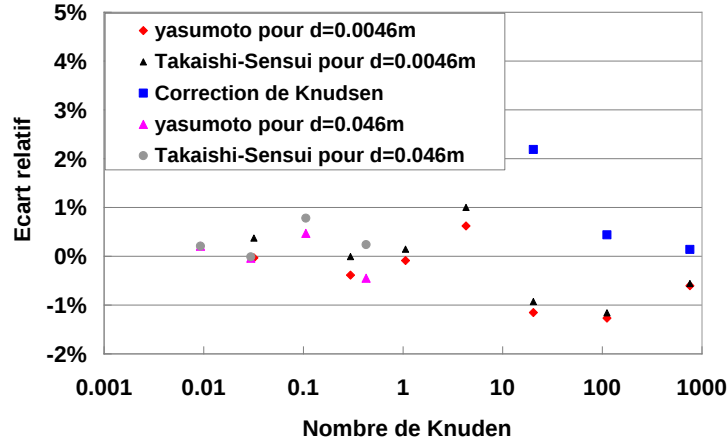


Figure 29 Écart relatif entre le résultat et DSMC équation théorique

L'écart relatif est défini comme :

$$Ecart\ relatif = 1 - \frac{R_{sim}}{R_{th}} = (P_{th} - P_{sim}) / P_{Th}, \quad \text{Équation 93}$$

$$P_{Th} = P_{Takaishi} \cdot P_{Yasumoto} \cdot P_{Knudsen}$$

Les résultats numériques sont en accord avec les équations théoriques de Takaishi-Sensui et de Yasumoto. L'écart relatif est inférieur à 1 % en régime intermédiaire. L'écart relatif entre la correction de Knudsen et des résultats numériques est inférieur à 0,5 % en régime moléculaire pour des nombres de Knudsen $Kn > 100$. En région de transition entre le régime moléculaire et le régime intermédiaire, l'écart relatif est le plus important et de l'ordre de 2% pour $Kn = 20$.

L'extrapolation des équations Takaishi-Sensui et Yasumoto dans le régime moléculaire donne des valeurs négative de l'écart relatif, entre - 1% pour $Kn = 20$ et - 0,5% à $Kn = 1000$.

Discussion des résultats :

Cette étude a mis en évidence la difficulté liée à la correction de l'effet de la transpiration thermique. En effet le seul travail expérimental réalisé sur la correction de cet effet pour la vapeur d'eau est celui de Yasumotto [Yas80]. Ce dernier détermine les coefficients de la formule de Takaishi et Sensui [Tak63] de deux manières. La différence entre les constantes A , B , C engendre un écart relatif maximal de 0,5 %

La Simulation Directe de Monte Carlo (DSMC) a été utilisée pour étudier la transpiration thermique sur la vapeur d'eau dans la configuration de deux réservoirs, reliés par un tube. Les résultats numériques présentent un écart relatif avec les résultats théorique ne dépassant pas 1 %.

D'après la distribution des températures et des pressions obtenue pour les régimes d'écoulement moléculaire et intermédiaire, il semble que la région de transition de la pression corresponde à celui de la transition de la température. Nous avons remarqué qu'il était difficile de déterminer le type d'écoulement dans la région de transition entre les régimes moléculaire et intermédiaire.

L'effet de la variation de paramètres géométriques d a été étudié. Nous avons montré qu'il était possible d'atténuer l'effet de la transpiration thermique en augmentant la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement d , ce qui permettrait, à la température d'équilibre de 223 K, de passer d'une correction de 0,22 Pa à 0,014 Pa.

Les conclusions peuvent être utilisées également afin de minimiser l'effet de la transpiration thermique dans les étalonnages des capteurs de pression capacitifs (annexe 4). Une adaptation géométrique semblable à celle proposée dans cette étude permettrait d'atténuer cet effet. A titre d'exemple, dans une telle configuration, en utilisant l'argon comme gaz d'étalonnage, à une pression nominale de 10 Pa, la correction passe de 0,055 Pa à 0,005 Pa.

Précautions et effets parasites liés à la mesure de la pression de vapeur saturante avec la méthode statique

Effet de la condensation

Les capteurs de pression peuvent être thermalisés de différentes manières. Soit ils sont équipés d'un système thermostaté intégré, à 45 °C, 70 °C, 80 °C, 100 °C, 160 °C, soit ils fonctionnent à température ambiante, soit ils sont thermalisés par un système externe, la partie électronique et traitement du signal étant généralement déportée. Dès que la température de mesure du capteur est inférieure à la température de saturation de la vapeur à l'équilibre, la vapeur peut se condenser.

L'introduction de liquide dans le capteur peut l'endommager [Per96]. Ce phénomène est handicapant pour des températures d'équilibre supérieures à la température ambiante, où la condensation peut apparaître sur les parois des tubes de prise de pression et / ou sur le capteur. Pour résoudre ce problème nous prévoyons de mettre en œuvre des capteurs de pression possédant une thermalisation externe. Ainsi nous assurons une thermalisation homogène pour tout le circuit. Nous faisons le choix de maintenir la température de thermalisation à une valeur supérieure à la température de la vapeur saturante à l'équilibre.

Impuretés

La mesure de la pression de vapeur de l'eau pure implique d'obtenir et de conserver dans le temps un corps pur à l'intérieur d'un contenant. La présence d'impuretés ou une interaction entre l'eau et le matériau composant la cellule expérimentale peuvent modifier la composition chimique de l'eau.

Des travaux de comparaison réalisés par Strouse et Zhao [Str07] montrent l'impact des impuretés et des compositions isotopiques de l'eau sur la température des cellules point triple,

pour deux types de cellules construites respectivement en borosilicate et en quartz fondu. Ce dernier présente une meilleure stabilité avec une dérive de $-2 \mu\text{K}/\text{an}$ par rapport à $-13 \mu\text{K}/\text{an}$ pour le borosilicate. Cette différence est due aux à la présence d'impuretés Bore B et de silice lors de la distillation et du dégazage de la cellule.

Les auteurs étudient également l'impact des isotopes sur la mesure de la température. Il est de l'ordre de $0,6 \mu\text{K}$ pour le quartz et de $1,5 \mu\text{K}$ pour le borosilicate.

Les impuretés peuvent avoir trois origines :

- Impuretés contenues dans les échantillons d'eau à leur réception,
- Impuretés introduites par une pollution lors du remplissage des cellules d'études,
- Impuretés produites par réactions chimiques entre échantillon et matériau constituant le corps des cellules.

Pureté de l'eau

La question de la pureté de l'eau est essentielle pour la mesure de la pression de vapeur d'eau. Elle doit être exempte de gaz dissous et doit donc subir un traitement avant et/ou pendant les mesures. Par exemple l'eau peut être distillée, ou distillée et dé-ionisée, puis portée à ébullition pour évacuer les gaz dissous [Dou65] et [Fer10].

Nettoyage de la cellule

Les matériaux de la cellule peuvent contenir des éléments adsorbés susceptibles d'interagir avec l'eau pure lors de la mesure. La présence des particules, et des gaz résiduels dans la cellule de mesure et le réseau est considérée comme une pollution, pouvant influencer la valeur de la pression.

Les molécules adsorbées au niveau de la surface de l'enceinte peuvent perturber substantiellement la mesure de pression (figure30). Pour une énergie correspondant à l'énergie d'activation de désorption d'une molécule donnée, l'ensemble de ces molécules va se désorber par « bouffées » donnant un pic de pression plus ou moins large en fonction de la rampe de température (figure 30).

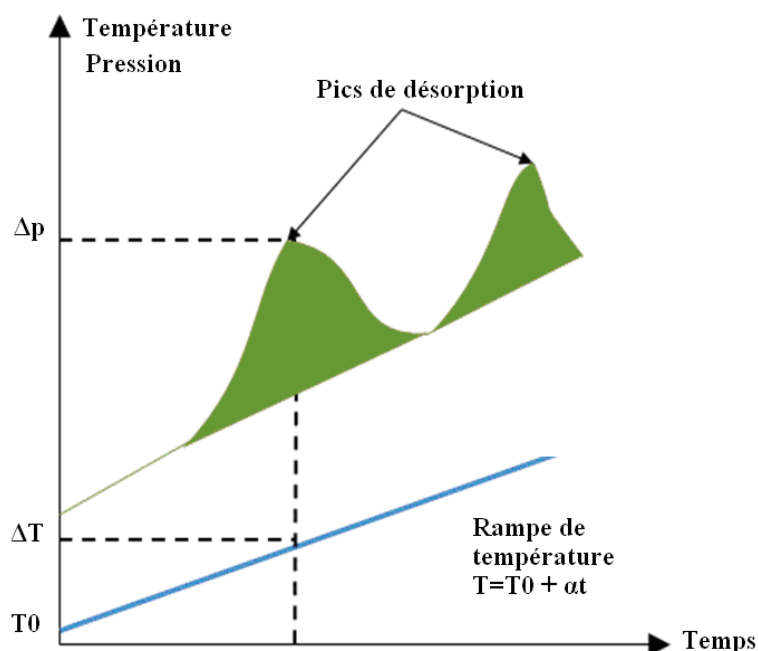


Figure 30 Influence de la thermo-désorption sur la pression [Inm08]

Remplissage de la cellule

Du point de vue du remplissage de la cellule on peut s'inspirer de ce qui a été fait pour les cellules point triple du mercure. Ce remplissage est réalisé par « balayage » [Her94]. Un seul tube métallique relie la cellule au système de pompage. La cellule est balayée pendant 24h et chauffée pendant 5h, pour évacuer les sources d'impureté. Le tube est ensuite fermé par pincement pour sceller définitivement la cellule.

Cette méthode par balayage permet de réduire les impuretés qui auraient pu être introduites lors du remplissage. Nous abordons en détail le protocole de remplissage dans le chapitre [dispositif expérimental](#).

Couplage thermique

Pour améliorer la qualité de mesure de la température, il faut minimiser l'écart de température entre le capteur et l'élément à mesurer, en l'occurrence, la température d'équilibre dans la cellule [Her94]. En améliorant le contact thermique entre la cellule de mesure et le capteur de température et en minimisant le couplage thermique des thermomètres avec les flux thermiques parasites, on atteint cet objectif (par conduction, convection et rayonnement).

Effet de surfusion

L'état de surfusion de l'eau liquide est un exemple de métastabilité (Chapitre 1). Le système reste en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de fusion. L'eau peut rester ainsi en surfusion jusqu'à -45 °C à la pression atmosphérique, sous forme de goutte en suspension dans les nuages par exemple.

En hygrométrie, il est courant d'être confronté au phénomène de surfusion. En effet, dans les hygromètres à condensation, l'eau surfondue peut être obtenue sur la surface du miroir jusqu'à -30 °C .

Lors des étalonnages d'hygromètres, la surfusion pose des contraintes car la température de rosée et de gelée n'ont pas les mêmes valeurs, à pression par ailleurs égale. Lors d'étalonnage d'hygromètre à condensation, il est d'usage de partir des plus basses températures de gelée, vers -60 °C , pour aller vers les plus hautes températures afin de s'affranchir de ces problèmes de surfusion.

L'augmentation de la rugosité du miroir et / ou de l'agitation magnétique permettent également d'éviter la surfusion. Afin de s'affranchir de ce phénomène lors des mesures de pression de vapeur saturante nous procédons par des mesures croissantes en températures, en partant de -80 °C , pour aller vers les plus hautes températures.

Effet de l'état cristalllographique de la glace sur la mesure de la pression

Actuellement, 15 formes cristalllographiques de l'eau solide sont connues, dont 11 sont des phases cristallines (Figure 31). Dans le domaine de température compris entre -100°C et 0°C , à basse pression, la glace est en état stable sous forme hexagonale Ih. En état métastable la forme Ih peut coexister avec la forme cubique Ic.

Au-dessous de 200 K la glace cubique est en nucléation avant de se transformer en glace hexagonale sur une période de quelques minutes à quelques jours. La métastabilité de la glace peut avoir une influence sur la mesure de la pression d'équilibre. Des précautions doivent être prises en dessous de 200 K afin de s'assurer du type de glace formée [Mur05] [Hob74].

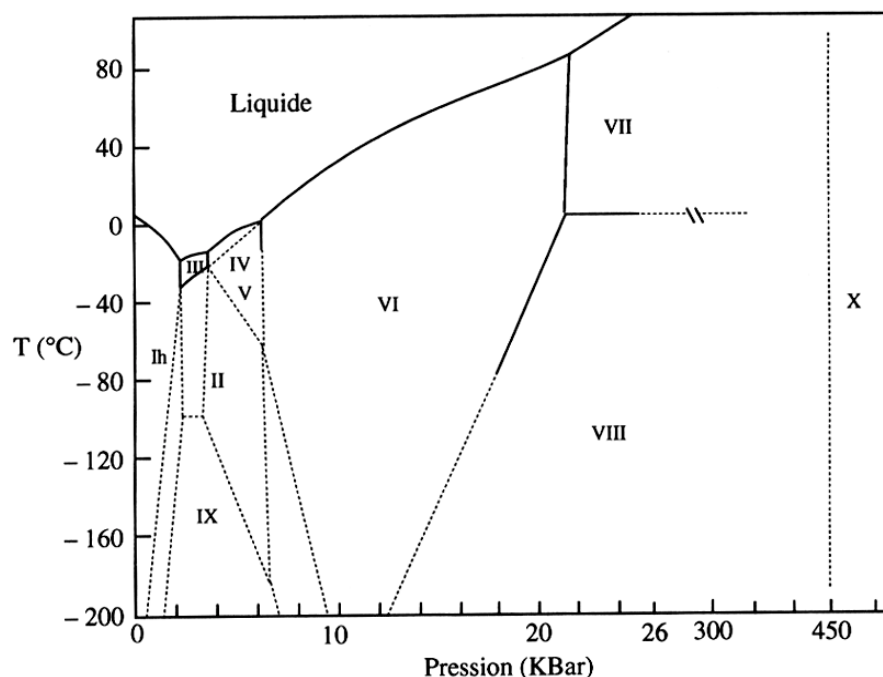


Figure 31 Diagramme de phases de l'eau pure

Conclusion

La mesure de la pression de vapeur saturante de l'eau pure, par méthode statique, impose l'application de deux corrections importantes : La correction de pression aérostatique et la correction de la transpiration thermique, notamment à basse pression.

Correction de la pression aérostatique : Nous proposons de développer un système qui permet de minimiser les variations des gradients de températures verticaux le long de tube de prise de pression, ces gradients pouvant être une source d'erreur systématique.

Correction de la transpiration thermique : nous relevons la rareté des études expérimentales, en particulier pour la vapeur d'eau ou la seule étude est attribuée à Yasumoto [Yas80]. Pour cela nous proposons une étude numérique sur la « DSMC ». Nous avons étudié la transpiration thermique sur la vapeur d'eau dans la configuration de deux réservoirs, reliés par un tube. L'effet de la variation de paramètres géométriques d a été étudié. Nous avons montré qu'il été possible d'atténuer l'effet de la transpiration thermique par l'augmentation de la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement d . Pour des considérations d'encombrement géométrique de la cellule d'équilibre (Une description détaillé est proposée dans le prochaine chapitre), nous avons fixé cette longueur à 0.0046 m. Néanmoins cette étude présente un axe de recherche pour les futurs développements du dispositif de mesure.

La pureté de l'eau, le nettoyage de la cellule d'équilibre et la procédure de remplissage sont des préoccupations de premier ordre afin de minimiser la possible contamination de l'eau avec les différentes sources d'impureté. Nous avons recensé ces sources et proposé des solutions de nettoyage et de remplissage. Un bon couplage thermique conduit à l'amélioration de la qualité de mesure de la température. Enfin des précautions doivent être prise à très basses pressions afin d'éviter la métastabilité de la glace.

V. Développement du dispositif de mesure

Mesures préliminaires

Introduction

Cette étude rentre dans le cadre d'une collaboration entre le LNE-CETIAT, le LNE-CNAM et le LSA (Laboratoire des Sciences Analytiques) qui dispose d'un appareil pour mesurer des pressions de vapeur.

L'objectif de ce travail consiste en l'acquisition d'un savoir faire expérimental sur ce type de système. La démarche comprend :

- Réalisation des mesures préliminaires de pression de vapeur saturante de l'eau sur la plage de température allant de -25 °C à 100 °C et de pression entre 70 Pa et 10^5 Pa ,
- Réalisation d'un budget d'incertitude provisoire,
- Appréhension du phénomène de transpiration thermique ainsi que l'influence des impuretés et des gaz dissous dans le dispositif,
- Développement d'un système d'acquisition automatique élaboré au moyen de Labview®.

Mesures

L'appareil utilisé dans ce travail est basé sur un principe de mesure statique. Comme l'illustre la figure 32 et dans [Mok95], il est constitué d'un capteur de pression différentiel 10 Torr avec une thermalisation externe, connecté du côté mesure à la cellule d'équilibre plongée dans un bain thermostaté, et du côté référence raccordé soit à une pompe à vide soit à un second manomètre 1000 Torr.

La mesure de la pression de saturation revient à connecter la pression de vapeur à la partie de mesure du capteur de pression différentielle MKS 616 A suivant le protocole :

- Pour une pression comprise entre 10 Pa à 1300 Pa, le capteur est utilisé seul, le côté référence du capteur est soumis à un vide de l'ordre de 0,0001 Pa,
- Pour des mesures de pression supérieure à 1300 Pa, une contre pression est appliquée, l'air est introduit dans la partie référence du capteur MKS 616A. Dans ce cas, la pression d'air est mesurée par un deuxième capteur de pression de type Rosemount 1151 DP5 E22.

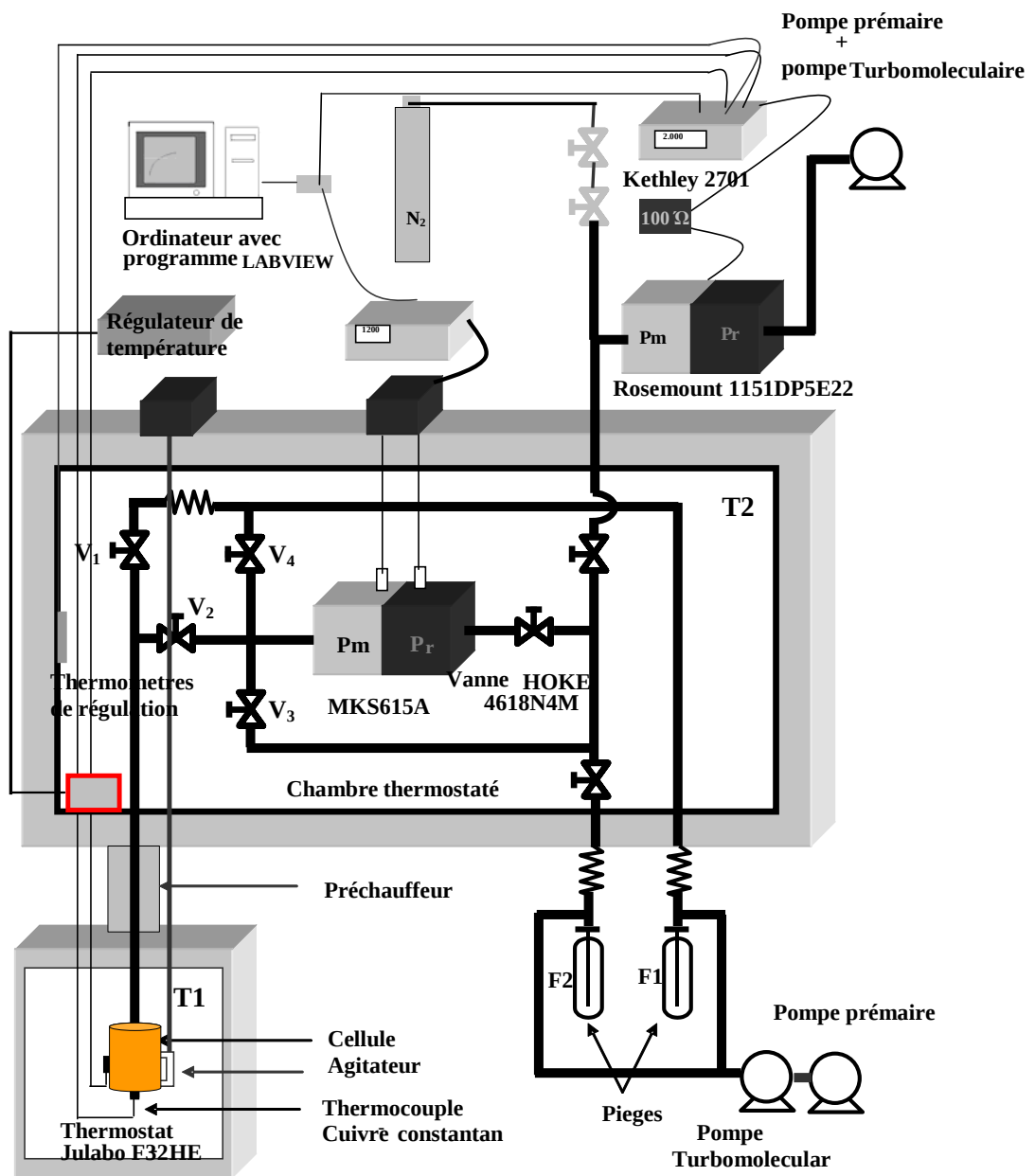


Figure 32 Schéma de l'appareil expérimental du LSA

Selon le domaine étudié, la pression de saturation p_{sat} est calculée à partir des équations suivantes:

Dans la gamme de pression entre 10 Pa et 1300 Pa:

$$p_{sat} = p_{MKS} - p_{MKS}^0 - p_{ref} \quad \text{Équation 94}$$

Pour les pressions supérieures à 1300 Pa

$$p_{sat} = p_{MKS} + p_{ROS} - p_{MKS}^0 - p_{ROS}^0 \quad \text{Équation 95}$$

Avec p_{sat} la pression de saturation, p_{MKS} et p_{ROS} sont les pressions mesurées respectivement par le capteur MKS et par le capteur Rosemount, p_{MKS}^0 et p_{ROS}^0 sont les valeurs zéro des jauges et p_{ref} est la pression de référence de la jauge de MKS, égale à 0,0001 Pa.

Le manomètre différentiel MKS a été étalonné pour trois niveaux de température: 318,15 K, 383,15 K et 473,15 K. Les capteurs de pression ont été étalonnés au laboratoire de manométrie du CETIAT.

Les mesures de température ont été réalisées au moyen d'un couple thermoélectrique cuivre-constantan type « T », maintenu dans un doigt de gant au milieu de la cellule, et d'un multimètre Keithley. Toute la chaîne de température est étalonnée par comparaison à un thermomètre à résistance de platine étalon TRPE 25 Ω au laboratoire de thermométrie du CETIAT.

Dans ce travail préliminaire, nous avons proposé un premier budget d'incertitude dont les principales composantes sont :

- la contribution d'étalonnage des capteurs de pression et du thermomètre,
- la stabilité thermique de mesure de la température,
- la stabilité de la mesure de pression,
- l'incertitude de la correction hydrostatique,
- la contribution de l'incertitude de la correction de la transpiration thermique.

Ces éléments sont présentés dans le tableau 8:

Composante	Incertitude
Etalonnage de Thermocouple	75 mK
Etalonnage du MKS 615 A	1,57 Pa (à 1333 Pa)
Etalonnage du Rosemount	10,16 Pa (10^5 Pa)
Stabilité thermique	10 mK
Transpiration thermique	En Fonction de (P, T, Kn)= 0,025 Pa
Pression aérostatique	0,05 Pa

Tableau 8 Bilan d'incertitude préliminaire

Pour les besoins de ces mesures, un système d'acquisition automatique de données a été développé avec le logiciel Labview®. Grâce à ce programme, la température, la pression d'équilibre et la température ambiante sont enregistrées automatiquement.

Des précautions particulières sont prises afin d'éviter les sources d'erreurs systématiques telles que :

- Les impuretés dans l'eau (en particulier lors de remplissage de l'eau),
- La présence des gaz dissous,
- La désorption de la surface interne de l'appareil.

L'échantillon d'eau utilisé pour cette mesure est obtenu à partir d'un système Millipore et analysé avec un appareil d'électrophorèse capillaire, avant les mesures et également après la campagne de mesure. Afin d'éviter la présence des gaz dissous, les échantillons ont été soigneusement dégazés avant introduction dans la cellule d'équilibre. Ce système de remplissage est adapté au système de mesure et permet le remplissage de la cellule d'équilibre sous vide.

Afin de détecter la présence de fuites, des contrôles des différents compartiments de l'appareil sont réalisés systématiquement en amont des campagnes de mesures. Afin de provoquer la désorption des molécules physiorbées sur les surfaces internes nous procédons par « la thermo-désorption ». L'ensemble du circuit de mesure et la cellule vide sont chauffés respectivement par un système de thermalisation à haute température jusqu'à 200 °C et un cordon chauffant, l'ensemble est tiré au vide poussé d'environ 10^{-4} Pa.

Après le remplissage, la cellule est immergée dans un bain thermostaté. Une fois l'équilibre thermique atteint, la vanne V_2 est ouverte et le manomètre est relié à la cellule. À la fin de la mesure, la vapeur est évacuée par la vanne V_4 . Avant une nouvelle mesure, la vanne V_3 est ouverte pour soumettre les deux branches du capteur de pression MKS à la même pression. Cette procédure permet de vérifier la dérive du zéro du capteur de pression.

Corrections

Lors de ces mesures les corrections mentionnées dans le chapitre précédent sont prises en compte. La première correction est la transpiration thermique. Dans cette étude, la température T_1 est la température de la vapeur d'eau dans la cellule, elle varie entre 373,15 K à 253,15 K et la température T_2 est celle de thermalisation du capteur de pression, successivement à 318,15 K, 383,15 K et 473,15 K.

Les écarts relatifs de la correction appliquée aux mesures sont représentés dans la figure 33. Cette correction est fonction de la température de thermalisation du capteur de pression. Elle atteint son maximum à la température d'équilibre de 253 K, avec respectivement 15,9 %, 10 %, et 5,8 %.

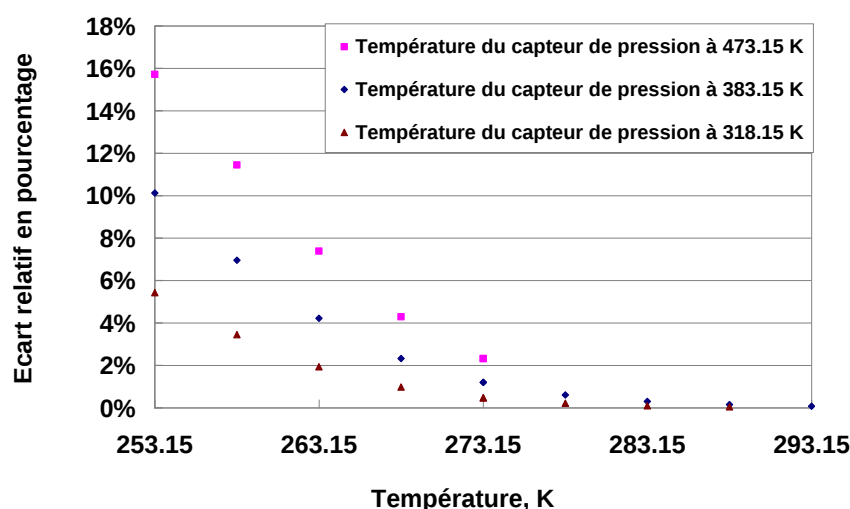


Figure 33 Correction de la transpiration thermique

La deuxième correction est la correction de la pression aérostatique. Elle résulte d'une différence de hauteur, Δz entre l'interface vapeur-phase condensée et le plan de référence du

capteur de pression. Dans cet appareil, la hauteur entre le capteur de pression MKS 615 A et la cellule est de $\Delta z_1 = 0,5$ m.

La hauteur entre le capteur Rosemount et le capteur MKS est de $\Delta z_2 = 0,95$ m. Les valeurs de ces corrections sont données dans le tableau 9.

Température thermalisation du capteur de pression MKS	Correction de la pression aérostatique	Correction de la pression aérostatique
	0 Pa à 1333,3 Pa	1333,3 Pa à 1333,3 P. 10^2 Pa
[K]	[Pa]	[Pa]
383,73	2,808	2,808 + 10,856
473,15	2,254	2,254 + 10,856
318,15	0,321	0,321 + 10,856

Tableau 9 Correction de la pression aérostatique

La masse volumique de la vapeur d'eau est calculée aux températures de thermalisation des capteurs (383,73 K, 473,15 K, 318,15 K), à partir de l'équation IAPWS 95 [Wag02]. La conception du dispositif pose un problème pour la correction de la pression aérostatique, à cause des gradients thermiques verticaux. En effet le changement de la température entre la cellule et le circuit thermalisé se fait au niveau d'un tube métallique vertical (voir le schéma fig.32).

Résultats

Les résultats expérimentaux sont présentés en annexe 7. Chaque point représente la valeur moyenne au cours d'un intervalle de temps d'au moins 20 minutes (voir les figures 34 et 35). L'écart type expérimental et les valeurs maximales et minimales sont également reportés dans le tableau bilan des mesures.

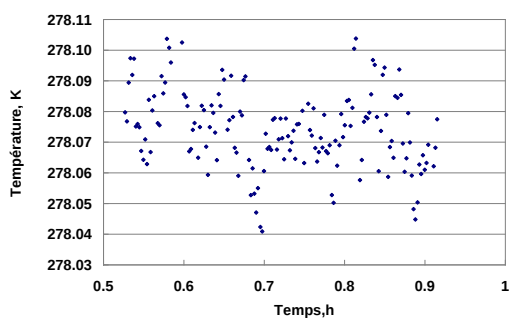


Figure 34 Température d'équilibre

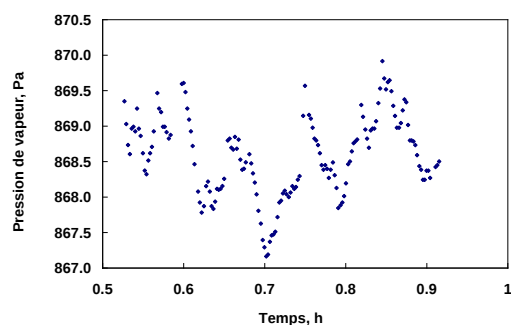


Figure 35 Pression d'équilibre

Conclusion

Grâce à la collaboration avec le laboratoire LSA - Lyon, nos premières mesures sur la pression de vapeur saturante l'eau ont été effectuées en utilisant une méthode statique.

Ce travail a permis d'appréhender les phénomènes de transpiration thermique et la correction hydrostatique et voir leur impact sur les résultats expérimentaux, en particulier à basse pression. Ces deux phénomènes présentent deux axes d'amélioration qui doivent être pris en compte dans la conception d'un nouveau dispositif. Nous avons abordé aussi le remplissage de la cellule d'équilibre et les techniques utilisées pour minimiser les impuretés et des gaz dissous.

La thermo-désorption des surfaces internes au dispositif est réalisée par un système de thermalisation de circuit de mesure et des capteurs de pression. Cependant l'utilisation d'un chauffage électrique engendre des fluctuations importantes sur la température de thermalisation ce qui altère la mesure de pression. Rappelons aussi la dépendance de la correction de la transpiration avec la température de thermalisation, une meilleure thermalisation des capteurs de pression est donc nécessaire pour améliorer la mesure de pression.

Les résultats préliminaires montrent des fluctuations sur la mesure de la température, en lien principalement avec l'instabilité du bain thermostaté. La mesure de température dans la cellule d'équilibre a été effectuée par un thermocouple type « T », ce dernier engendre des incertitudes sur la température relativement grande. Une meilleure maîtrise des

caractéristiques thermiques de la cellule, un bain thermostaté ayant une bonne homogénéité et un thermomètre d'une haute qualité métrologique, sont les clefs d'une meilleure maîtrise de la mesure de la température d'équilibre.

Une comparaison avec les mesures expérimentales et les équations théoriques antérieures sera présentée dans le dernier chapitre. L'ensemble de ces résultats est accessible à la référence [Mok10].

Description du nouveau dispositif expérimental

Suite à l'étude bibliographique et l'étude prospective de l'état de l'art sur la mesure de la pression de vapeur saturante, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental basé sur la méthode statique. Ce dispositif permet de faire des mesures de pression de vapeur saturante des corps purs tel que l'eau. La plage de température couverte par ce nouveau dispositif s'étend de 193,15 K à 373,15 K soit une plage de pression variant de 10^{-2} Pa à 10^5 Pa pour la vapeur de l'eau pure [Mok12].

Comme nous l'avons vu, le choix des capteurs de pression porte sur des manomètres capacitifs dont la thermalisation est externe, il s'agit de MKS 615A 1 Torr, 100 torr et 1000 Torr. L'utilisation de ce type de capteur permet de couvrir toute la plage de mesure de la pression, soit de 10^{-2} Pa jusqu'à 10^5 Pa. Les signaux de ces capteurs sont conditionnés par un contrôleur avec des gains de $\times 1$, $\times 10$ et $\times 100$, correspondant à une pleine échelle de (1000, 100, 10) Torr, (100, 10, 1) Torr et (1, 0.1, 0.01) Torr, pour respectivement, 1000 Torr, 100 Torr et 1 Torr. Pour la mesure actuelle, nous n'utilisons que les échelles 1×10 . Les gammes des trois capteurs de pression se chevauchent, ce qui nous permet de comparer les mesures entre les différents capteurs

La mesure de la température d'équilibre est faite par des thermomètres à résistance de platine capsules type Goodrich, dont la plage d'utilisation est de 13 K à 773 K. Ces capteurs sont raccordés à la référence nationale en thermométrie au LNE-Cnam. Ce type de thermomètre présente l'avantage de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur et sur le plan de l'encombrement géométrique leur dimension les rend plus aisés à positionner dans la cellule expérimentale. C'est pourquoi nous avons opté pour ce type de capteur.

Le dispositif expérimental (figure 36 et 37) est composé d'une cellule d'équilibre placée dans un calorimètre quasi-adiabatique (C), cette configuration permet de minimiser le couplage thermique entre la cellule de mesure et les flux thermiques parasites externes [Her94]. Cette cellule est placée dans un système à débordement (B) adapté à un bain thermostaté de type Fluke 7381 (A). L'utilisation de ce système permet de réduire les gradients de températures

verticaux le long du tube de prise de pression (L) pour une meilleure estimation du terme de correction lié à la pression aérostatique.

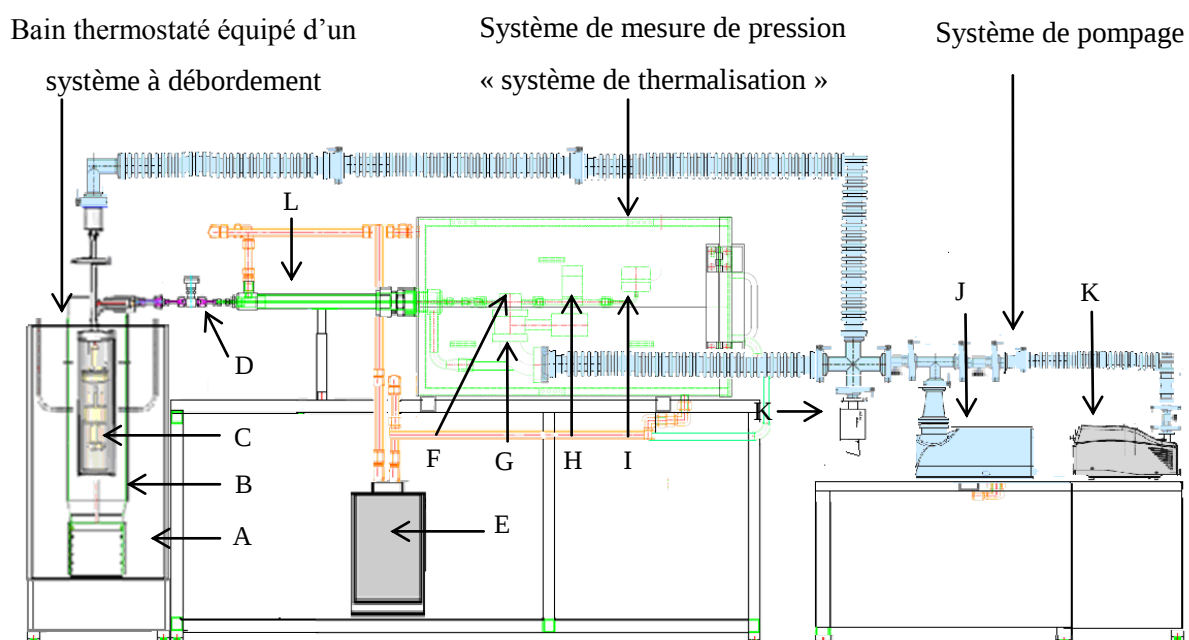


Figure 36 Montage expérimental

A, bain thermostaté Fluke7381 ; B, système à débordement ; C, Calorimètre quasi-adiabatique ; D, Vanne de mesure ; E, bain de circulation lauda 18c ; F, chambre d'équilibre ; G, vannes tiroir ; H, vannes d'isolement ; I, capteurs de pression capacitif MKS 1 Torr, 100 torr et 1000 Torr ; J, Jauge combinée cathode chaude crystal type AHC2010 ; Groupe de pompage ; K, pompe primaire



Figure 37 Photo du dispositif expérimental

La cellule est connectée à une chambre d'équilibre (F) (voir annexe 8) , elle-même connectée aux trois capteurs de pression (I) Chaque capteur est isolé par une vanne à membrane de type HOKE (H) et l'ensemble est placé dans un système de thermalisation. Un contrôle de la température de thermalisation des capteurs de pression permet d'assurer la stabilité des mesures et de réduire le risque de condensation. Il permet également d'atténuer le phénomène de transpiration thermique en permettant d'abaisser la différence de température entre la cellule d'équilibre et la température du capteur de pression. Afin d'éviter la présence de gaz résiduels, un système de pompage est incorporé pour réaliser un tirage au vide poussé jusqu'à 10^{-5} Pa avant les campagnes de mesures.

Système de thermalisation

Les figures ci-dessous présentent le système de thermalisation. Ce système assure la thermalisation des éléments constituant la chaîne de mesure de pression. Ces éléments sont :

- trois capteurs de pression de type MKS 615A (noté E dans la figure 40) ;
- quatre vannes (noté F dans la figure 40) ;
- une chambre d'équilibre, (noté G dans la figure 40 où sont connectés les capteurs de pression et la ligne de prise de pression (noté C dans la figure 40) liant les capteurs à la cellule expérimentale.

Le système est composé d'une double enveloppe en inox 316 L (noté D dans la figure 40) à l'intérieure de laquelle un fluide caloporteur circule. La plage de température, sur laquelle ce système fonctionne, est comprise entre $+30^{\circ}\text{C}$ et $+180^{\circ}\text{C}$. La circulation du fluide caloporteur est assurée par un bain thermostaté de type LAUDA P18 équipé d'un système de circulation externe.

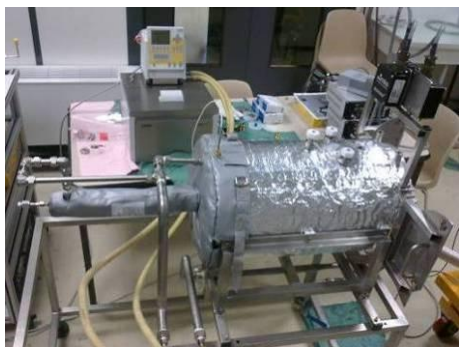


Figure 38 Photo de côté de l'ensemble du dispositif



Figure 39 Photo de l'intérieur du système de thermalisation

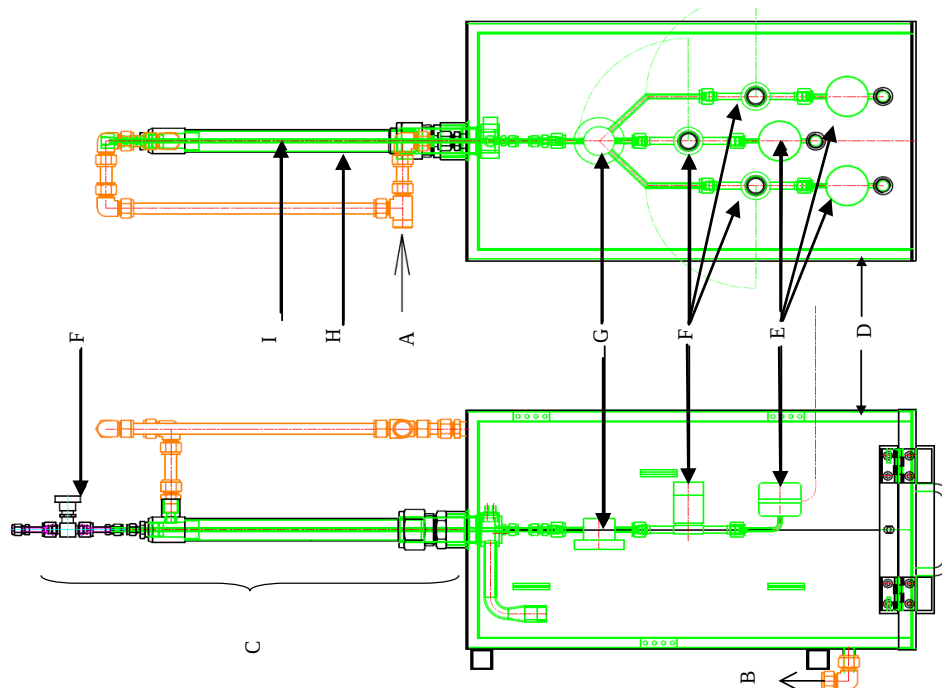


Figure 40 Système de thermalisation

(A) Entrée du fluide caloporteur (B) Sortie du fluide caloporteur (C) Tube du prise de pression (D) Double enveloppe
(E) Capteurs de Pression MKS615A (F) Vannes d'isolement à membrane HOKE série 4600et (G) Chambre d'équilibre (H)
Tube externe (I)Tube interne

Le système de thermalisation est équipé de quatre Pt100 placées à proximité des capteurs de pression et de la chambre d'équilibre.

La figure (41) montre des mesures de température avec les sondes Pt100 à 303.15 °C en fonction du temps. L'homogénéité et la stabilité obtenues avec ces sondes de température sont inférieures à 0.1 °C.

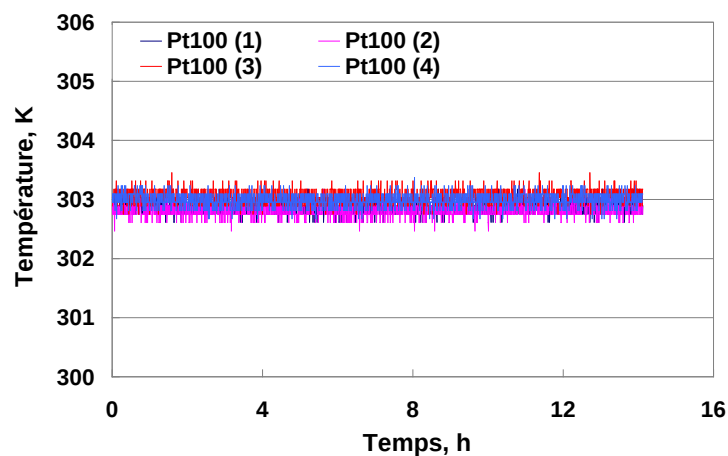


Figure 41 Mesure de la température avec les sondes Pt100 dans le système de thermalisation en fonction du temps

La mesure de la pression avec les capteurs capacitif est sensible à la température de thermalisation (voir chapitre 1) dans notre cas la sensibilité de zéro et le « SPAN » sont respectivement $0,0053 \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $0,004 \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Le système de thermalisation assure une grande stabilité des capteurs de pression lors des mesures de pression de vapeur saturante [Mii97].

L'utilisation de ce système permet de minimiser le risque de condensation qui cause une surestimation de la pression de vapeur et endommage les capteurs de pression (chapitre 3). L'autre avantage de ce système est la minimisation de la correction de l'effet de la transpiration thermique, lié à la réduction de la différence de température entre le calorimètre et les capteurs de pression.

Système de pompage

Associé au dispositif expérimental décrit précédemment, un système de pompage permet de mettre en œuvre des séquences de « nettoyage » en retirant l'air initialement présent dans les lignes de prise de pression. Ce système permet également la vérification de la dérive des capteurs de pression en vérifiant le « zéro » des capteurs. Il permettra également de tirer au vide l'enveloppe externe en inox pour assurer le découplage thermique de la cellule.

Le système de pompage (voir annexe 9) est composé des éléments suivant :

- Une pompe primaire standard ACP15, « Roots pump », pour le nettoyage des circuits en présence de la vapeur d'eau,
- Un groupe de pompage D1025, composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire qui permet d'atteindre une pression limite de l'ordre de 10^{-6} Pa ,
- Une jauge combinée, cathode chaude et cristal AHC 2010, permet de mesurer le niveau de vide dans le système,
- Des vannes ultra vide (équerres et tiroir), des flexibles en inox des adaptations et des brides.

Cellule d'équilibre (Calorimètre quasi-adiabatique)

La cellule permet la réalisation de l'équilibre thermodynamique entre une phase condensée liquide ou solide et la phase vapeur du corps pur mesuré. Cette cellule permet de mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau pure dans une configuration d'équilibre thermique quasi-adiabatique [Her94]. La méthode consiste à compenser les fuites thermiques de la cellule vers le milieu extérieur par un apport de chaleur contrôlé.

La géométrie et les propriétés thermiques du calorimètre doivent être bien caractérisées pour faciliter les corrections de la pression aérostatique et de la transpiration thermique. Une mesure précise de la température est très importante pour une détermination fiable de la pression de vapeur saturante. C'est pourquoi, nous avons apporté une grande attention à l'amélioration de la mesure de température.

Nous avons choisi le cuivre comme matériau pour la fabrication de la cellule, en raison de sa conductivité thermique élevée assurant un bon contact thermique entre les thermomètres et les doigts de gant. Ce dernier est amélioré avec un ajout d'une fine couche de graisse thermique cryogénique UNIFLOR 8955 mélangé avec de la poudre d'argent.

La conception prend en compte les aspects technologiques tels que l'étanchéité, la sélection des composants, des matériaux et les besoins thermiques. Par exemple, les gradients de température axiaux et radiaux doivent être minimisés, ainsi que le couplage thermique entre la cellule et l'extérieur, afin de réduire les flux de chaleur parasites. En outre, pour assurer des mesures de température fiables, le thermomètre doit être monté le plus près possible de l'échantillon.

Une vue en coupe du calorimètre est présentée dans la Figure 42. Tous les composants de la cellule qui sont en contact avec de l'eau liquide sont réalisés en cuivre, pour minimiser les effets de désorption aux parois. Pour le reste, l'acier inoxydable 316 L est utilisé ainsi que l'inconel et le monel.

A partir de la figure 42 et en partant de l'intérieur vers l'extérieur, la cellule d'équilibre est composée des parties décrites dans les paragraphes ci-après :

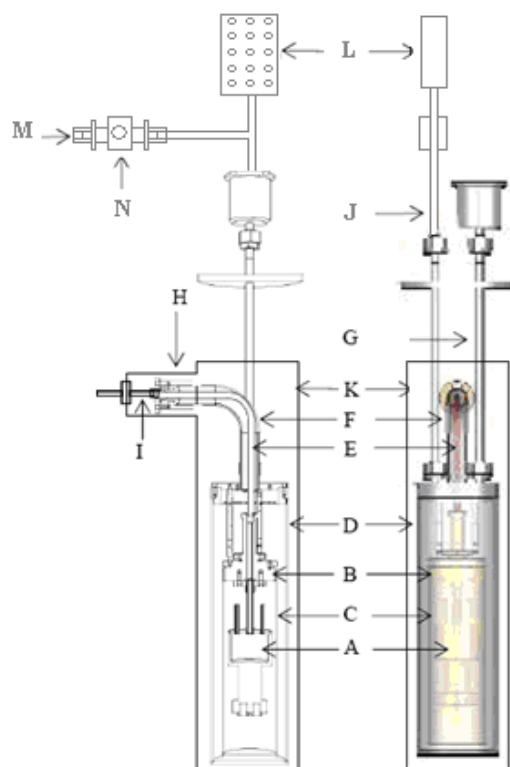


Figure 42 Vue de coupe du calorimètre et ses connexions

(A) Cellule en cuivre (B) Bloc de chauffage (C) Ecran thermique (D) Enveloppe externe (E) Tube de prise de pression (F) Tube externe (G) Tube de tirage au vide (H) Berceau de thermalisation (I) Partie exposée de tube de prise de pression (J) Tube de passage des fils électriques (K) Système à débordement (L) Boîte des connexions électriques (M) Entrée d'hélium sec (N) Vanne équerre HV DN25 ISO-KFM

La partie (A) est une cellule en cuivre qui contient l'eau pure

Comme le montre la figure 43 et dans la figure 44, cette partie correspond à la partie interne du calorimètre. Elle est entièrement en cuivre et est composée de deux parties, une partie haute qui accueille l'eau pure et une partie basse avec trois doigts de gant adaptés pour recevoir les thermomètres Pt25 CSPRTs.



Figure 43 Photo de la cellule

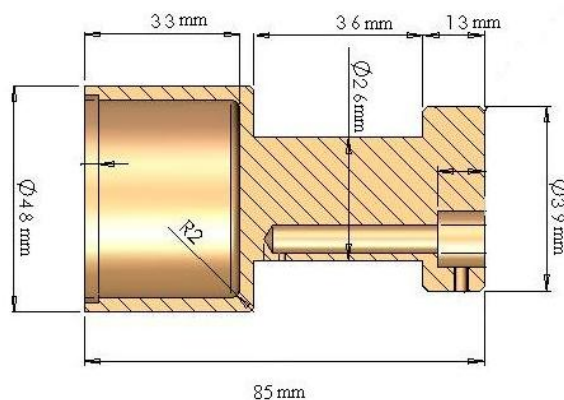


Figure 44 Coupe transversale de la cellule

La partie haute de la cellule est fermée par un couvercle sur lequel quatre queusots sont placés sur le couvercle de la cellule en cuivre (figure 45), initialement des tubes en cuivre permettant la circulation de l'eau afin de passiver l'intérieur de la cellule lors du remplissage, ces tubes sont ensuite fermés par pincement à la fin du remplissage.

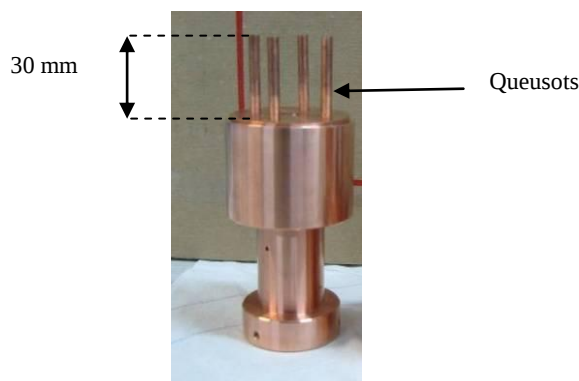


Figure 45 Queusots sur la cellule en cuivre

Comme le montre les figure 46-A 46-B et 46-C, les thermomètres sont maintenus dans les doigts de gant au moyen de rondelles PTFE. Ces rondelles sont percées au centre à un diamètre ajusté à la taille des thermomètres, ils sont fixés sur la cellule avec des visses latérales, ce qui permet de serrer le thermomètre.



Figure 46-A Rondelles en PTFE



**Figure 46-B Rondelles en PTFE montée sur l cellule H₂O
« Vu de côté »**

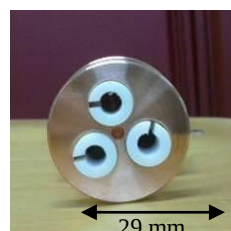


Figure 46-C Rondelles en PTFE montée sur l cellule H₂O « Vu du dessous »

La partie B est le bloc de chauffage

Fabriqué en cuivre – béryllium, il permet le chauffage et la régulation en température de la cellule et de la ligne de pression (figure 47). Il est recouvert d'un film souple résistif de type MINCO et de sondes à résistance platine (Pt100) type couche-mince. Ces éléments permettent

d'asservir la température de la cellule et du tube de prise de pression (noté E dans la figure 42) et de l'écran thermique. Ce bloc est également utilisé pour l'ancrage thermique des fils des thermomètres.

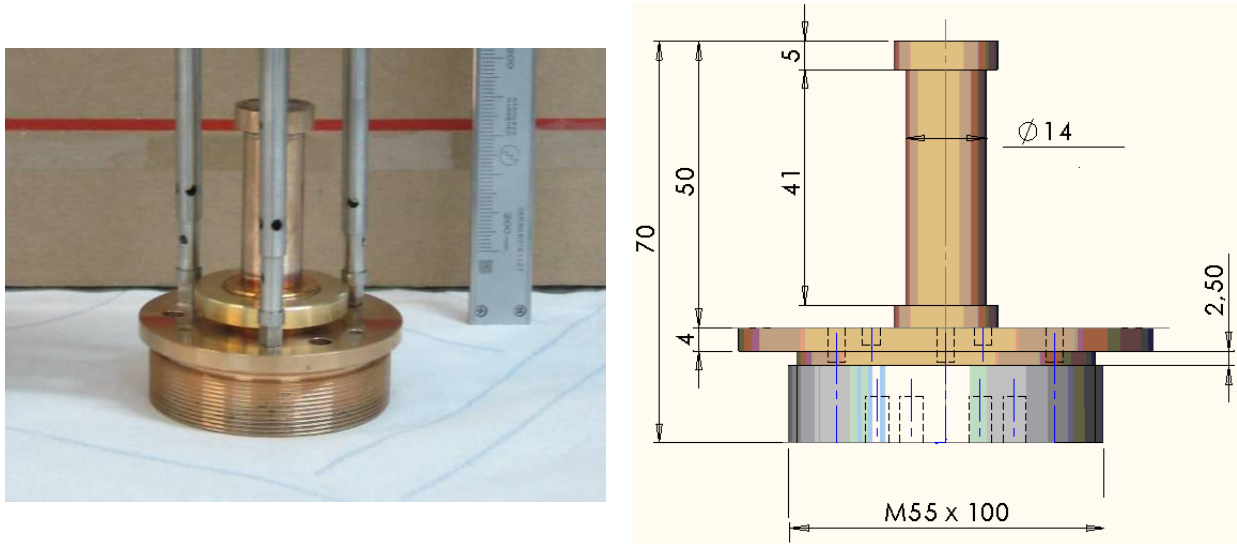


Figure 47 Bloc de chauffage

La partie (C) est un écran thermique

Placé autour la cellule en cuivre, cet écran thermique limite les flux de chaleur parasites (principalement dus au rayonnement thermique) et améliore le contrôle en température de la cellule.

La partie (D) est une l'enveloppe externe

Fabriquée en acier inoxydable 316 L, elle englobe l'ensemble du dispositif. Elle permet l'étanchéité sous vide entraînant le découplage thermique de la cellule du milieu extérieur.

La partie (E) est un tube en cuivre

Utilisé pour la prise de pression, il est entouré par un tube externe en acier inoxydable d'un diamètre de 20 mm (F dans la figure 42). Afin de mesurer les gradients de température le long du tube de pression, nous avons fixé sur ce dernier plusieurs thermomètres couche mince Pt100 et Pt1000.

La partie (G et J) sont deux tubes en acier inoxydable

Le tube noté (noté G dans la figure 42) est utilisé pour le pompage à un vide poussé de l'ordre de 10^{-4} Pa du calorimètre (noté M dans la figure 42). Ceci minimise les échanges thermiques avec le bain du fait de la convection et de conduction dans le gaz présent dans le calorimètre.

Un tube similaire est dédié au passage des fils électriques. Ces fils sont raccordés dans une boîte à connexion (figure 48) et notée L dans la figure 42. L'étanchéité entre le tube et la boîte est assuré avec une couche épaisse de la colle.

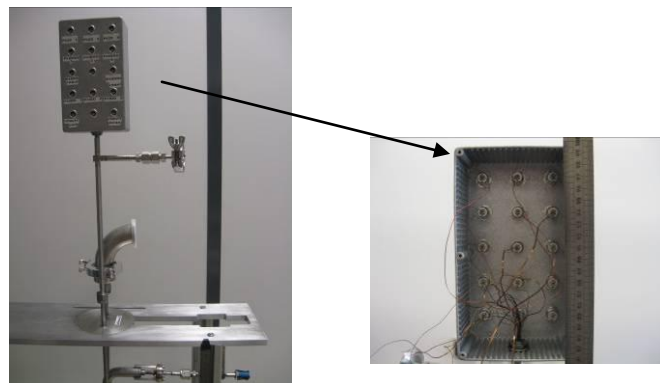


Figure 48 Boîte à connexion électrique

La partie (H) est un berceau de thermalisation

Afin de minimiser le flux de chaleur parasite par conduction thermique le long du tube de prise de pression (noté I dans la figure 42), nous avons thermalisé la partie exposée de ce tube en l'émergeant également dans le fluide du bain thermostaté. Ceci est réalisé en prolongeant le système à débordement avec le berceau de thermalisation.

La partie (K) est un système à débordement

L'ensemble du calorimètre est immergé dans un système à débordement (noté K dans la figure 42). Ce système a été conçu et adapté pour accueillir la cellule d'équilibre. Il permet une thermalisation homogène de la cellule.

Une représentation schématique est donnée en figure 49. Le système à débordement est composé d'un cylindre de diamètre 103 mm, raccordé à un caisson par un convergent. Ceci laisse un espace de 7 mm autour de la cellule pour un bon écoulement du fluide du bain

thermostaté. Un dégagement d'un diamètre nominal de 25 mm est prévu sur la partie haute du cylindre pour permettre le passage du tube de prise de pression.

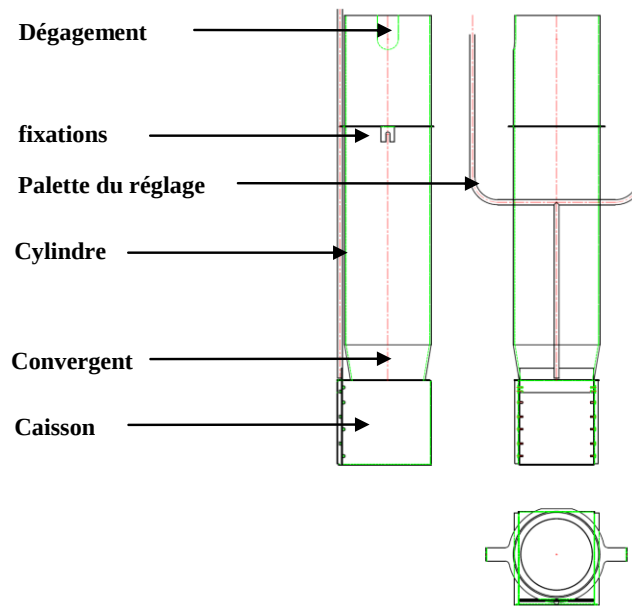


Figure 49 Schéma du système à débordement

Assemblage et instrumentation

L'ensemble queusots et tube de prise de pression sont soudés par bombardement électronique sur le couvercle de la cellule. Ce dernier est lui-même soudé par la même manière sur la cellule H_2O . Le tube de prise de pression est soudé, selon le procédé TIG, sur la partie supérieur du block de chauffage et raccorder à la partie basse de ce block par une bride de serrage avec joint en argent (figure 50), ce qui rend cette partie démontable. Le tube de prise de pression est raccordé sur une vanne d'isolement à membrane de type HOKE série 4600.avec une adaptation Kenol/VCR 1/4" permettant l'isolement du système (figure 51).



Figure 50 Bride de serrage

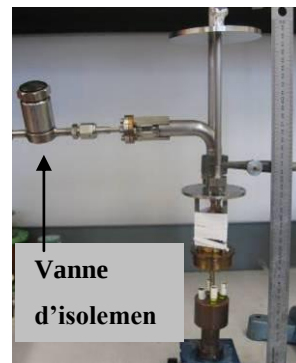


Figure 51 Montage de la vanne d'isolement

Afin de contrôler les gradients de température le long de ce tube, nous l'avons instrumenté avec des sondes Pt100 et Pt1000 (figure 52) de manière à détecter toute inversion de ce gradient risquant d'entraîner de la condensation. Les sondes sont montées en quatre fils de cuivre d'un diamètre de (15/100) mm (figure 53). Ces sondes sont fixées sur le tube au moyen d'un fil en cuivre comme le montre la figure 54.

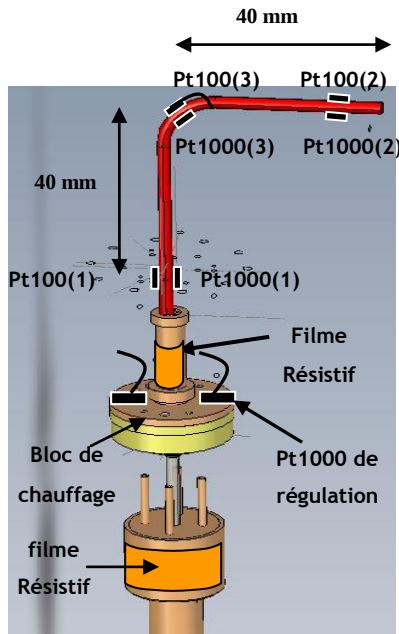


Figure 52 Fixation des sondes sur le tube de prise de pression

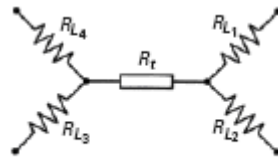


Figure 53 Montage 4 fils

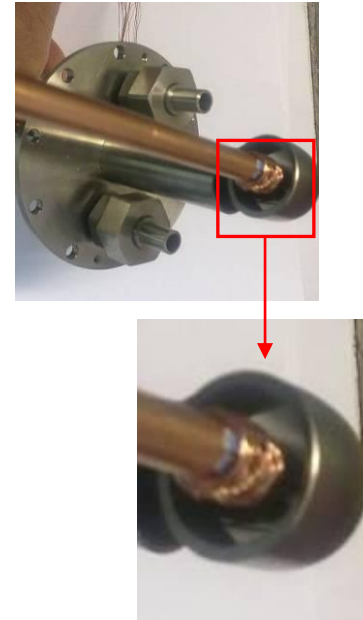


Figure 54 Fixation des sondes sur le tube de prise de pression de pression

L'ensemble des fils de Pt100 et Pt1000 sont enroulés sur le bloc de chauffage (ancrage thermique) avant de les souder sur une borne intermédiaire au niveau de bloc de chauffage (figure 55).

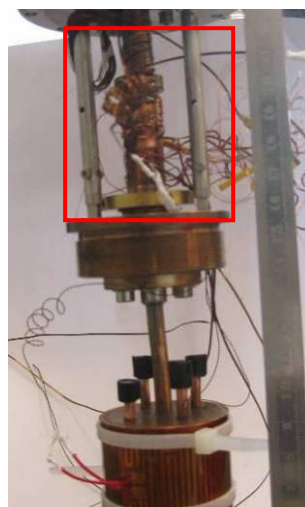


Figure 55 Borne intermédiaire

L'écran thermique est vissé sur le bloc de chauffage ce qui assure une bonne conduction thermique entre ces deux éléments et facilite le démontage du système.

L'ensemble est accroché sur le couvercle de l'enveloppe externe par des entretoises en inox. Ces derniers sont vissés sur le bloc de chauffage et sur le couvercle de l'enveloppe externe par un système de filetage inversé (figure 56).

De sa part l'enveloppe externe est écrasée puis boulonnée sur un couvercle en inox. Afin de faciliter le démontage, des trous de serrage ont été prévus (figure 57).

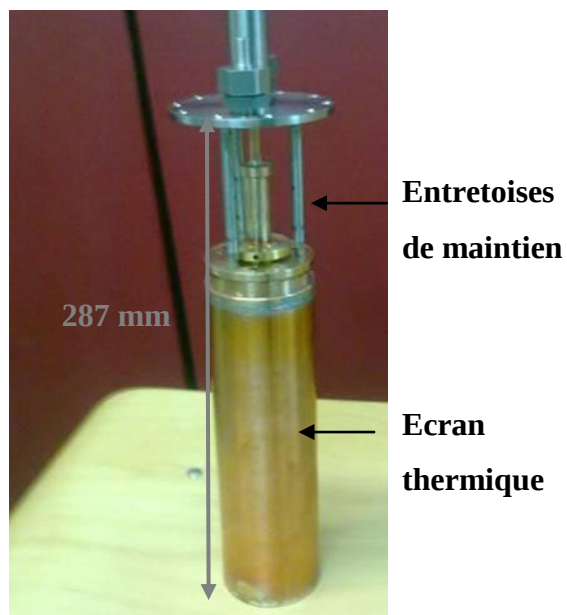


Figure 56 Montage de l'écran thermique

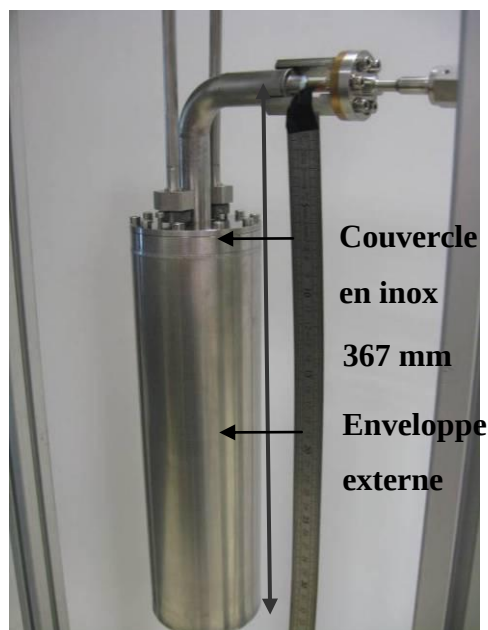


Figure 57 Montage de l'enveloppe externe

Le calorimètre est maintenu sur un support extérieur au niveau de la platine supérieure. L'utilisation de ce support extérieur permet également de découpler le calorimètre des vibrations du bain thermostaté (figure 58).

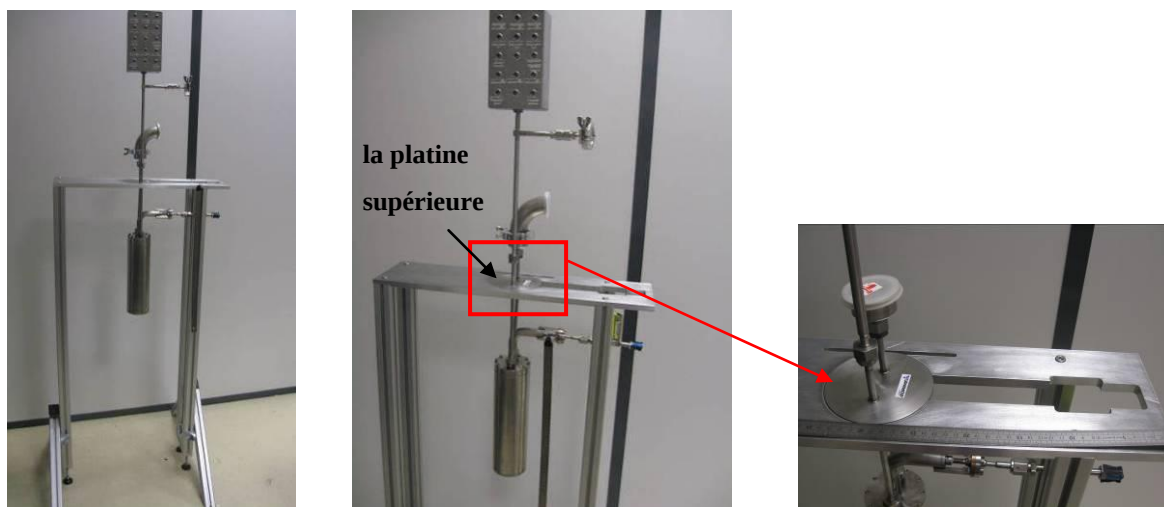


Figure 58 Montage du calorimètre sur le support

Remplissage de la cellule avec de l'eau pure

Le remplissage est effectué au LNE-Cnam. Il est basé sur le même protocole de remplissage que celui des cellules métallique pour le point triple de l'eau (une version de protocole développé et décrite dans [Spa08]). Ce procédé a été adapté à la géométrie spécifique de notre cellule.



Figure 59 Photo du système de remplissage

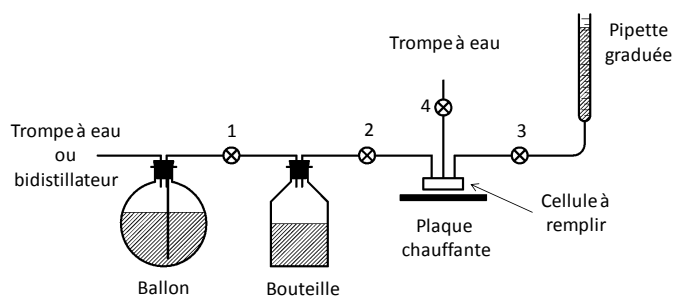


Figure 60 Schéma du système de remplissage

Le procédé utilise de l'eau pure dégazée obtenue avec un transfert continu depuis un bi-distillateur. Après plusieurs étapes de nettoyage avec de l'eau pure, la cellule est remplie par condensation. A la fin de cette procédure, les tubes de remplissage (voir la figure 61) sont fermés par pincement.

Une description des différentes étapes de remplissage est présentée ci-dessous :

1-Lavage et remplissage du ballon et de la bouteille

Cette procédure dure plusieurs jours. Elle permet le lavage et le remplissage du ballon et de la bouteille avec de l'eau en provenance du bi-distillateur. Dans cette étape la cellule n'est pas connectée au système (la vanne n°2 est ouverte).

2-Pré-dégazage

Cette étape permet le dégazage de la bouteille et de la cellule avec de la vapeur d'eau. Dans cette étape les tubes de la cellule (queusot dans la figure 45) sont connectés à la bouteille. En chauffant la bouteille et la cellule, La vapeur passe de la bouteille à travers la cellule et doit être aspirée par la trompe à eau.

3-Nettoyage de la cellule avec de l'eau liquide dégazée

Cette étape permet le nettoyage de la cellule avec de l'eau liquide dégazée. On isole la trompe à eau puis on plonge la cellule dans un b cher rempli de glace pour condenser la vapeur d'eau. Quand la cellule est totalement remplie, on ferme la vanne n 2 et on arrête le chauffage de la bouteille.

4-Lavage de la cellule

Cette étape permet le nettoyage de la cellule avec de la vapeur surchauff e. On d gaze le ballon en ouvrant la trompe à eau (la vanne 1 est toujours ferm e), ensuite on le chauffe jusqu'à ce que la pression de vapeur fasse passer l'eau du ballon vers la bouteille. une fois la bouteille pleine, on arrête le chauffage sur le ballon et on commence à chauffer la bouteille. La cellule est alors tir e au vide puis chauff e pour permettre le passage de la vapeur surchauff e.

5-Remplissage de la cellule :

Une fois que la cellule est suffisamment lav e, on procède comme dans la phase 3 pour remplir la cellule complètement avec de l'eau d gaz e. Une fois la cellule complètement remplie, une partie de l'eau est  vacu e (12 ml) vers une pipette par différence de pression.

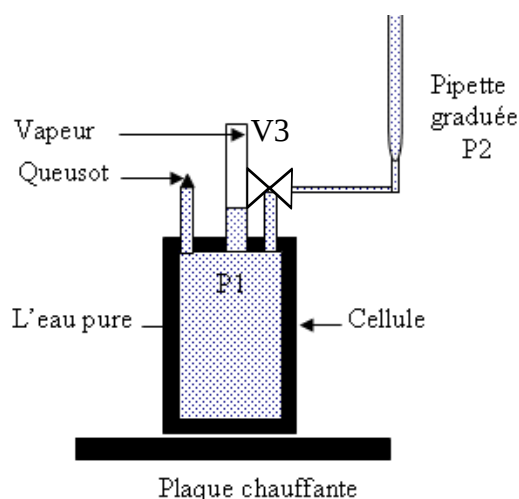


Figure 61 Schéma du remplissage de la cellule

6-Fermeture par pincement (queusotage)

À la fin du remplissage, on ferme les vannes des tubes ayant servis au dégazage et celui connecté sur la pipette et on procède au queusotage (Figure 62, 63 et 64). Cette procédure assure la bonne étanchéité de la cellule. Les queusots sont protégés avec de la résine époxy (Figure 65).



Figure 62 Photo du queusotage



Figure 63 Photo du queusot



Figure 64 Photo de la cellule queusotée



Figure 65 Protection des queusots

Procédure de mesure de la température et de la pression d'équilibre

Nous avons réalisé des mesures de température et de pression d'équilibre dans deux configurations :

1. La première consiste à utiliser le calorimètre comme une cellule simple. En laissant dans le calorimètre un gaz d'échange (l'hélium), entraînant un couplage thermique fort avec le bain thermostaté.
2. La deuxième configuration consiste à utiliser le calorimètre en configuration quasi-adiabatique, c'est à dire sans gaz d'échange.

Nous utilisons la même procédure de mesure de la pression d'équilibre dans les deux configurations.

Procédure de mesure de la température

La mesure de la température d'équilibre est réalisée avec une sonde de température étalonnée au LNE-Cnam avec des incertitudes inférieures au mK. La procédure de mesure est la suivante:

Dans la première configuration, le calorimètre est rempli avec de l'hélium sec qui assure un lien thermique entre le bain thermostatique et le système. La consigne du bain thermostaté est ajustée au niveau de température désiré. Au bout d'un certain temps, la température se stabilise et l'équilibre dans la cellule est atteint.

Dans la deuxième configuration, dès que le système atteint la température désirée (ajustée par le bain), le calorimètre est tiré à un niveau de vide de l'ordre de 10^{-4} Pa, on obtient ainsi un découplage thermique du calorimètre par rapport au bain thermostaté. Enfin on ajuste la température de la cellule expérimentale en utilisant le système de régulation.

Le système de régulation est composé par les films chauffant reliés à une alimentation en courant continu, un thermomètre en couche mince Pt1000 placé sur le bloc de chauffage (Figure 52) et un logiciel dédié à la régulation de la température du bloc de chauffage en Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID). Le pilotage et l'acquisition des données des

températures et des pressions sont automatisés sous Labview©.. Ce programme permet de surveiller l'équilibre thermique.

La figure 66 montre un exemple de mesure de la résistance avec la sonde de température Pt1000 couche mince dédié à la régulation en fonction du temps: l'écart-type de la résistance est d'environ $0,552 \text{ m}\Omega$ correspondant à $0,15 \text{ mK}$.

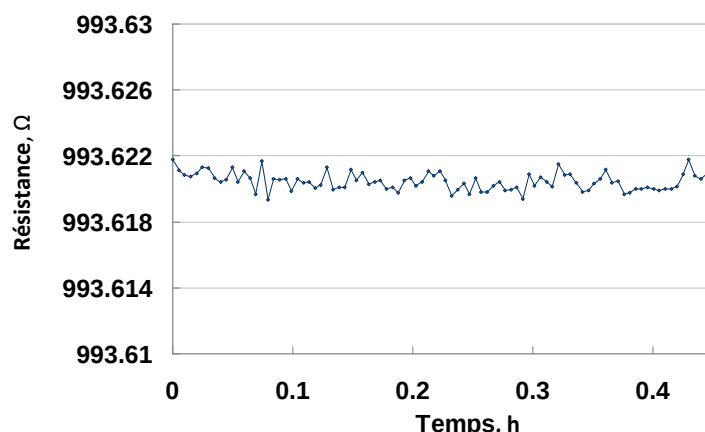


Figure 66 Resistance mesurée avec un thermomètre Pt1000 en fonction du temps

La température d'équilibre correspondante mesurée par le thermomètre (CSPRT) placé dans la cellule sous étude est représentée dans la figure 67. La température moyenne est de $271,630 \text{ K}$, pris sur une période de temps d'environ 20 minutes, l'écart type de cette mesure étant de $0,65 \text{ mK}$.

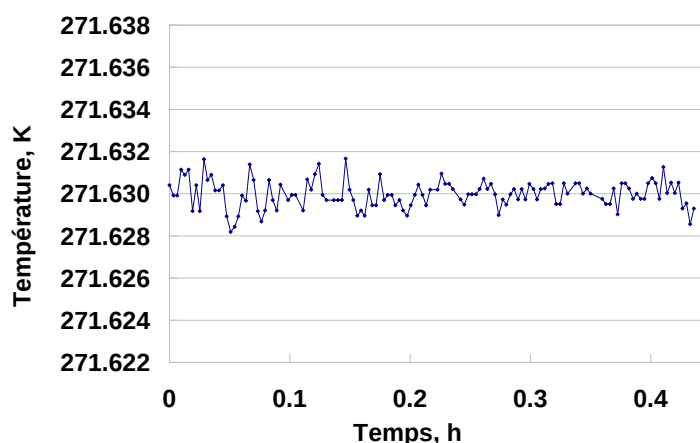


Figure 67 Mesure de la température d'équilibre dans la cellule en fonction du temps.

Procédure de mesure de la pression

Afin de couvrir la gamme de température allant de 193,15 K à 373,15 K, ce qui correspond à une plage de pression allant de 0,1 Pa à 10^5 Pa, nous utilisons trois manomètres capacitifs absolus (type MKS Baratron ® 615A) dont la thermalisation est externe..

Au cours des mesures, le circuit est chauffé par le système de thermalisation à haute température « jusqu'à 180 °C » et tiré au vide poussé (environ 10^{-5} Pa). Cette technique dite de 'la thermo-désorption' a été utilisée dans le dispositif expérimental de « LSA » et consiste à provoquer la désorption des molécules physisorbées sur la surface. La thermalisation est fixée à 30 °C pour les mesures de pression de vapeur inférieure 2340 Pa (*i.e* $T_{\text{sat}} = 20$ °C) Pour les mesures de pression de vapeur saturante au-dessus 2340 Pa, elle est fixée à 110 °C. Pour cette raison, les capteurs 1 Torr et 100 Torr ont été étalonnés à 30 °C, et le MKS 1000 Torr a été étalonné à 110 °C.

À l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée, liquide ou solide, la mesure de pression de vapeur de l'eau pure est faite en connectant la cellule d'équilibre (noté C dans la figure 36) au capteur de pression adapté (noté I dans la figure 36) en ouvrant la vanne de mesure (noté D dans la figure 36) et la vanne d'isolement (noté H dans la figure 36) des capteurs, dont la plage de mesure correspond à la pression d'équilibre. Afin d'homogénéiser et minimiser les fluctuations de pression, une chambre d'équilibre (noté F dans la figure 36) est placée en amont des capteurs de pression. Lors de cette phase, le système de pompage est isolé du système de mesure par la fermeture de la vanne tiroir (noté G dans la figure 36)

Bien que notre appareil ait un bon niveau d'étanchéité, nous avons remarqué une dérive de la pression mesurée à la pression en dessous de 1000 Pa. Comme présenté dans [Fer10] et dans la figure 68, nous supposons que cette dérive est principalement due à des fuites au niveau des raccords et à la désorption de la paroi (malgré les procédures de nettoyage). Afin de compenser cette dérive, une extrapolation de la mesure de la pression instantanée à temps nul a été effectuée pour chaque palier.

De la même manière que Fernicola [Fer10], les résultats de la mesure prennent pour référence le point triple de Guildner (611,657 Pa) [Gui76]. Pour cela, la réalisation d'un point triple

dans la cellule d'équilibre et la mesure de la pression avec le capteur absolu sont effectués, la valeur mesurée est ramenée à la valeur de Guildner [Gui76]. Cette correction est appliquée aux capteurs au capteur 1000 Torr, 100 Torr.

L'application de cette correction au capteur 1 Torr par un étalonnage avec le capteur 100 Torr, de la même manière que Fernicola [Fer10] implique une dégradation importante de l'incertitude de mesure. Pour cette raison nous avons estimé qu'il n'était pas judicieux d'appliquer cette correction au capteur 1 Torr.

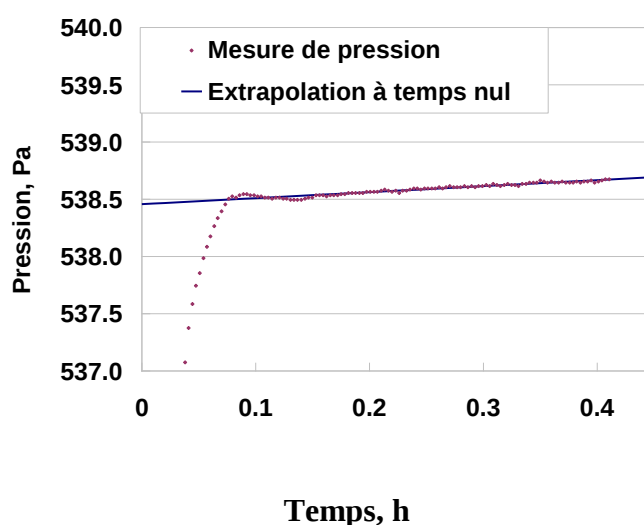


Figure 68 L'estimation de la pression de vapeur saturante, correspondante à la valeur du temps nul

Réalisation du point triple de l'eau dans le calorimètre quasi-adiabatique

La procédure de réalisation du point triple de l'eau est celle utilisée au sein de laboratoire national de thermométrie [Her94]. Cette méthode consiste à isoler thermiquement le calorimètre quasi-adiabatique développé au cours de cette thèse (décrit en détail auparavant), puis de fournir à la substance d'eau contenue dans ce calorimètre des quantités d'énergie connues, par transformation d'énergie électrique en utilisant un film chauffant placé autour de la cellule).

La figure 69, présente l'évolution de la température dans la cellule d'équilibre mesuré par le thermomètre CSPRT, placé dans cette cellule. A l'instant initial $t = 0$, la température d'équilibre est inférieure à la température du point triple de l'eau. Puis, des quantités d'énergie connues et discrètes sont fournies à la cellule. Avant d'atteindre le plateau de transition, ces quantités d'énergies provoquent une élévation de la température. Pendant la transition, une très grande partie de cette énergie est absorbée par la substance d'eau contenue dans la cellule, tandis qu'une fraction de cette énergie provoque une légère surchauffe. Durant la période de chauffage le thermomètre n'est pas en parfait équilibre thermique avec la substance d'eau. Ce n'est qu'après l'arrêt de chauffage et le retour à l'équilibre thermique de l'ensemble qu'on pourra observer le plateau du point triple de l'eau. Un certain nombre de chauffe sont observées avant que le solide ne soit complètement fondu.

Lorsque ce plateau est observé, la pression d'équilibre à la température du point triple de l'eau est mesurée par les capteurs de pression MKS Baratron ® 615 de type 1000 Torr, 100 Torr.. La réalisation du point triple de l'eau permet de suivre la dérive du thermomètre et également de surveiller une éventuelle pollution de l'eau dans la cellule.

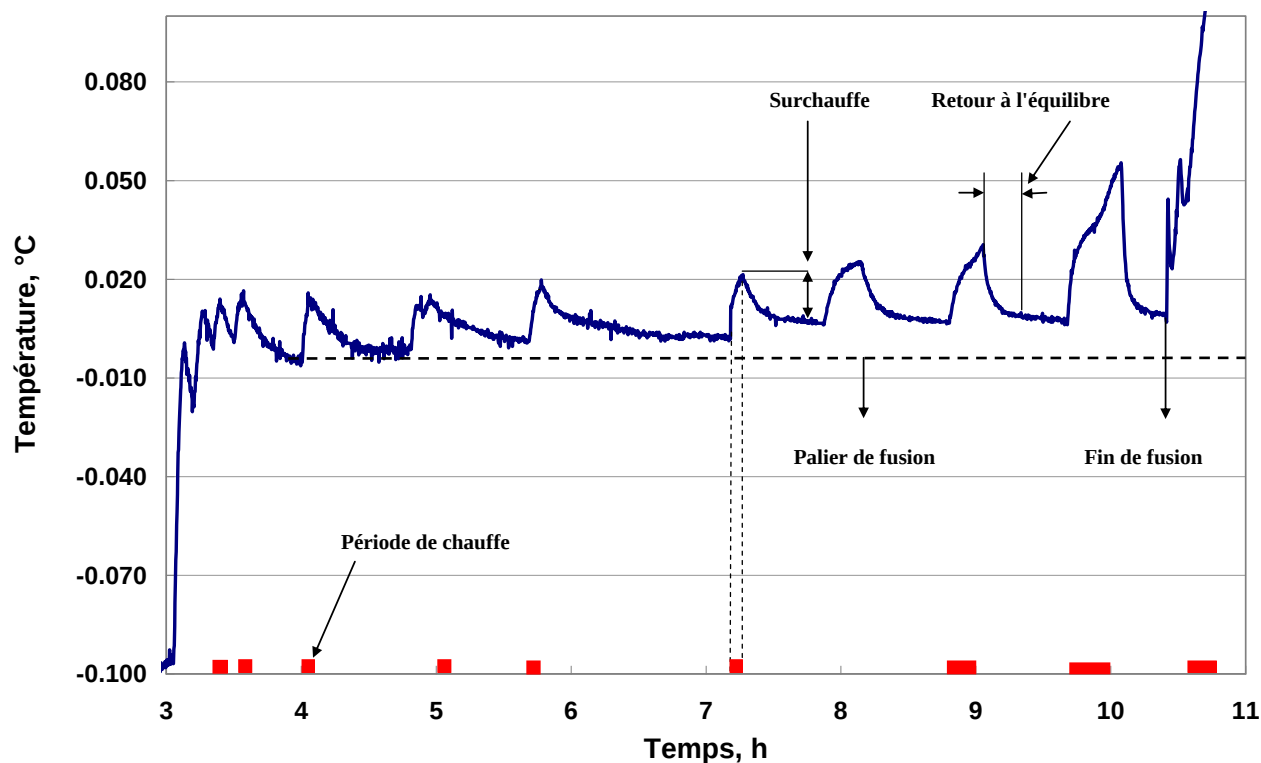


Figure 69 Représentation du plateau de point triple de l'eau

VI. Résultats et incertitudes

Estimation d'incertitudes

Afin de pouvoir calculer l'incertitude composée sur la pression de vapeur saturante de l'eau en phase pure, il est nécessaire d'estimer les incertitudes sur tous les paramètres de la chaîne de mesure en prenant en compte la contribution des capteurs de pression, de température et des effets parasites tels que la transpiration thermique et la pression aérostatique .

L'estimation des incertitudes est réalisée au moyen de la méthode analytique du « GUM » (*Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*), décrite dans la norme NF ENV 13005:1999.

Le résultat de mesure de pression peut être mis sous la forme du modèle suivant :

$$M_p = L + C_{\text{Etalonnage}} + C_{\text{Courbe de lissage}} + C_{\text{Transpiration thermique}} + C_{\text{Pression hydrostatique}} + C_{\text{Température}} \quad \text{Équation 96}$$

avec

M_p : mesure de la pression corrigée.

L : mesure de la pression brut.

alors

$$U_p^2 = U_{\text{Etalonnage}}^2 + U_{\text{Dérive}}^2 + U_{\text{Courbe de lissage}}^2 + U_{\text{Résolution}}^2 + U_{\text{Répétabilité}}^2 + U_{\text{Reproductibilité}}^2 + U_{\text{Dérive du zéro}}^2 + U_{\text{Température}}^2 + U_{\text{Transpiration thermique}}^2 + U_{\text{Pression hydrostatique}}^2 \quad \text{Équation 97}$$

Loi de Propagation des incertitudes

La loi de propagation des incertitudes permet de calculer une approximation de la variance d'une variable aléatoire donnée en fonction de la variance des variables aléatoires dont elle dépend. C'est le fondement du calcul d'incertitude en métrologie.

A partir du modèle de calcul représentant le processus de mesure, dont la forme générale est $y = f(x_i)$, l'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \cdot u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \quad \text{Équation 98}$$

avec

$u(x_i)$, $u(x_j)$ sont les incertitudes-type associées à chacune des variables x_i et x_j

$r(x_i, x_j)$ est le coefficient de corrélation. Dans cette approche on négligera la contribution des corrélations $r = 0$

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$ Coefficient de sensibilité. Associé à chaque variable du modèle, il permet de pondérer

l'influence de chaque incertitude-type en fonction du poids de la variable dans le processus de mesure.

Incertitude de mesure de la température de référence

La température de référence est déterminée à l'aide d'une sonde de référence Pt25 Goudrich model 162 étalonnée aux points fixes. Les mesures électriques sont réalisées au moyen d'un pont comparateur de résistance de type ASL F700 et d'une résistance étalon "Leeds and Northrup", Type 4025 BS n° série 1897887 de 25 ohm.

L'étalonnage d'un thermomètre dans une cellule point fixe présente des incertitudes. L'incertitude sur la valeur de référence est estimée par la dispersion entre les différentes cellules du LNE-Cnam. L'interprétation du palier de changement de phase est également une source d'incertitude et on se place en général dans les limites 20 % - 80 % de la largeur de transition du plateau.

Pour l'étalonnage du thermomètre en rapport de résistances (W), il faut tenir compte de la contribution de l'incertitude au point triple de l'eau, propagée au point fixe considéré. La

propagation de l'incertitude du point triple est proportionnelle à W . L'incertitude absolue ainsi propagée est donc plus faible pour les valeurs de W inférieures à 1.

Les incertitudes-type de réalisation des points fixes de l'argon, du mercure, de l'eau, du gallium sont présentées dans le tableau 10.

Thermomètre Goudrich model 162

<i>Mesures au point triple de l'eau</i>			
$R(0,01\text{ °C})$	25,47083051	Ohm	<i>extrapolé à 0 mA</i>
$u(R(0,01\text{ °C}))$	0,000318333	K	
$\text{rel}_u(R(0,01\text{ °C}))$	1,26967E-06	ppm	
<i>Mesures au point de gallium</i>			
$W(29,7646\text{ °C})$	1,118110813		<i>extrapolé à 0 mA</i>
$u(W(29,7646\text{ °C}))$	0,000388184	K	
$\text{rel}_u(W(29,7646\text{ °C}))$	1,372193904	ppm	
S_w	253,0095062	K	<i>sensibilité</i>
<i>Mesures au point de mercure</i>			
$W(234,3156\text{ K})$	0,844175922		<i>extrapolé à 0 mA</i>
$u(W(234,3156\text{ K}))$	0,00084499	K	
$\text{rel}_u(W(234,3156\text{ K}))$	4,040699411	ppm	
S_w	247,720459	K	<i>sensibilité</i>
<i>Mesures au point d'argon</i>			
$W(83,8058\text{ K})$	0,216016075		<i>extrapolé à 0 mA</i>
$u(W(83,8058\text{ K}))$	0,000183114	K	
$\text{rel}_u(W(83,8058\text{ K}))$	3,68036563	Ppm	
S_w	230,3271328	K	<i>sensibilité</i>

Tableau 10 Résultats de l'étalonnage aux points fixes réalisé au LNE-Cnam

Corrections apportées aux résultats bruts

Il y a lieu d'appliquer deux corrections aux données brutes :

Correction liée à la pression hydrostatique

En raison de la taille de l'élément sensible, il existe un écart entre le milieu de l'élément sensible (dont la température est supposée représenter au mieux la température lue par l'ensemble de l'élément sensible) et l'interface solide-liquide qui définit la température de changement de phase. Il est nécessaire d'effectuer une correction de pression hydrostatique due à la hauteur de la substance dans la cellule d'équilibre, correction qui dépend de la géométrie et de la nature du point fixe considéré. Cette correction est affectée de l'incertitude sur la position du milieu de l'élément sensible du thermomètre par rapport à l'interface.

$$X_{t90lue} = X_{t90\text{ point fixe}} + C$$

ou

$$C = (dx/dt)(-7.10^{-4} \text{ h}) \text{ avec } (dx/dt) = 4.10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Correction de l'auto-échauffement

Ce phénomène est dû au passage du courant dans l'élément sensible du thermomètre. Il dépend de la puissance dissipée et du couplage thermique entre l'élément sensible et le milieu extérieur. Pour définir cette correction on relève une première mesure correspondant au passage d'un courant de 1 mA, puis une seconde mesure est effectuée avec un courant de $1.\sqrt{2}$ mA. La résistance extrapolée au courant nul est donnée par l'équation suivante :

$$R_{0\text{ mA}} = R_{1\text{ mA}} - (R_{1.\sqrt{2}\text{ mA}} - R_{1\text{ mA}})$$

Incertitude de mesure de la résistance réduite du thermomètre

Toutes les mesures de la température de référence ont été réalisées en résistance réduite, telle que le prévoit l'EIT90, références [Ren91] et [Pre90]. D'après l'équation 28

$$W_t = \frac{X_t \times R_{et}}{X_{0.01^\circ\text{C}} \times R_{et}} = \frac{R_t}{R_{0.01^\circ\text{C}}}$$

L'incertitude sur W_t dépend donc de l'incertitude sur X_t et sur $X_{0,01^\circ\text{C}}$ et s'exprimera par :

$$u^2(W_t) = \left(\frac{\partial W_t}{\partial X_t} \right)^2 \times u^2(X_t) + \left(\frac{\partial W_t}{\partial X_{0,01^\circ\text{C}}} \right)^2 \times u^2(X_{0,01^\circ\text{C}}) \quad \text{Équation 99}$$

soit en développant

$$u^2(W_t) = \left(\frac{X_t}{(X_{0,01})^2} \right)^2 \times u^2(X_{0,01^\circ\text{C}}) + \left(\frac{1}{X_{0,01^\circ\text{C}}} \right)^2 \times u^2(X_t) \quad \text{Équation 100}$$

Incertainitude sur $X_{273,15\text{ K}}$

Afin de pouvoir exprimer les résultats de mesure en résistance réduite tel que cela est prévu dans l'EIT90, le point triple de l'eau a été mis en œuvre avec notre cellule d'équilibre. L'enregistrement de cet essai est reporté sur la Figure 70 ci-dessous. Cet essai a permis la détermination de $X_{0,01^\circ\text{C}}$ et $R_{0,01^\circ\text{C}}$. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 11.

Pt25	$R_{273,16\text{ K}(0,01^\circ\text{C})}$	$X_{273,16\text{ K}(0,01^\circ\text{C})}$
Valeur	25,47077932	1,0188175
$e_{\text{expérimental}}$	$4,00908 \cdot 10^{-5}$	$1,6036 \cdot 10^{-6}$

Tableau 11 Mesure au point triple de l'eau Goudrich model 162

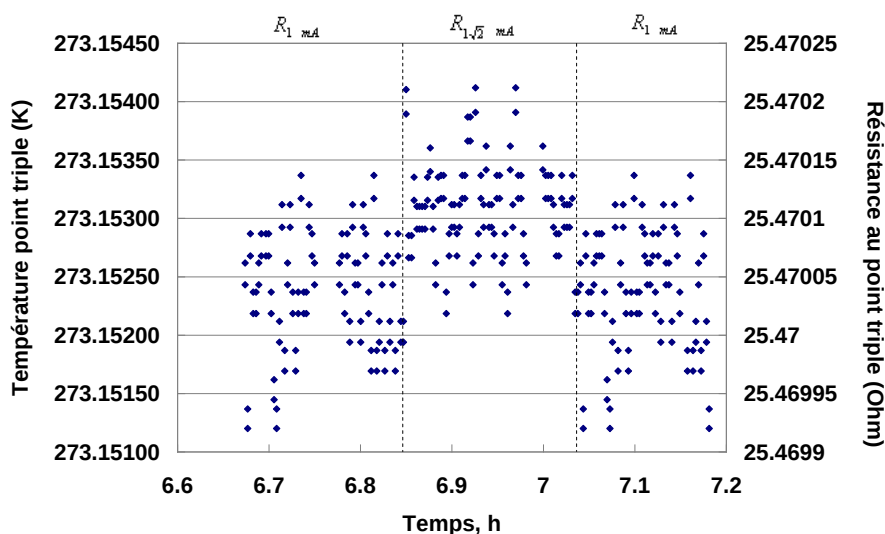


Figure 70 Mesure au point triple de l'eau + Auto-échauffement

Le détail de l'estimation d'incertitude est reporté dans le tableau 12

Composante	Etendue	Loi de distribution	Coefficient	Incertitude type[K]	Variance	Référence
Justesse de rapport de pont¹	$2,18.10^{-6}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,10.10^{-4}$	$9,59.10^{-8}$	Mesure
Résolution pour F700	10^{-6}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$1,42.10^{-4}$	$2,02.10^{-8}$	Manuel F700
Linéarité du pont de mesure	10^{-6}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$1,42.10^{-4}$	$2,02.10^{-8}$	Manuel F700
Stabilité de la mesure²	$1,6.10^{-6}$	Ecart type exp.	$1/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,94.10^{-4}$	$1,55.10^{-7}$	Mesure
Correction de l'auto-échauffement³	$2.8.10^{-7}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,98.10^{-5}$	$1,58.10^{-9}$	[Ren91]
Flux thermique parasite⁴	$4. .10^{-6}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff})$	$5,68.10^{-4}$	$3,23.10^{-7}$	[Ren91]
P_{hydrostatique}⁵	$1,4*10^{-9}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$1,99.10^{-4}$	$3,95.10^{-8}$	[Ren91]
Répétabilité⁶	$2.81.10^{-6}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,99.10^{-4}$	$1,59.10^{-7}$	Mesure
Etalonnage	$6.4.10^{-4}$	Normal	2	$3,20.10^{-4}$	$1,02.10^{-7}$	Certif LNE-Cnam
Dérive⁷	$6.4.10^{-4}$	Rectangulaire	$2. \sqrt{3}$	$1,85.10^{-4}$	$3,41.10^{-8}$	Certif LNE-Cnam
Somme des variances					$9,61.10^{-7}$	
Incertitude type composée					$9,81.10^{-4}$	[°C]

Tableau 12 Incertitudes $u(X_{273,15\text{ K}})$

¹ Écart maximal observe sur des mesures de rapport de résistances étalon.

² Écart type maximal obtenu lors des différentes mesures au point triple de l'eau.

³ 10% de la valeur de l'auto-échauffement; correction appliquée systématiquement a chaque mesurage.

⁴ Valeur forfaitaire, l'influence de la température de bain thermostaté sur l'indication donnée par le thermomètre.

⁵ $X_{t90lue} = X_{t90\text{ point fixe}} + C$ ou $C = (dx/dt)(-7.10^{-4} h)$ avec $(dx/dt) = 4.10^{-3} K^{-1}$.

⁶ Écart entre les valeurs moyennes avant et après l'auto-échauffement.

⁷ Valeur prise égale aux la valeur d'étalonnage

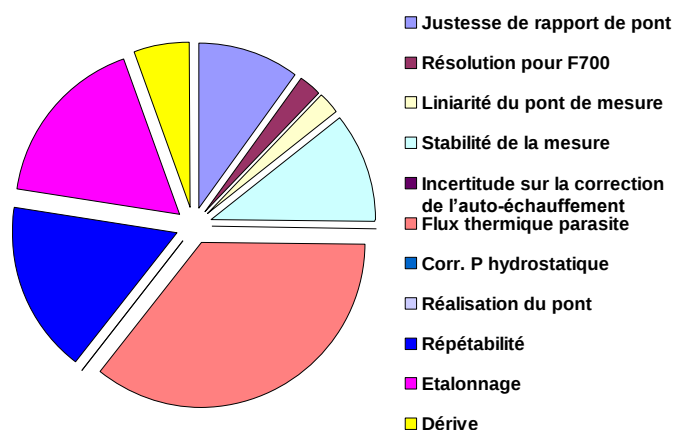


Figure 71 Contributions relatives des termes $u^2(X_{273,15 K})$

Incertitude sur X_t

Composante	Etendue	Loi de distribution	Coefficient	Incertitude type[K]	Variance	Référence
Exactitude	$2,18.10^{-6}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,10.10^{-4}$	$9,59.10^{-8}$	Mesure
Résolution pour F700	10^{-6}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$1,42.10^{-4}$	$2,02.10^{-8}$	Manuel F700
Linéarité du pont de mesure	10^{-6}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$1,42.10^{-4}$	$2,02.10^{-8}$	Manuel F700
Repetabilité⁹		Rectangulaire	1	Tableau 14 et 15	Tableau 14 et 15	Mesure
Correction de l'auto-échauffement³	$2,8.10^{-7}$	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff sensib Pt25})$	$3,98.10^{-5}$	$1,58.10^{-9}$	Mesure
Flux thermique parasite	5.10^{-3}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff})$	$5,68.10^{-4}$	$3,23.10^{-7}$	Mesure
Homogénéité¹⁰	10^{-2}	Rectangulaire	$\sqrt{3}/(\text{coeff})$	Tableau 14	Tableau 14	Mesure
Etalonnage¹¹	$6,4.10^{-4}$	Normal	2	3.10^{-4}	$7,06.10^{-7}$	Certif LNE-Cnam
	$1,68.10^{-3}$			$8,4.10^{-4}$		
Dérive¹⁰	$6,4.10^{-4}$	Rectangulaire	$2\sqrt{3}$	$1,73.10^{-4}$	$2,35.10^{-7}$	Certif LNE-Cnam
	$1,68.10^{-3}$			$4,85.10^{-4}$		

Tableau 13 Incertitudes $u(X_t)$

⁹ Valeur de l'écart type expérimentale σ_{exp} .

¹⁰ Dans le cas de la configuration simple, cette valeur correspond à l'influence de l'homogénéité du bain sur l'indication donnée par le thermomètre, le coefficient est égale à 0,2. En configuration quasi-adiabatique, elle correspond à l'écart type σ_{exp} du thermomètre Pt1000 de régulation.

¹¹ Prise égale à $6,4.10^{-4}$ pour les températures positives et $1,68.10^{-3}$ pour les températures négatives.

Le détail de l'estimation d'incertitude de répétabilité et d'homogénéité en configuration quasi-adiabatique et en configuration simple est reporté dans les tableaux 14 et 15

Température nominale [K]	303,15	298,15	293,15	288,15	283,15	278,15			
Incrtitude de répétabilité [K]	$9,24.10^{-4}$	$8,68.10^{-4}$	$3,83.10^{-4}$	$5,75.10^{-4}$	$8,67.10^{-4}$	$5,44.10^{-4}$			
Incrtitude d'homogénéité [K]	$8,64.10^{-4}$	$7,55.10^{-4}$	$7,48.10^{-4}$	$2,91.10^{-4}$	$3,91.10^{-4}$	$4,18.10^{-4}$			
Température nominale [K]	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15	
Incrtitude d'homogénéité	$4,34.10^{-4}$	$4,70.10^{-4}$	$4,07.10^{-4}$	$5,07.10^{-4}$	$6,89.10^{-4}$	$4,64.10^{-4}$	$4,28.10^{-4}$	$4,42.10^{-4}$	
Incrtitude de répétabilité [K]	$5,16.10^{-4}$	$5,10.10^{-4}$	$4,33.10^{-4}$	$6,04.10^{-4}$	$5,27.10^{-4}$	$5,80.10^{-4}$	$6,75.10^{-4}$	$7,92.10^{-4}$	
Température nominale [K]	233,15	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15	
Incrtitude d'homogénéité [K]	$6,13.10^{-4}$	$8,77.10^{-4}$	$3,60.10^{-4}$	$4,62.10^{-4}$	$6,46.10^{-4}$	$7,28.10^{-4}$	$4,67.10^{-4}$	$4,06.10^{-4}$	
Incrtitude de répétabilité [K]	$6,68.10^{-4}$	$8,65.10^{-4}$	$7,05.10^{-4}$	$8,70.10^{-4}$	$8,95.10^{-4}$	$7,80.10^{-4}$	$6,16.10^{-4}$	$8,30.10^{-4}$	

Tableau 14 Incrtitude de répétabilité en configuration quasi-adiabatique

Température nominale [K]	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15	233,15
Incrtitude de répétabilité [K]	$8,31.10^{-4}$	$8,64.10^{-4}$	$1,21.10^{-3}$	$6,90.10^{-4}$	$3,35.10^{-3}$	$7,02.10^{-4}$	$6,50.10^{-4}$	$1,03.10^{-3}$	$1,12.10^{-3}$
Température nominale [K]	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15	193,15	
Incrtitude de répétabilité [K]	$9,22.10^{-4}$	$6,73.10^{-4}$	$6,62.10^{-4}$	$7,33.10^{-4}$	$7,34.10^{-4}$	$8,08.10^{-4}$	$8,19.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$	

Tableau 15 Incrtitude de répétabilité en configuration simple

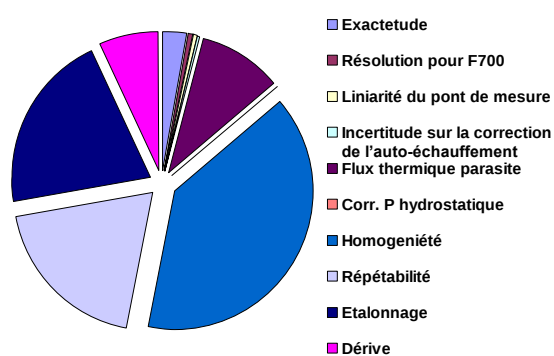


Figure 72 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ à la température 263 K en configuration simple

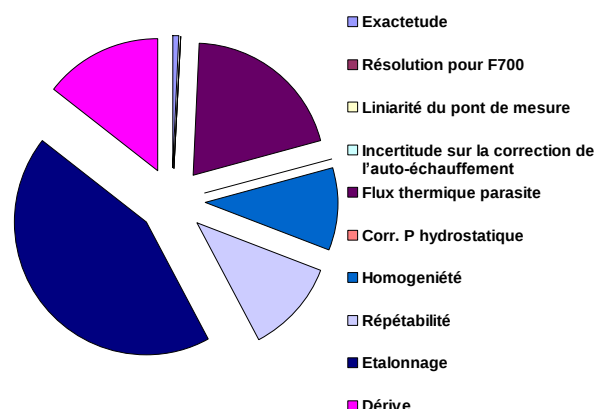


Figure 73 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ à la température 263 K en configuration quasi-adiabatique

La somme des variances et les incertitudes $u(X_t)$ en configuration simple sont reportées dans le tableau 16

Température nominale [K]	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15	233,15
Somme des variances	$3,45.10^{-6}$	$3,51.10^{-6}$	$4,23.10^{-6}$	$3,24.10^{-6}$	$2,88.10^{-6}$	$3,26.10^{-6}$	$3,19.10^{-6}$	$3,83.10^{-6}$	$4,03.10^{-6}$
Incertitude-type comp [K]	$1,86.10^{-3}$	$1,87.10^{-3}$	$2,06.10^{-3}$	$1,80.10^{-3}$	$1,70.10^{-3}$	$1,80.10^{-3}$	$1,79.10^{-3}$	$1,96.10^{-3}$	$2,01.10^{-3}$
Température nominale [K]	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15	193,15	
Somme des variances	$3,61.10^{-6}$	$3,22.10^{-6}$	$3,20.10^{-6}$	$3,30.10^{-6}$	$3,30.10^{-6}$	$3,42.10^{-6}$	$3,43.10^{-6}$	$4,10.10^{-6}$	
Incertitude-type comp [K]	$1,90.10^{-3}$	$1,79.10^{-3}$	$1,79.10^{-3}$	$1,82.10^{-3}$	$1,82.10^{-3}$	$1,85.10^{-3}$	$1,85.10^{-3}$	$2,03.10^{-3}$	

Tableau 16 Incertitude $u(X_t)$ / combinaison en configuration simple

« Équilibre Glace / Vapeur »

La figure 74 montre la contribution relative des termes d'incertitudes de mesure de la température $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration simple. Les incertitudes liées à l'influence de l'homogénéité du bain, l'étalonnage du thermomètre, dérive, les flux thermiques parasites et la répétabilité des mesures sont dominantes.

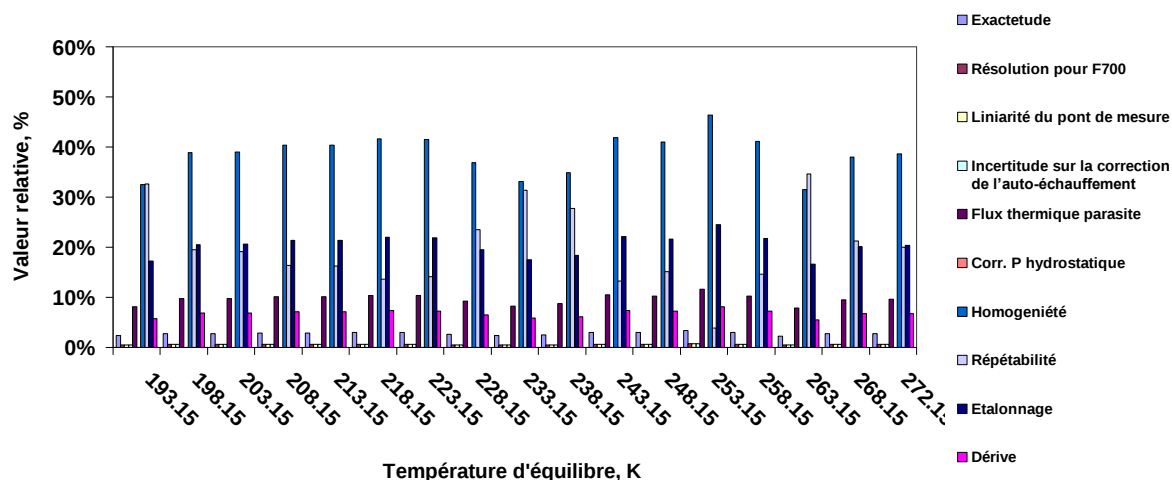


Figure 74 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration simple « Équilibre Glace / Vapeur »

La somme des variances et les incertitudes $u(X_t)$ en configuration quasi-adiabatique sont reportées dans les tableaux 17 et 18

Température nominale [K]	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15
Somme des variances	$1,57.10^{-6}$	$1,86.10^{-6}$	$1,88.10^{-6}$	$1,75.10^{-6}$	$2,02.10^{-6}$	$2,15.10^{-6}$	$1,95.10^{-6}$	$2,04.10^{-6}$
Incertitude-type comp [K]	$1,25.10^{-3}$	$1,36.10^{-3}$	$1,37.10^{-3}$	$1,32.10^{-3}$	$1,42.10^{-3}$	$1,47.10^{-3}$	$1,40.10^{-3}$	$1,43.10^{-3}$
Température nominale [K]	233,15	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15
Somme des variances	$2,22.10^{-6}$	$2,92.10^{-6}$	$2,03.10^{-6}$	$2,37.10^{-6}$	$2,62.10^{-6}$	$2,54.10^{-6}$	$2,00.10^{-6}$	$2,26.10^{-6}$
Incertitude-type comp [K]	$1,49.10^{-3}$	$1,71.10^{-3}$	$1,42.10^{-3}$	$1,54.10^{-3}$	$1,62.10^{-3}$	$1,59.10^{-3}$	$1,41.10^{-3}$	$1,50.10^{-3}$

Tableau 17 Incertitude $u(X_t)$ / combinaison en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Glace / Vapeur »

Température nominale [K]	303.15	298.15	293.15	288.15	283.15	278.15
Somme des variances	$2,18.10^{-6}$	$1,90.10^{-6}$	$1,29.10^{-6}$	$9,96.10^{-6}$	$1,49.10^{-6}$	$1,05.10^{-6}$
Incertitude-type comp [K]	$1,48.10^{-3}$	$1,38.10^{-3}$	$1,13.10^{-3}$	$9,98.10^{-3}$	$1,22.10^{-3}$	$1,03.10^{-3}$

Tableau 18 Incertitude $u(X_t)$ / combinaison en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Liquide / Vapeur »

Les figures 75 et 76 montrent la contribution relative des termes d'incertitudes de mesures de la température $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique.

Les incertitudes liées à l'étalonnage du thermomètre et sa dérive, la répétabilité des mesures, l'incertitude liée flux thermique parasite et l'homogénéité dans le calorimètre sont dominantes. La configuration quasi-adiabatique permet de découpler la cellule du bain thermostaté. Ce qui permet de diminuer la contribution de l'incertitude de l'homogénéité.

Pour les températures positives entre 10 °C et 30 °C, la composante de l'étalonnage et de la dérive étant plus faible, la contribution de la répétabilité et de l'homogénéité est plus élevée.

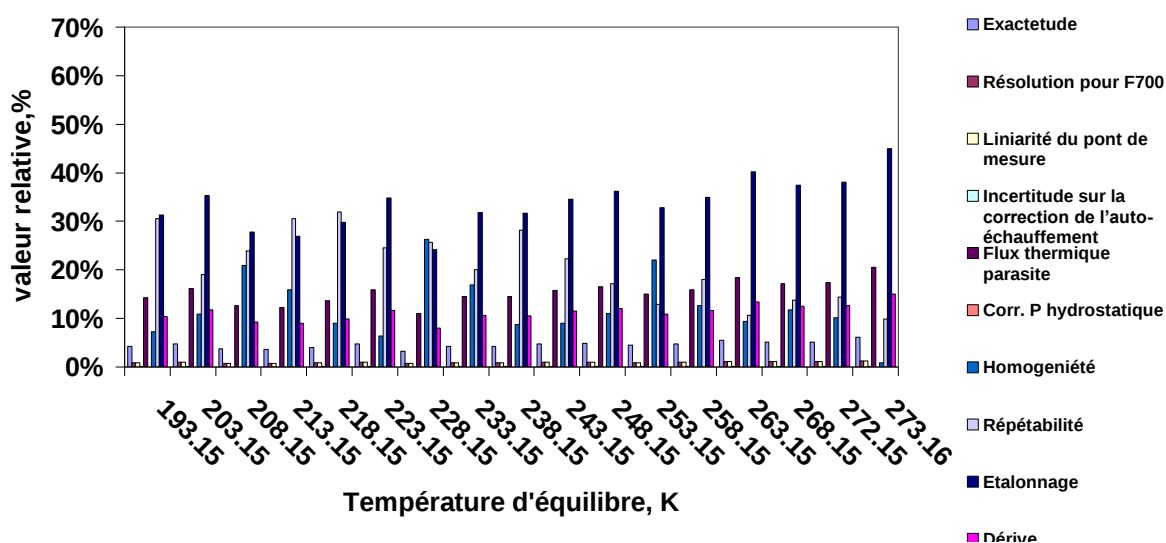


Figure 75 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Glace / Vapeur »

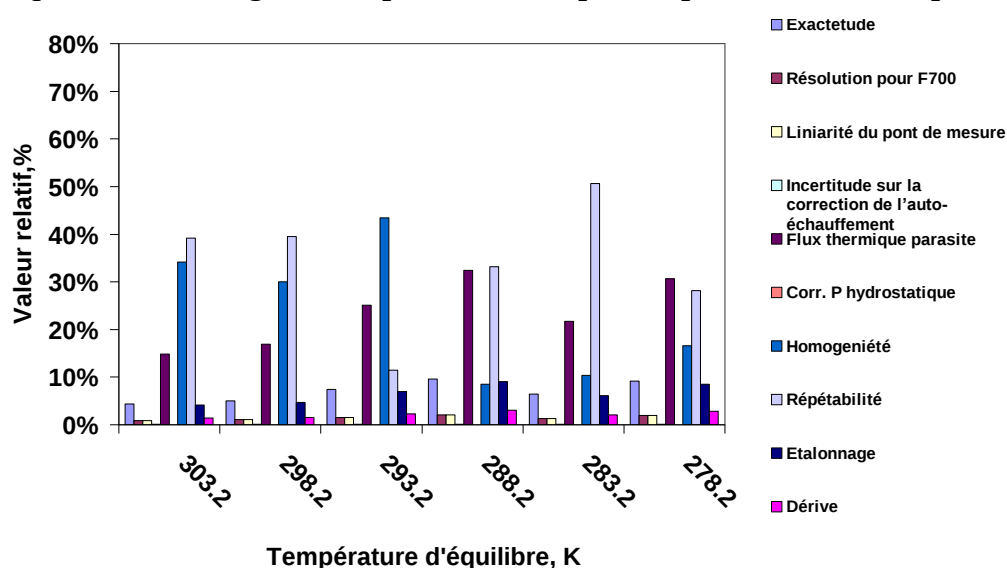


Figure 76 Contribution relatives des termes de $u^2(X_t)$ aux différentes températures d'équilibre en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Liquide / Vapeur ».

Mesure de la température de référence dans la cellule

La conversion des mesures de résistance réduite en température exprimée en degrés Celsius se fait selon les équations 34 et 36 [Pre90]. Il apparaît donc nécessaire d'associer au bilan d'incertitude un terme lié à la conversion entre la résistance réduite et la valeur exprimée en degré Celsius. D'après [Pre90] cette composante est évaluée à :

$$u^2(\text{lissage}) = \left(\frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 7,15 \cdot 10^{-9} \quad \text{Équation 101}$$

En appliquant l'équation 99 et en appliquant la composante de lissage de l'équation [106], nous obtenons :

Température nominale [K]	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15	233,15
Somme des variances $u^2(Wt)$	$4,18 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	$3,88 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$
Incertitude élargie $u(T) (k=2) [K]$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$

Température nominale [K]	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15	193,15
Somme des variances $u^2(Wt)$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	$4,35 \cdot 10^{-6}$
Incertitude élargie $u(T) (k=2)[K]$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 19 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration simple
« Équilibre Glace / Vapeur »**

Température nominale	272,15	268,15	263,15	258,15	253,15	248,15	243,15	238,15
Somme des variances	$2,61.10^{-6}$	$2,60.10^{-6}$	$2,45.10^{-6}$	$2,68.10^{-6}$	$2,13.10^{-6}$	$2,55.10^{-6}$	$2,01.10^{-6}$	$2,19.10^{-6}$
Incertitude élargie	$3,23.10^{-3}$	$3,23.10^{-3}$	$3,13.10^{-3}$	$3,27.10^{-3}$	$2,92.10^{-3}$	$3,19.10^{-3}$	$2,84.10^{-3}$	$2,96.10^{-3}$
$u(T) (k=2)[K]$								
Température nominale	233,15	228,15	223,15	218,15	213,15	208,15	203,15	198,15
Somme des variances	$2,18.10^{-6}$	$2,85.10^{-6}$	$1,99.10^{-6}$	$2,32.10^{-6}$	$2,56.10^{-6}$	$2,48.10^{-6}$	$1,96.10^{-6}$	$2,20.10^{-6}$
Incertitude élargie	$2,95.10^{-3}$	$3,38.10^{-3}$	$2,82.10^{-3}$	$3,05.10^{-3}$	$3,20.10^{-3}$	$3,15.10^{-3}$	$2,80.10^{-3}$	$2,97.10^{-3}$
$u(T) (k=2)[K]$								

Tableau 20 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Glace / Vapeur »

Température nominale [K]	303.15	298.15	293.15	288.15	283.15	278.15
Somme des variances	$2,17.10^{-6}$	$1,90.10^{-6}$	$2,20.10^{-6}$	$1,88E.10^{-6}$	$2,32.10^{-6}$	$1,87.10^{-6}$
Incertitude élargie	$2,95.10^{-3}$	$2,76.10^{-3}$	$2,96.10^{-3}$	$2,74.10^{-3}$	$3,05.10^{-3}$	$2,73.10^{-3}$
$u(T) (k=2)[K]$						

Tableau 21 Incertitudes sur la mesure de la température en configuration quasi-adiabatique « Équilibre Liquide / Vapeur »

Les Figures 71 jusqu'à 76 illustrent le fait que les composantes prépondérantes dans ce bilan d'incertitudes sont les composantes d'étalonnage, de dérive, d'homogénéité, de répétabilité et l'incertitude liée flux thermique parasite.

Un problème survenu dans la cellule de mercure lors de l'étalonnage de la sonde au LNE-Cnam, nous a conduits à légèrement dégrader l'incertitude d'étalonnage à 0,84 mK. Cette incertitude pourra être améliorée lors des prochains étalonnages. Un nouvel étalonnage nous permettra également de déterminer la composante de dérive de la sonde, composante qui est prise dans cette étude comme égale à l'incertitude d'étalonnage.

La composante de répétabilité dépend directement de la qualité des mesures de la température d'équilibre dans la cellule d'équilibre. Cette incertitude est légèrement améliorée avec

l'utilisation du calorimètre en quasi-adiabatique qui permet également de s'affranchir de l'incertitude d'homogénéité du bain thermostaté.

Les mesures en configuration quasi-adiabatique permettent d'améliorer de 1 mK l'incertitude sur $U(t)_{k=2}$ en passant de 4 mK à 3 mK.

Incertitude de mesure de la pression

Incertitudes d'étalonnage

Cette composante est déterminée au vue du certificat d'étalonnage. Les capteurs de pression ont été étalonnés par comparaison avec les manomètres de référence du LNE, la balance FPG 8601 - pour MKS 1 Torr et 100 Torr (thermalisés à 303,15 K) - et la balance PG7601 absolue pour le MKS 1000 (thermalisés à 383,15 K).

Le capteur 1 Torr est étalonné entre 1 Pa et 133 Pa. En dessous de 1 Pa, la composante d'incertitude liée à l'étalonnage devient prépondérante. C'est pourquoi nous avons choisi de prendre une valeur forfaitaire de 0,9 % de la pression mesurée, correspondant à la valeur d'étalonnage à 1 Pa. Les résultats d'étalonnages, coefficients d'étalonnage et les incertitudes sont donnés en annexe 10.

Nous avons reporté les incertitudes d'étalonnages des capteurs de pression pour l'échelle 0.1 et l'échelle 1 dans le tableau 22:

Echelle	u (k=1) Echelle 0,1	u (k=1) Echelle 1
MKS1Torr	$u_p = 0,0093$	$u_p = 2,0345 \times 10^{-5} \times p + 9,6694 \times 10^{-3}$
MKS100Torr	$u_p = 10^{-7} \times p^2 + 0,0002 \times p + 0,0365$	$u_p = 1,627 \times 10^{-5} \times p + 9,271 \times 10^{-2}$
MKS1000Torr	$u_p = 10^{-7} \times p^2 + 0,0002 \times p + 0,0273$	$u_p = 4,51 \times 10^{-5} \times p + 2,1$

Tableau 22 Incertitudes d'étalonnage u_p

Incertitude due à la dérive des capteurs de pression

La dérive doit être rigoureusement déterminée par un suivi des résultats d'étalonnage des capteurs dans le temps (comparaison des certificats d'étalonnage sur tout l'historique de la sonde). Les capteurs utilisés dans cette étude ont été étalonnés pour la première fois. En

attendant le prochain étalonnage, nous avons calculé l'étendue de cette composante comme étant égale à la valeur d'étalonnage, et en choisissant un facteur d'élargissement $k = 2 \cdot \sqrt{3}$ (distribution rectangulaire).

Incertitude de modélisation

L'erreur de modélisation de la courbe de lissage de la correction d'étalonnage est déterminée par l'écart maximum entre les pressions calculées à l'aide du polynôme d'étalonnage et les pressions d'étalonnage, avec un facteur d'élargissement $k = \sqrt{3}$ (distribution rectangulaire)

Incertitude d'extrapolation

Valeur de l'écart maximal entre les mesures expérimentales et l'équation d'extrapolation à temps nul de la pression d'équilibre avec un facteur d'élargissement $k = \sqrt{3}$. Le graphe 77 montre un exemple d'estimation de cette composante.

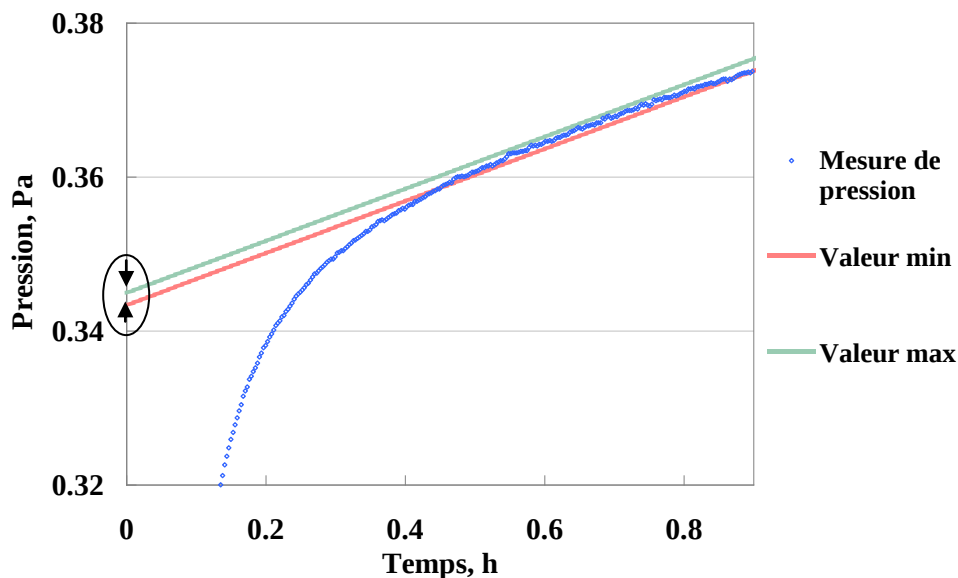


Figure 77 Calcul de l'erreur d'extrapolation à temps nul

Incertitude de répétabilité

Valeur de l'écart maximal expérimental entre les mesures pour chaque température. Afin de se référencer à la même valeur de température, on calcule l'écart maximal entre les écarts relatifs par rapport à l'équation de Sonntag et on multiplie par la pression moyenne de l'équation de Sonntag.

Incertitude sur la correction de la transpiration thermique

Cette composante est calculée à partir de la propagation des incertitudes sur la température et la pression en utilisant l'équation de Knudsen et l'équation de Yasumoto. Une valeur forfaitaire de 0,5 % de la correction est également prise en compte (incertitude du modèle de la correction de transpiration thermique) une incertitude donnée par Poulter et al et utilisée par Fernicola [Fer10].

En régime moléculaire correspondant à $Kn > 10$ [Bar02], la correction de la transpiration thermique suivant la loi de Knudsen est donnée par l'équation 89.

En régime intermédiaire correspondant à $0,001 > Kn > 10$ [Bar02], la correction de la transpiration thermique suivant la loi de Takaishi et Sensui [Tak63] est donnée par l'équation 92.

La propagation des incertitudes due à la correction de la transpiration thermique est donnée par :

$$u_{tra}^2 = \left(\frac{\partial f(T_1, T_2, P)}{\partial T_1} \right)^2 u^2(T_1) + \left(\frac{\partial f(T_1, T_2, P)}{\partial T_2} \right)^2 u^2(T_2) + \left(\frac{\partial f(T_1, T_2, P)}{\partial P} \right)^2 u^2(P) \quad \text{Équation 102}$$

$u(T_1)$, $u(T_2)$ et $u(P)$ sont respectivement les incertitudes sur la mesure de la température dans le calorimètre et le système de thermalisation et l'incertitude d'étalonnage sur la mesure de la pression.

Incertitude lié à la mesure de la température

L'incertitude sur la pression associée à la propagation d'incertitude sur la température suivant l'équation de Wexler [Wex76] corrigé par Sontag [Son98] (équations 76 et 77), est obtenue par la relation suivante :

$$u_c = \frac{\partial e_{w,i}(T)}{\partial T} \times u^2(T) \quad \text{Équation 103}$$

Dans le cas de la pression de vapeur au-dessus de l'eau liquide, la sensibilité par rapport à la température est :

$$\frac{\partial e_w(T)}{\partial T} = \left(\frac{6096,9385/T^2 - 2,711193 \times 10^2 +}{(2 \times 1,673952 \times 10^5 \times T) + 2,433502/T} \right) \times e_w(T) \quad \text{Équation 104}$$

Alors

$$u^2(e_w(T)) = \left(\frac{6096,9385/T^2 - 2,711193 \times 10^2 +}{(2 \times 1,673952 \times 10^5 \times T) + 2,433502/T} \right)^2 \times e_w(T)^2 \times u^2(T) \quad \text{Équation 105}$$

L'erreur relative est donnée par

$$\frac{\partial e_w(T)}{e_w(T)} = \left(\left(\frac{6096,9385/T^2 - 2,711193 \times 10^2 +}{(2 \times 1,673952 \times 10^5 \times T) + 2,433502/T} \right)^2 \times u(T)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Équation 106}$$

Pour la pression de vapeur en phase pure au-dessus de la glace, la sensibilité par rapport à la température est :

$$\frac{\partial e_w(T)}{\partial T} = \left(\frac{-6024,5282/T^2 + 0,010613868 -}{(2 \times 1,3198825 \times 10^{-5} \times T) - 0,49382577/T} \right) \times e_i(T) \quad \text{Équation 107}$$

Alors

$$u^2(e_i(T)) = \left(\frac{6024,5282/T^2 + 0,010613868 -}{(2 \times 1,3198825 \times 10^{-5} \times T) - 0,49382577/T} \right)^2 \times e_i(T)^2 \times u(T)^2 \quad \text{Équation 108}$$

L'erreur relative est donnée par

$$\frac{u^2(e_i(T))}{e_i(T)} = \left(\left(\frac{6024,5282/T^2 + 0,010613868 -}{(2 \times 1,3198825 \times 10^{-5} \times T) - 0,49382577/T} \right)^2 \times u(T)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Équation 109}$$

Les composantes d'incertitudes prises en compte sur la mesure de la pression de vapeur saturante sont les suivantes :

Composante	Etendue [Pa]	Lois de distribution	Coefficient	Référence
Etalonnage	Tableau 25	Normal	2	Etalonnage LNE
Dérive	Tableau 25	Rectangulaire	$2 \cdot \sqrt{3}$	
Courbe de lissage	1 Pa-13 Pa 0,0006 Pa	Rectangulaire	$\sqrt{3}$	Etalonnage LNE
	13 Pa-133 Pa 0,006Pa			
	133 Pa-1000 Pa 0,029 Pa			
	1000-12000 Pa 0,172 Pa			
	12000 Pa-133000 Pa 1,58 Pa			
Résolution	$1 \times 10^{-6} \times$ la pleine échelle	Rectangulaire	$2 \cdot \sqrt{3}$	Manuel MKS
Dérive du zéro du capteur	2 ppm, la pleine échelle/Jour		$\sqrt{3}$	Manuel MKS
erreur d'extrapolation	Tableau 24 et 25	Ecart max exp,	$\sqrt{3}$	Mesure
Reproductibilité	Tableau 24 25			
Incertitude sur la correction de la pression aérostatique	($\Delta h = 10$ mm)	Rectangulaire	$\sqrt{3}$	Mesure
	Equation 86			
Incertitude sur la correction de la transpiration thermique	Equation 102+ (0,005 $\times$ valeur de la correction de transpiration)	Rectangulaire	$\sqrt{3}$	Mesure
Incertitude lié à la mesure de la température	Equation 108 et 111			Mesure

Tableau 23 Incertitudes sur la mesure de pression de vapeur saturante

L'ensemble des incertitudes est représenté dans les tableaux 24 et 25

Tempé nominal	Pression nominal	Incertitude liée à la mesure de la température	Erreur d'extrapolation	Répétabilité	Incertitude liée Transpiration	Pression hydrostatique	Dérive	Etalonnage	Résolution	Courbe de lissage	Dérive du zéro	$u^2(e_{i,w})$	$U_{k=2}(e_{i,w})$
[K]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
194	0,06	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
204	0,30	$6,19 \cdot 10^{-5}$	$9,16 \cdot 10^{-4}$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$8,18 \cdot 10^{-6}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$
209	0,61	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$8,98 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
214	1,22	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
219	2,36	$4,59 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
224	4,27	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
229	7,49	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$
234	13,36	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$
238	23,20	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$
243	39,06	$5,74 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-2}$
248	64,89	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$
253	105,49	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$
258	169,11	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$3,49 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$
263	264,12	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$8,14 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$
268	407,83	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$9,51 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$	$5,96 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-1}$
273,15	610,57	$4,81 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-2}$		$6,11 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$3,18 \cdot 10^{-1}$
278	879,57	$8,39 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	$6,73 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$6,98 \cdot 10^{-2}$	$5,28 \cdot 10^{-1}$
283	1236,82	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$9,93 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{-1}$
288	1711,90	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$7,09 \cdot 10^{-2}$	$5,59 \cdot 10^{-2}$	0,00	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$6,96 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$9,93 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$5,85 \cdot 10^{-2}$	$4,84 \cdot 10^{-1}$
293	2341,34	$2,15 \cdot 10^{-1}$	$5,98 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	0,00	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$9,93 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$8,52 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-1}$
297	2990,81	$2,48 \cdot 10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	$7,07 \cdot 10^{-2}$	0,00	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$9,93 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$	$8,23 \cdot 10^{-1}$
303	4237,30	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$1,10^{-1}$	0,00	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$9,93 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-1}$	1,10

Tableau 24 Incertitudes sur les valeurs de pression de vapeur saturante en configuration quasi-adiabatique

Tempé nominal	Pression nominal	Incertitude liée à la mesure de la température	Erreur d'extrapolation	Répétabilité	Incertitude liée Transpiration	Pression hydrostatique	Dérive	Etalonnage	Résolution	Courbe de lissage	Dérive du zéro	$u^2(e_{i,w})$	$U_{k=2}(e_{i,w})$
[K]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
194	0,06	$2.26.10^{-5}$	$1,02.10^{-3}$	$6,46.10^{-5}$	$1,05.10^{-5}$	$1,59.10^{-7}$	$2,93.10^{-4}$	$5,08.10^{-4}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.55.10^{-6}$	$2.49.10^{-3}$
199	0,30	$4.19.10^{-5}$	$4,68.10^{-4}$	$2,21.10^{-4}$	$2.56.10^{-4}$	$1.19.10^{-6}$	$6,19.10^{-4}$	$1,07.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.96.10^{-6}$	$2.80.10^{-3}$
204	0,61	$8.41.10^{-5}$	$4,07.10^{-4}$	$5,43.10^{-4}$	$4,03.10^{-4}$	$1,19.10^{-6}$	$1,30.10^{-3}$	$2,25.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$7.38.10^{-6}$	$5.43.10^{-3}$
209	1,22	$1.60.10^{-4}$	$2,96.10^{-4}$	$2,60.10^{-4}$	$1,03.10^{-3}$	$2,20.10^{-6}$	$5,37.10^{-3}$	$9,30.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.16.10^{-4}$	$2.15.10^{-2}$
214	2,36	$3.05.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$	$6,16.10^{-4}$	$1,14.10^{-3}$	$3,93.10^{-6}$	$5,37.10^{-3}$	$9,30.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.18.10^{-4}$	$2.17.10^{-2}$
219	4,27	$5.51.10^{-4}$	$1,68.10^{-3}$	$6,38.10^{-3}$	$1,21.10^{-3}$	$1,09.10^{-5}$	$5,37.10^{-3}$	$9,30.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.60.10^{-4}$	$2.53.10^{-2}$
224	7,49	$9.82.10^{-4}$	$9,69.10^{-4}$	$3,08.10^{-3}$	$1,38.10^{-3}$	$1,81.10^{-5}$	$5,37.10^{-3}$	$9,30.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.28.10^{-4}$	$2.26.10^{-2}$
229	13,36	$1.80.10^{-3}$	$2,46.10^{-3}$	$8,69.10^{-4}$	$1,65.10^{-3}$	$2,91.10^{-5}$	$5,63.10^{-3}$	$9,75.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.39.10^{-4}$	$2.36.10^{-2}$
233	23,20	$2.91.10^{-3}$	$1,97.10^{-3}$	$7,46.10^{-4}$	$1,95.10^{-3}$	$4,57.10^{-5}$	$5,67.10^{-3}$	$9,82.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-4}$	$1,54.10^{-4}$	$1.44.10^{-4}$	$2.40.10^{-2}$
239	39,06	$5.26.10^{-3}$	$5,59.10^{-3}$	$6,22.10^{-3}$	$2,12.10^{-3}$	$1,07.10^{-4}$	$5,72.10^{-3}$	$9,92.10^{-3}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-3}$	$1,54.10^{-4}$	$2.42.10^{-4}$	$3.11.10^{-2}$
244	64,89	$7.95.10^{-3}$	$1,27.10^{-2}$		$2,12.10^{-3}$	$1,07.10^{-4}$	$5,86.10^{-3}$	$1,01.10^{-2}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-3}$	$1,54.10^{-4}$	$3.75.10^{-4}$	$3.87.10^{-2}$
249	105,49	$1.28.10^{-2}$	$9,77.10^{-3}$	$2,88.10^{-2}$	$2,14.10^{-3}$	$1,61.10^{-4}$	$2,54.10^{-2}$	$4,39.10^{-2}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-3}$	$1,54.10^{-4}$	$3.70.10^{-3}$	$1.22.10^{-1}$
253	169,11	$1.88.10^{-2}$	$6,83.10^{-3}$	$5,51.10^{-2}$	$1,22.10^{-2}$	$2,35.10^{-4}$	$3,10.10^{-2}$	$5,36.10^{-2}$	$1,33.10^{-4}$	$3,46.10^{-3}$	$1,54.10^{-4}$	$7.31.10^{-3}$	$1.71.10^{-1}$
258	264,12	$3.07.10^{-2}$	$3,25.10^{-2}$	$1,27.10^{-1}$	$1,16.10^{-2}$	$3,39.10^{-4}$	$3,14.10^{-2}$	$5,44.10^{-2}$	$1,33E-02$	$1,67.10^{-2}$	$1,54.10^{-2}$	$2.27.10^{-2}$	$3.02.10^{-1}$
263	407,83	$5.22.10^{-2}$	$7,71.10^{-2}$	$4,68.10^{-2}$	$9,51.10^{-3}$	$4,76.10^{-4}$	$3,70.10^{-2}$	$6,40.10^{-2}$	$1,33.10^{-2}$	$1,67.10^{-2}$	$1,54.10^{-2}$	$1.70.10^{-2}$	$2.61.10^{-1}$
268	610,57	$6.67.10^{-2}$	$7,08.10^{-2}$	$2,85.10^{-1}$	$6,11.10^{-3}$	$6,73.10^{-4}$	$4,74.10^{-2}$	$8,21.10^{-2}$	$1,33.10^{-2}$	$1,67.10^{-2}$	$1,54.10^{-2}$	$1.00.10^{-1}$	$6.34.10^{-1}$
272	879,57	$8.60.10^{-2}$	$1,31.10^{-2}$	$1,14.10^{-1}$	$4,55.10^{-3}$	$9,30.10^{-4}$	$4,74.10^{-2}$	$8,20.10^{-2}$	$1,33.10^{-2}$	$1,67.10^{-2}$	$1,54.10^{-2}$	$3.03.10^{-2}$	$3.48.10^{-1}$

Tableau 25 Incertitudes sur les valeurs de pression de vapeur saturante en configuration simple.

La figure 78 présente les contributions relatives des termes d'incertitudes liées à la mesure de la pression et de la température aux différentes températures d'équilibre en configuration quasi-adiabatique. La contribution de la mesure de pression est prédominante aux basses températures, entre 194 K et 234 K, correspondantes aux basses pressions, entre 0,06 Pa et 13 Pa.

La contribution de la mesure de température augmente progressivement à partir de 234 K jusqu'à 253 K, correspondant à l'intervalle de pression allant de 13 Pa à 103 Pa où elle atteint un maximum de 28 % de la variance globale. Le même comportement est observé entre 263 K et + 303 K, correspondant à l'intervalle de pression allant de 264 Pa et 4238 Pa. Ce comportement est dû à l'augmentation de la contribution progressive de la composante liée à la mesure de la température, mais il est également lié à la contribution de la pression. En effet ce dernier est prédominé par l'incertitude d'étalonnage des capteurs de pression. Or, au-dessous de 113 Pa, la mesure de la pression est réalisée avec le capteur MKS 1 Torr et au dessus de cette pression la mesure est réalisée avec le MKS100 Pa. En s'éloignant de la pleine échelle de ces capteurs, l'incertitude d'étalonnage augmente, faisant augmenter la contribution globale de la pression.

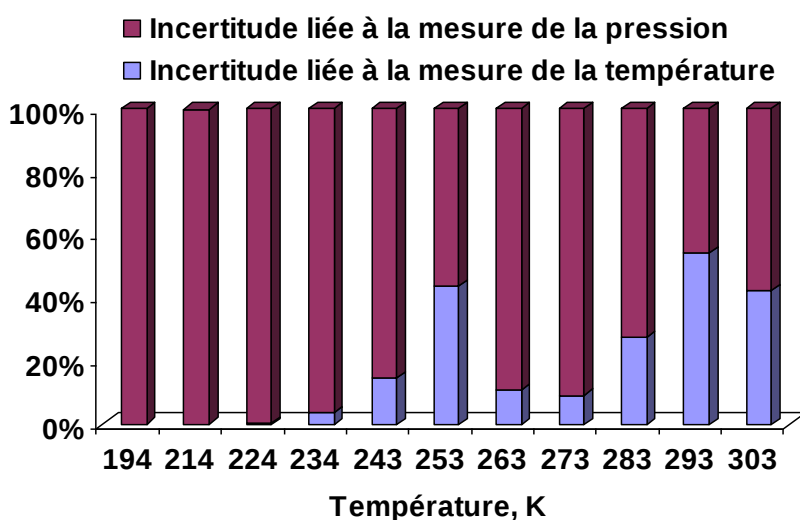


Figure 78 Contribution relatives des termes d'incertitude liées à la mesure de la pression et de la température aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique

Les figures 79, 80, 81, 82 et 83 illustrent la contribution relative des termes d'incertitudes de mesures $u^2(p)$ de la pression aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique.

La lecture de cette figure illustre qu'à basses températures (au bas d'échelle du capteur de pression 1 torr), les composantes prédominantes dans ce bilan d'incertitudes sont les composantes d'étalonnage et de dérive des capteurs de pression.

Les contributions de la composante de répétabilité et de la composante de l'erreur d'extrapolation deviennent plus importantes lorsque les incertitudes d'étalonnage et de dérive diminuent (à la pleine échelle des capteurs de pression), de la même manière que la composante liée à la mesure de température (Figure 78) et la contribution de la courbe de lissage.

Les contributions des composantes des corrections et de la composante de la résolution et la dérive du zéro restent très faibles par rapport aux autres incertitudes.

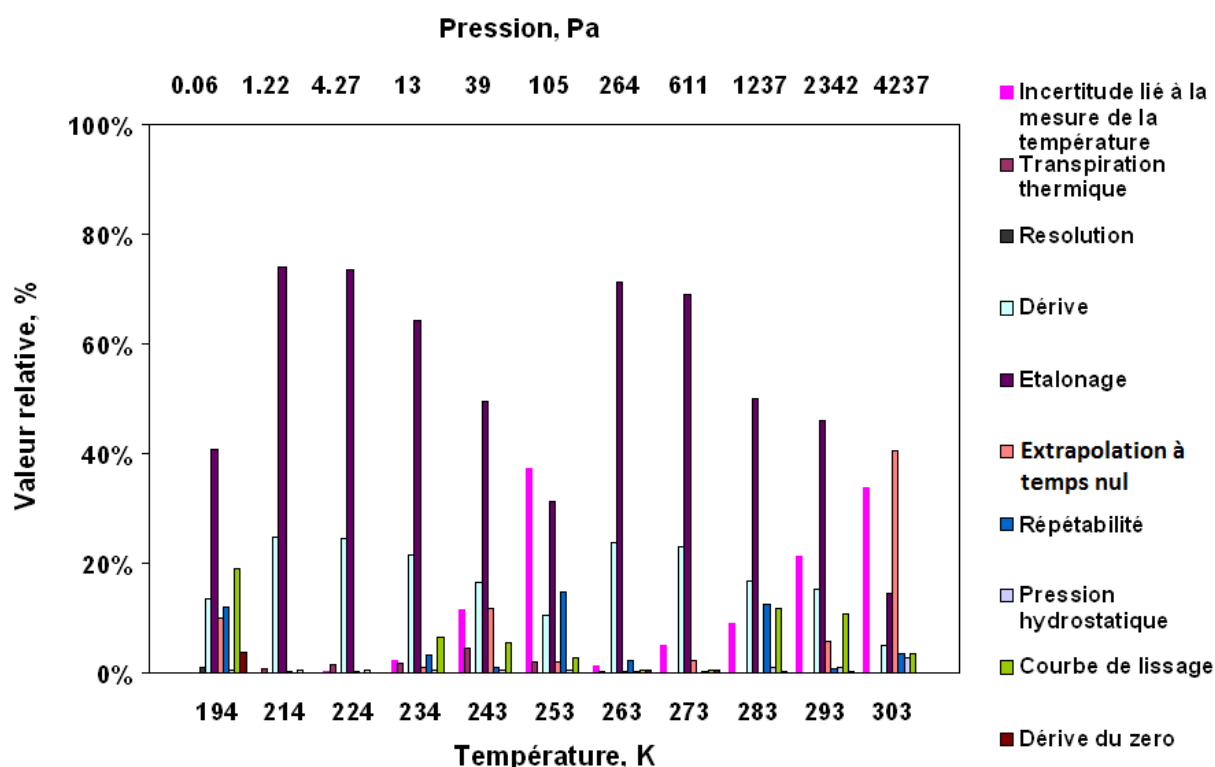


Figure 79 Contributions relatives des termes d'incertitudes prises en compte pour la mesure de la pression de vapeur saturante aux différentes températures d'équilibres en configuration quasi-adiabatique.

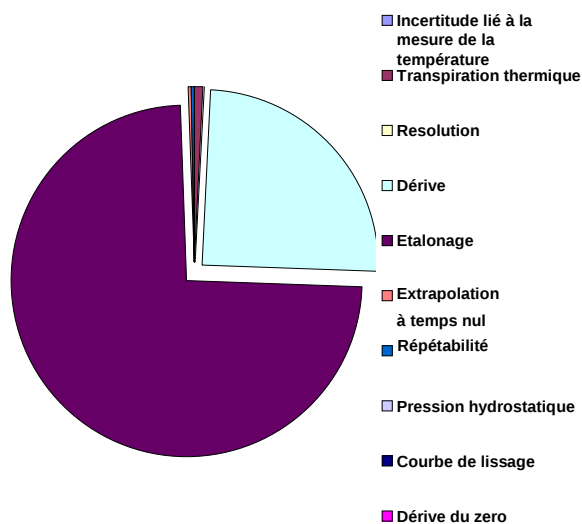


Figure 80 Contribution relative des termes des variances de pression à 214 K

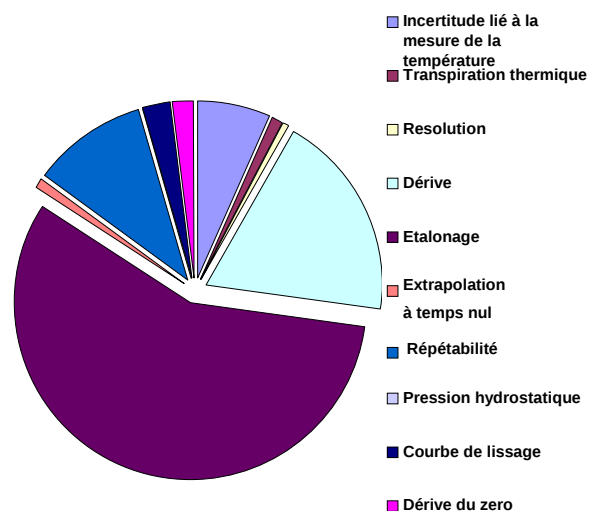


Figure 81 Contribution relative des termes des variances de pression à 263 K

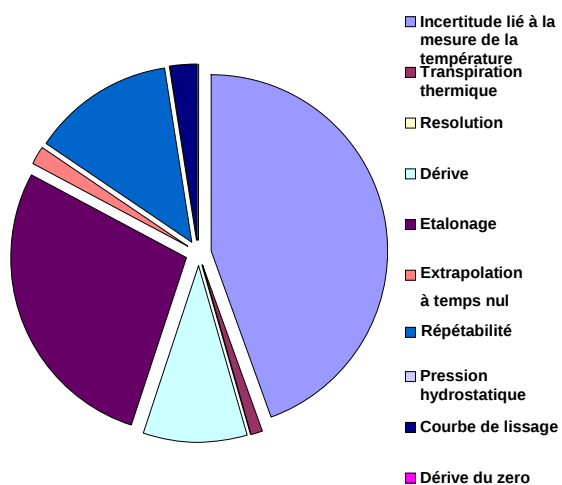


Figure 82 Contribution relative des termes des variances de pression à 253 K

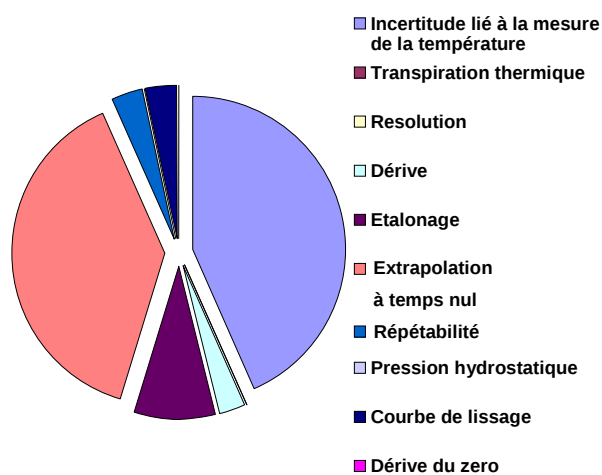


Figure 83 Contribution relative des termes des variances de pression à 303 K

Comparaison des incertitudes

La figure 84 montre l'évolution des incertitudes relatives sur la pression de vapeur saturante avec et sans la contribution de la mesure de la température. Les incertitudes de quelques travaux expérimentaux et l'incertitude de l'équation de Wexler sont également représentées.

Le bilan d'incertitudes de ce travail englobe les incertitudes liées à la performance des capteurs de pression et de température telles que l'incertitude d'étalonnage, l'incertitude de dérive et les incertitudes liées à la qualité de la mesure telles que la répétabilité et l'erreur d'extrapolation reproductibilité. Par contre les incertitudes des travaux expérimentaux représentées dans la figure ci-dessous sont généralement basées sur les performances capteurs. Afin de pouvoir comparer correctement les résultats expérimentaux, nous avons rapporté, dans la figure ci-dessous, les incertitudes d'étalonnage de nos capteurs.

Marti [1993] annonce une incertitude de capteur égale à 2000 ppm pour les pressions allant de 20 Pa jusqu'à 610 Pa. Au-dessous de cette pression, une incertitude de 10.000 ppm est donnée, mais nous ne pouvons malheureusement pas vérifier cette incertitude car aucune information n'est donnée sur l'appareil utilisé

Jancso annonce une incertitude de 0.04 Pa pour les températures au dessus de 255 K et de 0,4 Pa pour les températures au-dessous, ceci correspondant à des incertitudes relatives allant de 740 ppm à 272 K jusqu'à $5 \cdot 10^6$ ppm à 194 K.

Douslin [Dou65 et Dou71] annonce en 1965 une incertitude liée à la balance manométrique utilisée, entre 271 K et 242 K, entre 0,13 Pa et 0,28 Pa, ce qui correspond à des incertitudes relatives comprises entre 540 ppm et 3888 ppm. En 1971, Douslin annonce une incertitude comprise entre 0,33 Pa et 0,81 Pa, pour des températures entre 273 K et 293 K, correspondant à des incertitudes relatives allant de 660 ppm à 350 ppm.

Besley et Bottomley [Bes73] estiment l'incertitude totale entre 0,34 Pa et 0,38 Pa, de 273 K et 298 K 610 Pa. Cela correspond à une incertitude relative allant de 560ppm à 120 ppm.

Wexler propose dans son article de 1971 [Wex71] un bilan d'incertitudes établi à partir des incertitudes des paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des ses équations, lorsqu'une estimation de ces incertitudes existe, tel que: B' et C' les coefficients du viriel B' et C' , la constante de gaz parfaits R et le facteur de compressibilité Z ... etc (voir le chapitre2). Cette incertitude est de 1765 ppm à 0 °C.

Ces équations ont été revisitées en 1976 pour tenir compte de la nouvelle valeur au point triple de l'eau, mesurée par Guildner et des données expérimentales de Stimson [Sti69]. Par conséquence Wexler [Wex76] adopte l'incertitude de Guildner pour le point triple de l'eau qui est donnée à 16 ppm. Cette incertitude est plus basse que le niveau de performance actuel obtenu par un manomètre à piston FPG8601 qui est de l'ordre de 50 ppm. Entre le point triple et 100°C Wexler estime l'incertitude à 50 ppm, correspondant au maximum d'écart entre les valeurs calculées par Wexler et les données de Stimson [Stim69] de 25 °C à 100 °C

Les incertitudes des données expérimentales de Stimson [Sti69] sont calculées avec un coefficient d'élargissement $k=3$. Une reproductivité de 20 ppm est annoncée sur l'ensemble de la plage de mesure. Ces mesures ont été réalisées entre 1942 et 1949. Il est très probable que certaines composantes de l'incertitude n'aient pas été considérées dans le bilan d'incertitude.

L'amélioration des moyens de mesure, par conséquence les incertitudes des étalonnages, engendre une nette amélioration de l'incertitude totale. C'est pourquoi nous observons une amélioration des incertitudes d'étalonnages par rapport aux autres mesures expérimentales. L'introduction des autres composantes d'incertitude dans le bilan total, notamment la composante de la dérive, la composante liée à la mesure de la température et la composante de la reproductibilité, engendre une augmentation de ce bilan.

D'une manière générale, l'incertitude relative sur la pression de vapeur saturante en équilibre Vapeur / Liquide est inférieure à celle de l'équilibre Vapeur / Glace. Cela est dû principalement à la difficulté de mesurer la pression et à l'apparition des phénomènes parasites. Cependant, ce bilan permet de diminuer l'incertitude sur les valeurs de pression de vapeur saturante dans l'intervalle de température allant de 273 K et 228 K.

En effet, dans la plage de température allant de 273,16 K à 233 K, l'incertitude totale varie de 500 ppm à 1778 ppm. Dans la plage de température allant de 273,16 K à 258 K, le changement de capteur permet de diminuer l'incertitude jusqu'à 402 ppm à la température de 253 K. Cette incertitude est très proche de celle donnée par Fernicola qui est de 446 ppm. En allant vers les températures et les pressions les plus basses, l'incertitude totale augmente. Au-dessous de 223 K, elle varie de 5083 ppm à 24611 ppm.

Les incertitudes pour l'équilibre Vapeur/ Liquide sont très proches des incertitudes annoncées par Stimson. En effet, dans la plage allant de 273,16 K jusqu'à 303 K, ces incertitudes varient de 498 ppm à 247 ppm. L'incertitude d'étalonnage, elle, varie entre 70 ppm et 340 ppm.

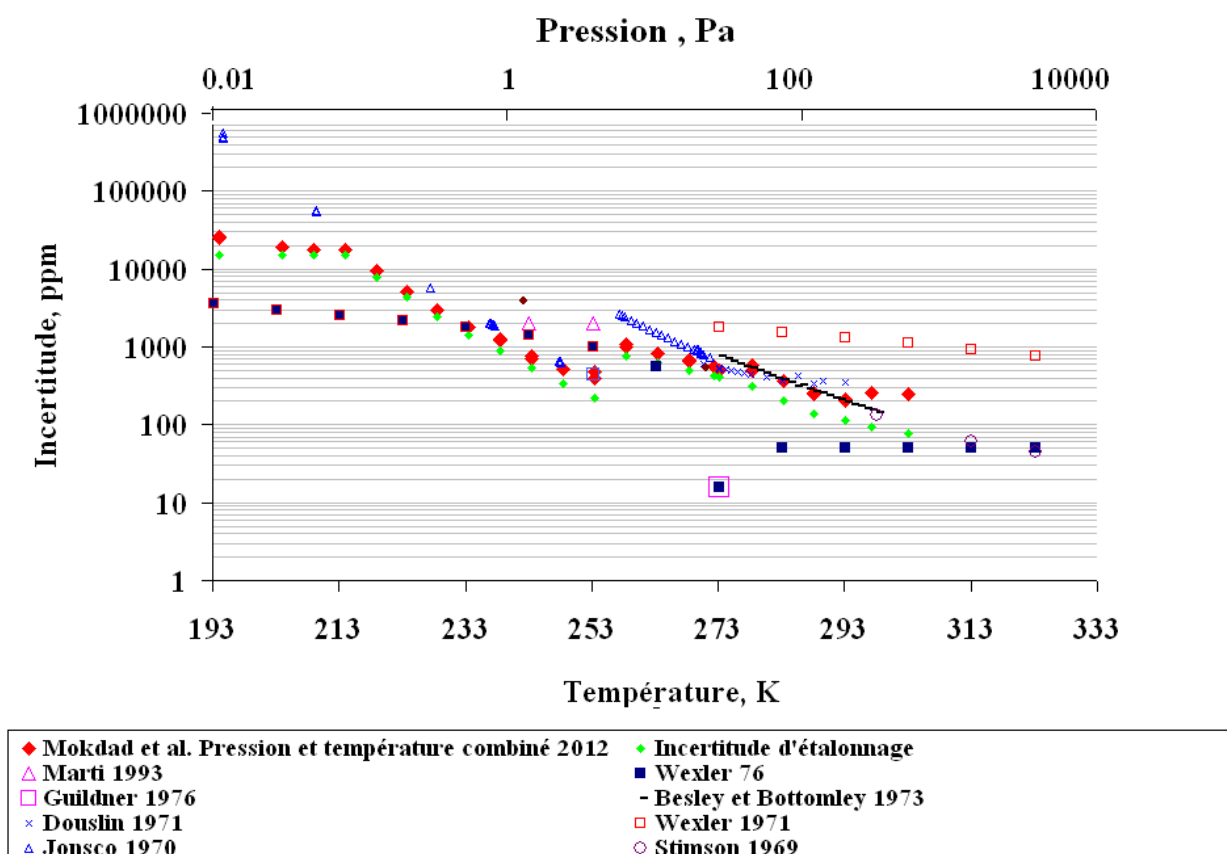


Figure 84 Comparaison des incertitudes de la pression de vapeur saturante

Résultats des mesures expérimentales

Les tableaux (26 et 27) présentent respectivement les résultats expérimentaux en configuration simple (utilisation de gaz d'échange) et en configuration quasi-adiabatique. Un intervalle de température de 5°C est choisi entre chaque mesure. Ces mesures sont répétées au moins deux fois pour chaque température afin d'estimer la répétabilité des mesures (voir le chapitre précédant).

À l'équilibre thermodynamique, chaque point est obtenu au cours d'un intervalle de temps d'au moins 45 minutes pour les pressions de vapeur saturante de la glace d'eau. Cet intervalle est réduit à 20 minutes pour les pressions de vapeur saturante de l'eau liquide. En effet, pour les hautes pressions, l'équilibre statique entre le calorimètre et les capteurs de pression s'obtient plus rapidement. De plus, le taux de fuite devient négligeable devant la pression de vapeur mesurée.

Lors de ces mesures, les corrections dues à la transpiration thermique et à la pression aérostatique sont prises en compte.

La première correction est la transpiration thermique. Dans cette étude, la température T_1 est la température de la vapeur d'eau dans la cellule. Elle varie entre 373,15 K et 193,15 K et la température T_2 est celle de la thermalisation des capteurs de pression (environ 303,15 K).

Suite à l'étude que nous avons menée sur la transpiration thermique, nous avons utilisé la correction de Knudsen (équation 89) pour le régime moléculaire, ce qui correspond à des températures de saturation entre $T_{\text{sat}} = -75^\circ\text{C}$ et $T_{\text{sat}} = -80^\circ\text{C}$.

Pour le régime intermédiaire, nous avons choisi d'utiliser la correction de Yasumotto (équation 89), obtenue par la première méthode. Avec :

$$A = 1,5 \times 10^6 \text{ (torr.mm.K}^{-1}\text{)}^{-2}, B = 1,0 \times 10^2 \text{ (torr.mm.K}^{-1}\text{)}^{-1}, C = 6,5 \times 10 \text{ (torr.mm.K}^{-1}\text{)}^{-1/2}.$$

L'effet de la transpiration thermique sur nos mesure est présenté dans la figure 85 et est exprimé sous la forme d'un écart relatif tel que :

$$Correction = \frac{e_{i,w}(\text{data brut}) - e_{i,w}(\text{data corrigé})}{e_{i,w}(\text{data brut})} \quad \text{Équation 110}$$

Cette figure montre l'évolution de la correction de l'effet de transpiration thermique et du nombre de Knudsen en fonction de la température. La correction de la transpiration thermique est exprimée en écart type relatif entre la mesure brute et corrigée en fonction de la température d'équilibre. Le nombre de Knudsen dans cette étude s'étend de 0,00001 à +100°C jusqu'à 13 à -80 °C. La correction atteint une valeur maximale d'environ 20 % à -80°C.

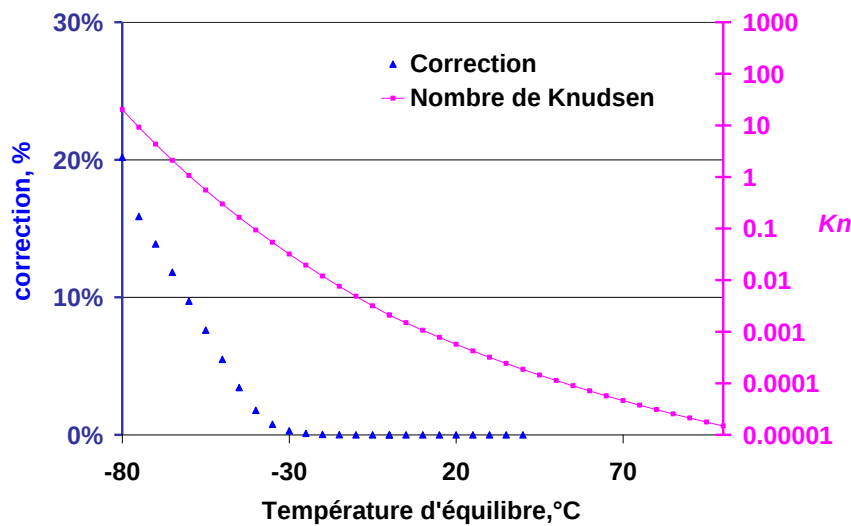


Figure 85 Correction de la transpiration thermique

La deuxième correction est la correction de la pression aérostatique, elle est calculée à partir de l'équation 86. Cette pression est due à une différence de hauteur, Δz entre l'interface vapeur-phase condensée et le plan de référence du capteur de pression. Dans le nouveau dispositif de mesure, la hauteur entre les capteurs de pression et la cellule est de $\Delta z = 0,270 \text{ m} \pm 0,01 \text{ m}$

Nous présentons les résultats des mesures expérimentales en deux parties:

- Equilibre Vapeur / Glace,
- Equilibre Vapeur / Liquide.

Les données de la littérature et les résultats actuels p_{data} sont exprimés en écart relatif par rapport à au modèle de Wexler corrigé par Sonntag $p_{sonntag}$ considéré comme l'équation de référence en hygrométrie:

$$Ecart\ relatif = \frac{p_{i,w}(Sonntag) - p_{i,w}(data)}{p_{i,w}(Sonntag)} \quad \text{Équation 111}$$

Les équations et les mesures antérieures à 1990 sont ramenées à l'échelle de température EIT90 sur l'ensemble des graphes ci-dessous.

Les figures présentées ci-dessous sont divisées en plages de températures correspondantes aux moyens de mesures de la pression de vapeur :

1. Dans la plage de température allant de 303,15 K à 253,15 K, la mesure de la pression est réalisée avec le capteur de pression MKS 100 Torr (Echelle 1),
2. Dans la plage de température allant de 278,15 K à 253,15 K, la mesure de la pression est réalisée avec le capteur de pression MKS 100 Torr (Echelle 0,1),
3. Dans la plage de température allant de 253,15 K à 228 K, la mesure de la pression est réalisée avec le capteur de pression MKS 1 Torr (Echelle 1),
4. Dans la plage de température allant de 228 K à 193,15 K, la mesure de la pression est réalisée avec le capteur de pression MKS 1 Torr (Echelle 0,1).

Température de saturation	Pression de vapeur saturante	Température de saturation	Pression de vapeur saturante
(K)	(Pa)	(K)	(Pa)
Équilibre Glace / Vapeur			
194,3477	0,0665	238,6255	23,544
194,4329	0,0675	238,6226	23,548
199,0271	0,1405	238,6226	23,559
199,0255	0,1401	243,6093	40,238
199,0314	0,1403	248,5935	66,295
203,9571	0,2944	248,5898	66,325
203,9535	0,2952	248,5793	66,262
208,8337	0,5963	253,3531	105,387
208,8401	0,5973	253,3542	105,402
213,8266	1,1878	258,4003	169,18
213,8113	1,1859	258,3984	169,13
213,8077	1,1842	263,4804	267,99
218,7420	2,2801	263,4781	267,91
218,7502	2,2912	263,4699	267,80
223,6413	4,1907	268,4150	411,50
223,6418	4,1857	268,4142	411,36
228,6147	7,5872	272,3234	570,73
228,6200	7,5904	272,3236	570,63
232,6630	12,1322		
232,6660	12,1369		
232,6367	12,0949		

**Tableau 26 Résultats expérimentaux en configuration simple
(utilisation de gaz d'échange)**

Température de saturation (K)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Température de saturation (K)	Pression de Vapeur saturante (Pa)	Température de saturation (K)	Pression de vapeur saturante (Pa)
Équilibre Glace / Vapeur			Équilibre Liquide / Vapeur		
194,0882	0,0637	238,4903	23,199	278,2901	881,35
194,0855	0,0641	243,3923	39,055	278,2901	881,14
204,0753	0,3001	243,3920	39,056	283,2825	1239,02
204,0795	0,2996	248,3825	64,893	283,2812	1239,02
208,9688	0,6073	248,3828	64,890	288,2351	1715,0
208,9688	0,6079	253,3564	105,474	288,2356	1714,9
214,0390	1,2174	253,3565	105,529	293,1913	2344,9
214,0411	1,2173	258,4080	169,39	293,1910	2345,5
219,0554	2,3617	258,4072	169,41	297,2060	2996,1
219,0548	2,3664	258,4068	169,41	297,2020	2995,3
223,8225	4,2684	263,3316	264,58	303,1400	4244,8
223,8228	4,2695	263,3347	264,39		
228,5109	7,4845	268,3454	408,70		
233,5213	13,3549	268,3441	408,61		
233,5211	13,359	268,3428	408,56		
238,4900	23,203	272,3083	570,10		
238,4904	23,194	273,1600	611,657		

Tableau 27 Résultats expérimentaux en configuration quasi-adiabatique, recalés au point triple

Comparaison des mesures en configuration simple et en configuration quasi-adiabatique

Les mesures expérimentales avec le nouveau dispositif sont réalisées en deux campagnes de mesure :

La première en configuration simple : ces mesures sont réalisées entre Novembre et Décembre 2011 sur une plage de température allant de 193,15 K à 273 K.

La deuxième en configuration quasi-adiabatique : ces mesures sont réalisées entre Mai et Juin 2012 sur une plage de température allant de 193, K à 373 K. Cependant, nous nous contenterons de présenter les résultats obtenus entre 193,15 K à 303,15 K. Nous compléterons cette plage après l'étalonnage du thermomètre Pt25 au point d'indium.

La figure 86 présente l'écart relatif entre les pressions de sublimation des mesures obtenues lors de ces deux campagnes de mesures en comparaison avec l'équation de Sonntag [Son90].

Les mesures obtenues donnent un maximum de décalage de 0,18 % dans la plage allant de température allant de 272 K à 258 K, correspondant à des pressions de vapeur allant de 570 Pa jusqu'à 170 Pa. Cette plage concerne les mesures réalisées avec le capteur MKS 100 Torr (Echelle 0,1). Le recalage de ces valeurs par rapport à la valeur référence du point triple de l'eau mesurée par Guildner [Gui76] rapproche les écarts relatifs des deux campagnes de mesures. Le maximum de décalage entre les données corrigées et les mesures en configuration simple devient de 0,1 %.

Le recouvrement des mesures de pression entre le capteur 100 Torr et le capteur 1 Torr, notamment à 105 Pa, justifie le recalage au point triple. D'autant plus que dans la plage de température positive, cet ajustement ramène les valeurs des écarts relatifs des données corrigées à des niveaux très proches de la valeur de l'équation de Sonntag.

Puisque l'effet d'une pollution de l'eau est écarté, nous rappelons que nous avons trouvé une valeur de température du point triple d'environ 0,5 mK plus basse par rapport à la valeur d'étalonnage, ce qui correspond à une pression de 0,02 Pa, et environ 0,004 % d'écart relatif.

Nous attribuons cet offset à une probable dérive du capteur de pression 100 Torr, survenue entre Novembre 2011 et Mai 2012.

Les écarts relatifs des mesures en configuration simple et les données recalées par rapport au point triple présentent la même allure dans la plage de température allant de 273 K à 208 K. Cet écart augmente à basse température. Le maximum d'écart observé entre les deux configurations est de l'ordre de 0.2 % à 228 K. Au-dessous de 208 K l'écart relatif de nos mesures est compris entre + 0,3 % et -0,5 %.

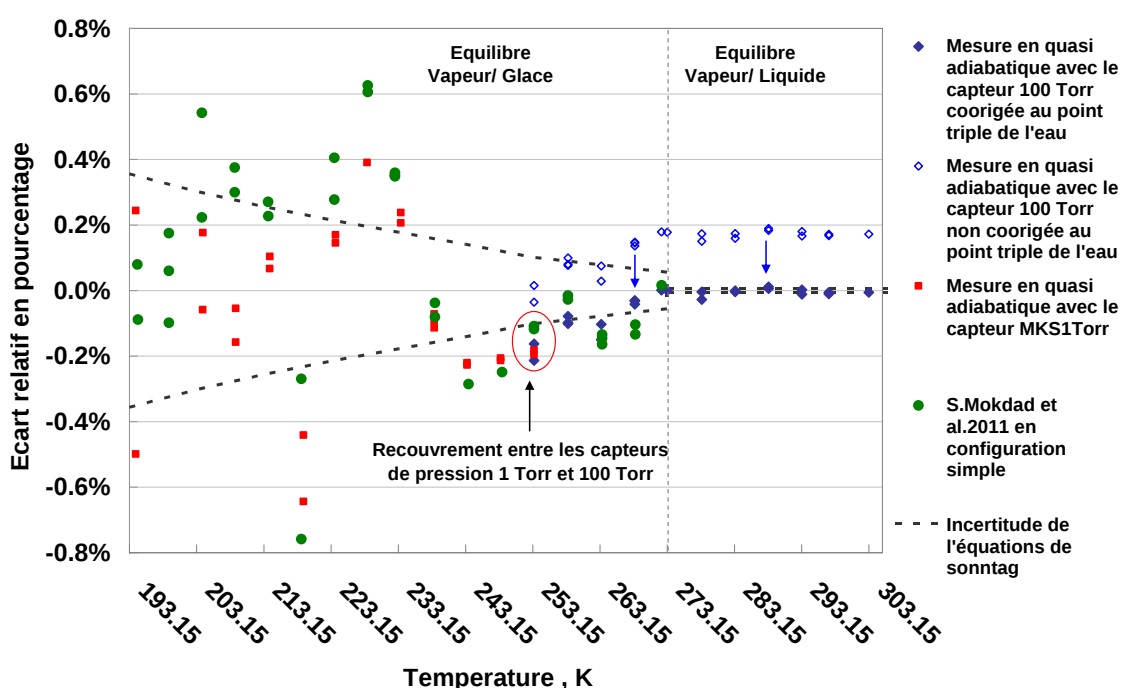


Figure 86 Écart type relatif des mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante par rapport à l'équation de Sonntag

Équilibre Vapeur / Glace - Comparaison avec les données expérimentales de la littérature

Les figures 87-A et 87-B présente l'écart relatif entre les pressions de sublimation de nos mesures (les mesures préliminaires et les mesures obtenues avec le nouveau dispositif expérimental, ainsi que les données expérimentales de la littérature en comparaison avec l'équation de Sonntag [Son90].

En dépit d'une incertitude sur la température relativement grande (tableau 8), la majeure partie des écarts relatifs des mesures préliminaires est comprise entre -3% et $+2,5\%$. Les principaux effets qui peuvent être à l'origine de cet écart sont les impuretés, l'air dissous et l'instabilité des mesures à basses températures [Mok10].

Dans la plage de température allant de 253,15 K à 273,16 K, les écarts relatifs des mesures obtenues avec le nouveau dispositif expérimental sont en décroissance avec la décroissance de la température, ils présentent à 263,15 K un extremum de $-0,11\%$ en configuration simple et $0,18\%$ en quasi-adiabatique. Néanmoins les barres d'incertitudes de nos résultats se chevauchent avec les incertitudes de l'équation de Sonntag. Le comportement décroissant des écarts relatifs est à l'inverse des écarts relatif des mesures de Fernicola [Fer10]. Ces derniers sont en croissance avec la décroissance de la température, ils atteignent un maximum de $+0,06\%$ à 258 K. Le même comportement est observé également sur les données de Marti et Mauersberger [Mar93]. Les données de Douslin [Dou65] sont plutôt en accord avec les données de Sonntag dans cette plage de température. L'écart relatif entre les valeurs de Sonntag et les données Jancsó [Jon70] est compris entre $+0,2\%$ et $-0,1\%$ dans cette plage de température.

Dans la plage de température allant de 228 K à 258 K, les écarts de nos mesures présentent un comportement décroissant en fonction de la température, atteignant à 243,6 K une valeur extremum de $-0,23\%$ en configuration quasi-adiabatique et $-0,28\%$ en configuration simple, puis croissant jusqu'un maximum de $+0,39\%$ en quasi-adiabatique et $+0,6\%$ en configuration simple à 228,52 K. Cet écart est en accord avec l'écart observé pour la mesure

de Fernicola (0,58 %). À l'inverse, l'écart relatif des mesures de Marti est décroissant sur toute cette plage de température. La forme des écarts relatifs de nos mesures et ceux de Fernicola sur la plage de température allant de 238 K à 223 K demande une investigation complémentaire. L'une des hypothèses privilégiées porte sur la correction de la transpiration thermique.

La bonne reproductibilité des mesures obtenues 105 Pa (avec le capteur 1 Torr et 100 Torr) élimine la possibilité d'un impact due au changement de capteur, semblable à celui observé sur les mesures de Fernicola et Marti. En effet ces derniers présentent des sauts d'écart relatif entre 258,15 K et 253,15 K allant de +0,08 % à -0,16 % pour les mesures de Fernicola et de +0,08 % à -0,4 % pour les mesures de Marti. De la même manière le changement d'échelle à 233 K (passage à l'échelle 0,1) n'a pas eu d'impacte sur le comportement de l'écart relatif, puisque ce dernier continue d'augmenter de la même manière. Nous remarquons également que les écarts relatifs des mesures de Fernicola présentent un offset par rapport à nos mesures.

Dans la plage de température allant de 213 K à 228 K, l'écart relatif de nos mesures décroît à nouveau, elle atteint à 219 K un extremum de -1,3 % en configuration simple et -0,64 % configuration quasi-adiabatique. L'écart relatif des mesures de Marti continue de décroître avec la décroissance de la température, atteignant un extremum de -1,7 % de 213 K. Le signe de cet écart reflète une erreur systématique, d'après [Boy99], cette erreur peut être due à une erreur de mesure de la température d'équilibre. L'écart relatif des mesures de Jancsó est également négatif, il est compris entre -2,5 % et -4 % à 227 K.

Au-dessous de 213,15 K, nous avons extrapolé les coefficients d'étalonnage du capteur 1 Torr. Dans cette partie l'écart relatif de nos mesures (les deux configurations) est compris entre +0,23 % et -0,48 %. L'écart relatif des mesures de Marti atteint sa valeur la plus basse de -2 % à 293 K. Le signe des écarts relatif des données du Marti est constant ce qui reflète une erreur systématique sur les mesures de la température d'après [Boy99].

Les mesures de Jancsó et al. [Jan70] présentent un écart relatif très éloigné de nos mesures et des mesures de Marti [Mar93], cet écart est d'environ -20 % à 194 K. Un tel écart peut être expliqué par la présence d'air ou d'impuretés volatiles puisque la méthode statique est très sensible à ce type d'effet [Boy99]. De plus nous n'avons pas d'information concernant l'application de la correction de transpiration thermique. C'est pourquoi nous avons proposé une correction de ces mesures par rapport à l'effet de la transpiration thermique (figure 88).

En supposant une thermalisation du capteur de pression à 45°C et une longueur géométrique caractéristique de 0,0046 mm. La figure 88 montre qu'avec l'application de cette correction les résultats de Jancsó semblent se rapprocher de nos mesures, les nouveaux écarts sont compris entre +0,2 % et -0,6 % à 222 K et entre +3 % et -1 % à 194 K.

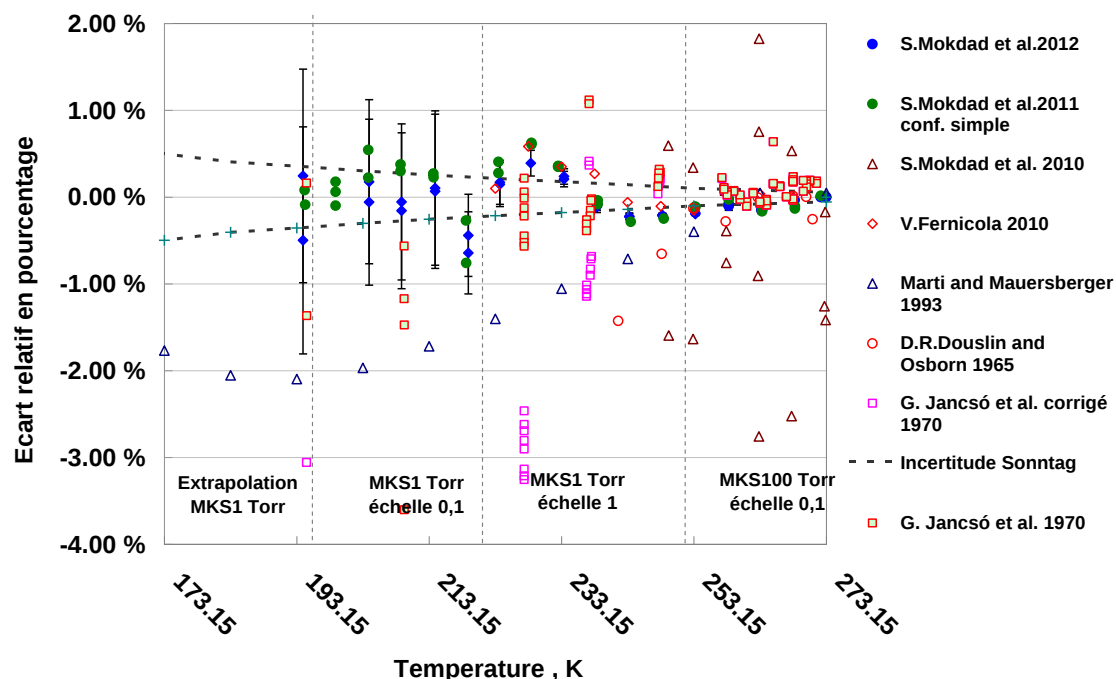


Figure 87-A Écart type relatif des mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag

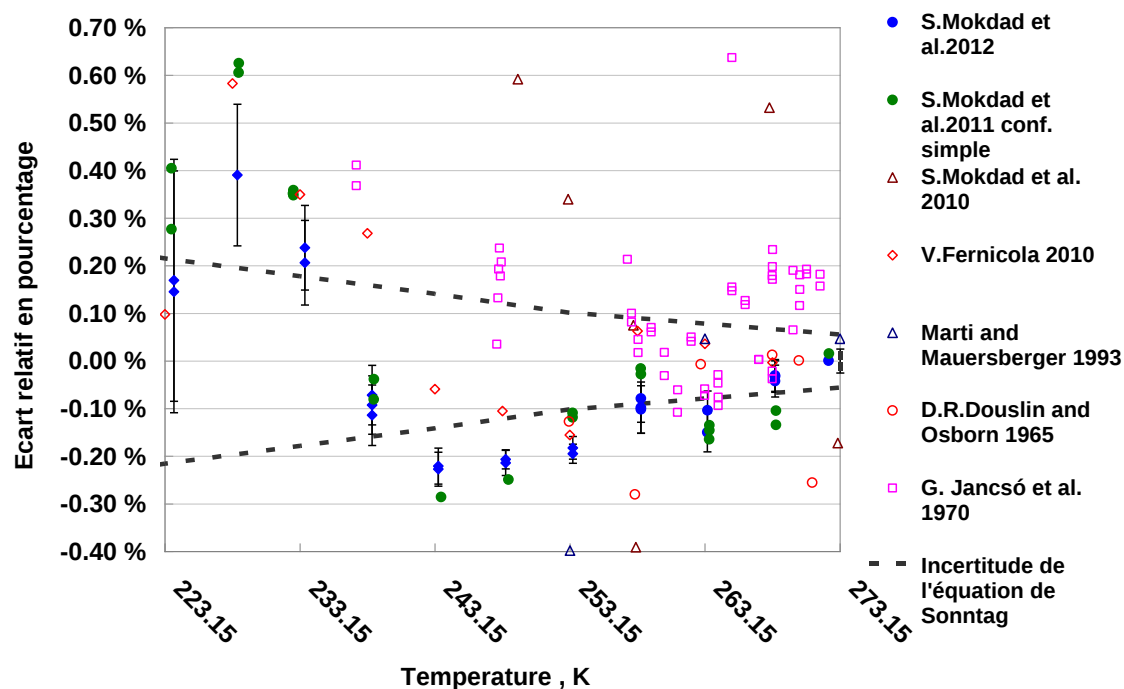


Figure 87-B Écart type relatif des mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag

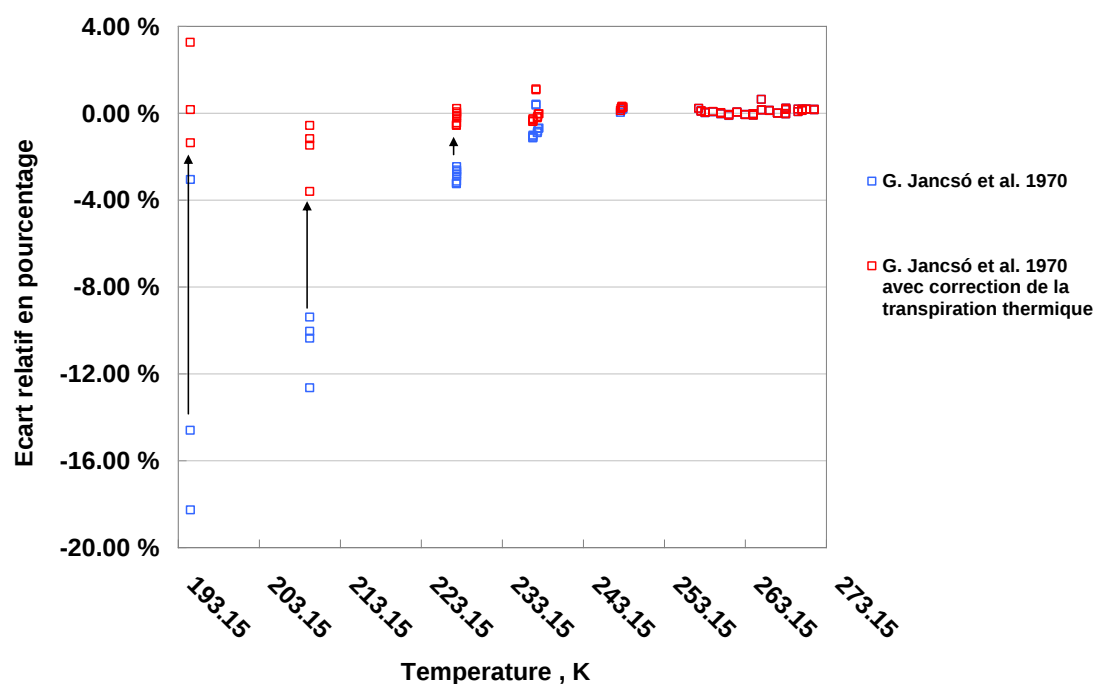


Figure 88 Écart relatif des mesures expérimentales de Jancsó et al. avec et sans correction de la transpiration thermique par rapport à l'équation de Sonntag

Équilibre Vapeur / Glace - Comparaison avec les équations théoriques de la littérature

Dans les figures 89-A et 89-B, nous avons représenté l'écart relatif de ce travail et certains travaux théoriques de la littérature, avec les valeurs calculées à partir de l'équation Sonntag pour les pressions de sublimation de la vapeur d'eau.

Les écarts relatifs de l'équation de Buck [Buck96] et les équations de l'IAPWS (1995 et 2008) [Iap08] [Wag02] sont inclus dans l'incertitude de l'équation de Sonntag. Ce qui est logique pour la formule de Buck puisque cette dernière est une réévaluation des constantes de la formule de Magnus par une comparaison min-max avec l'équation de Wexler [Wex76]. Les tables de Smithsonian basées sur l'équation de Goff et Gratch [Gof46] présentent un offset d'environ +0,15 % au-dessus de l'équation de Sonntag.

Dans la plage de température allant de 238 K à 268 K, les écarts relatifs de l'ensemble de ces équations sont au dessus de l'écart relatif de nos valeurs expérimentales. La réévaluation de la

formule de Goff et Gratch par Feistel et Wagner [Fei06] engendre un écart relatif négatif. Cette équation passe par un point triple d'environ -0,11 % de la valeur du point triple de Guildner. L'équation Feistel et Wagner semble la plus proche de nos mesures expérimentales dans la plage de température allant de 268 K à 238 K. La forme simpliste de l'équation de Murray [Mur67] semble être à l'origine de l'augmentation très importante de cette équation au delà de 263 K.

Dans la plage de température au-dessous de 213 K, les équations les plus récentes présentent des écarts relatifs négatifs. Mais vu les incertitudes de ces équations de nos mesures, on peut considérer qu'elles sont en accord avec nos résultats expérimentales et les valeurs de l'équation de Sonntag.

Les incertitudes élevées sur la mesure des basses pressions, les difficultés liées à la correction du terme correctif de la transpiration thermique ainsi que la difficulté de la mesure des paramètres expérimentaux sur lesquels sont basées les équations théoriques peuvent expliquer une partie des écarts observés.

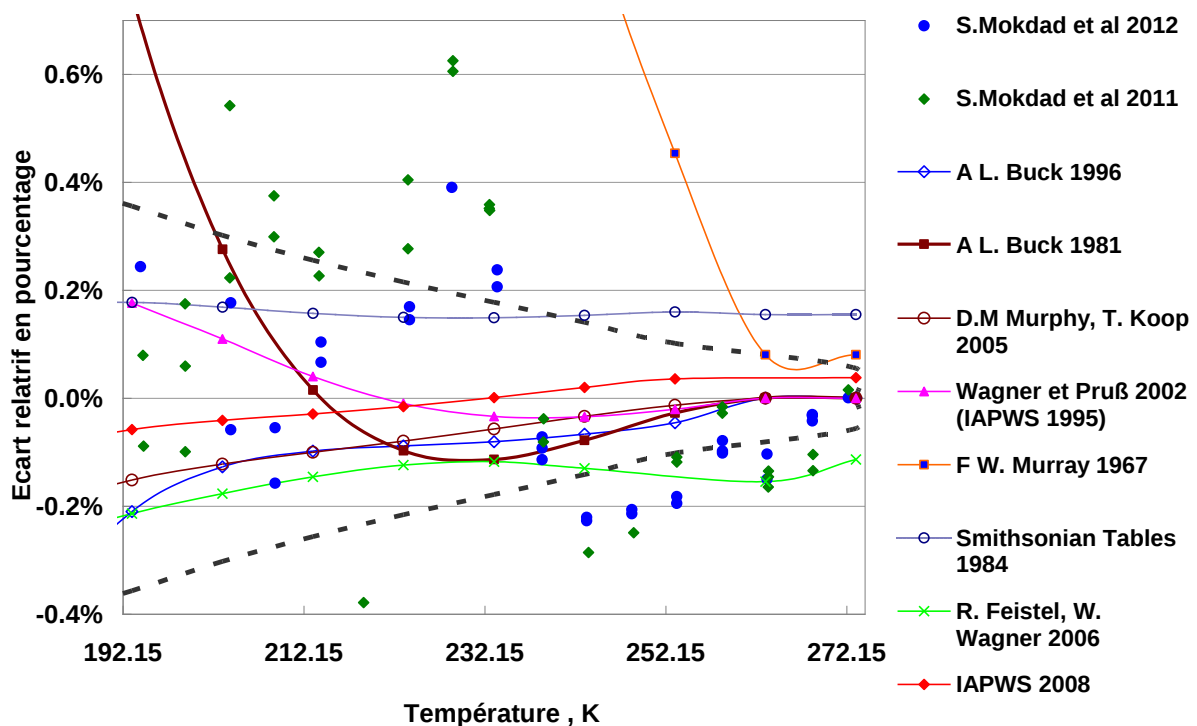


Figure 89-A Écart type relatif des principaux travaux théorique de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag

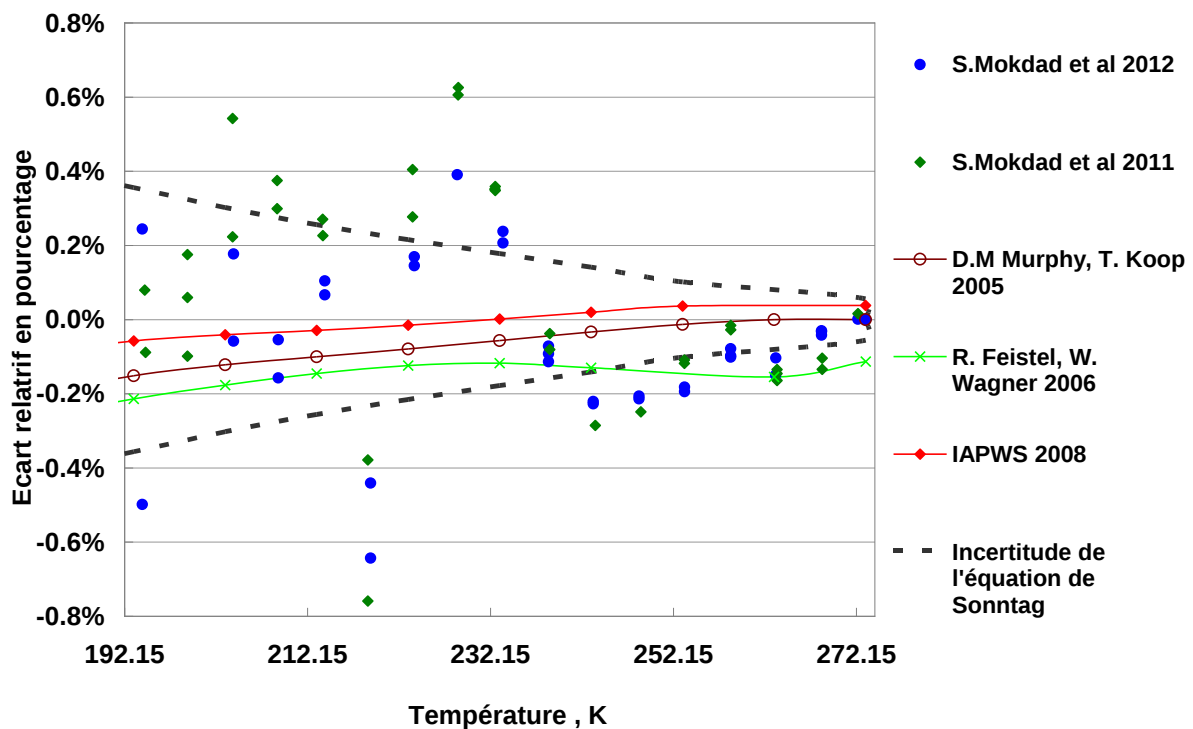


Figure 89-B Écart type relatif des principaux travaux théorique de la pression de vapeur saturante de la glace d'eau par rapport à l'équation de Sonntag

Équilibre Vapeur / Liquide - Comparaison avec les données expérimentales de la littérature

Les figures 90 et 91 représentent l'écart relatif entre les valeurs de l'équation de Wexler corrigée par Sonntag [Son90] et les données expérimentales de Douslin [Dou71], Stimson [Sti69], Besley et Bottomley [Bes73], Guildner [Gui76], les résultats de nos mesures préliminaires réalisés en 2010 au laboratoire LSA ainsi que les résultats des mesures obtenues avec le nouveau dispositif expérimental en configuration quasi-adiabatique.

Les données de Stimson [Sti69] et du point triple de Guildner [Gui73] sont en bon accord avec les valeurs calculées par l'équation de Sonntag, ce qui est logique, puisque les données de ces auteurs ont été utilisées par Wexler pour établir son équation.

Les données de Douslin présentent un écart relatif négatif par rapport à l'équation de Sonntag. Cet écart présente un extremum d'environ -0,1 % dans la gamme de température comprise entre 273,15 K et 293,15 K. L'écart observé est probablement dû à la présence d'air dissous qui peut provoquer une augmentation des pressions mesurées.

Les données de Besley et Botomly [Bes73] présentent un écart relatif positif par rapport à l'équation de Sonntag. Cet écart tend vers le zéro à partir de 284 K. L'écart relatif positif pourrait être expliqué par le phénomène d'adsorption dans les tubes de prise de pression [Boy99] ce qui engendre une réduction globale de la pression dans le système.

L'écart relatif entre des mesures préliminaires et les valeurs calculées à partir de l'équation Sonntag est inférieure à 0,08 % entre 273,73 K et 303,15 K. Au dessus de 303,15 K, nous observons un écart croissant entre nos mesures et l'équation de Sonntag. Cet écart atteint une valeur de 0,4% à 373 K. Ce comportement est reproductible pour trois campagnes de mesures et peut être attribué à une dérive du capteur de pression.

Les mesures réalisées avec le nouveau dispositif expérimental en configuration quasi-adiabatique sont des mesures de très haute qualité métrologique. Le maximum de répétabilité inférieur à 100 ppm sauf au point 278,3 K (200 ppm).

Dans la plage de température allant de 273,15 K jusqu'à 303,15 K, la pression de vapeur saturante est mesurée dans cette plage au moyen de capteur de pression, MKS 100 Torr en utilisant l'échelle 0,1 et l'échelle 1. Nous avons rapporté dans la figure 91 les valeurs de mesure non corrigées au point triple ainsi que les valeurs corrigées les valeurs corrigées.

Au-dessous de 303,15 K les valeurs brutes « data non corrigée » sont inférieures aux valeurs de l'équation de Sonntag, l'écart relatif observé est compris entre 0.15 % et 0.18 %. La correction de ces valeurs par rapport au point triple Guildner rapproche les nouvelles valeurs de l'équation de Sonntag et les mesures expérimentales de Stimson. L'écart relatif est compris entre - 0,02 % et + 0,01 %.

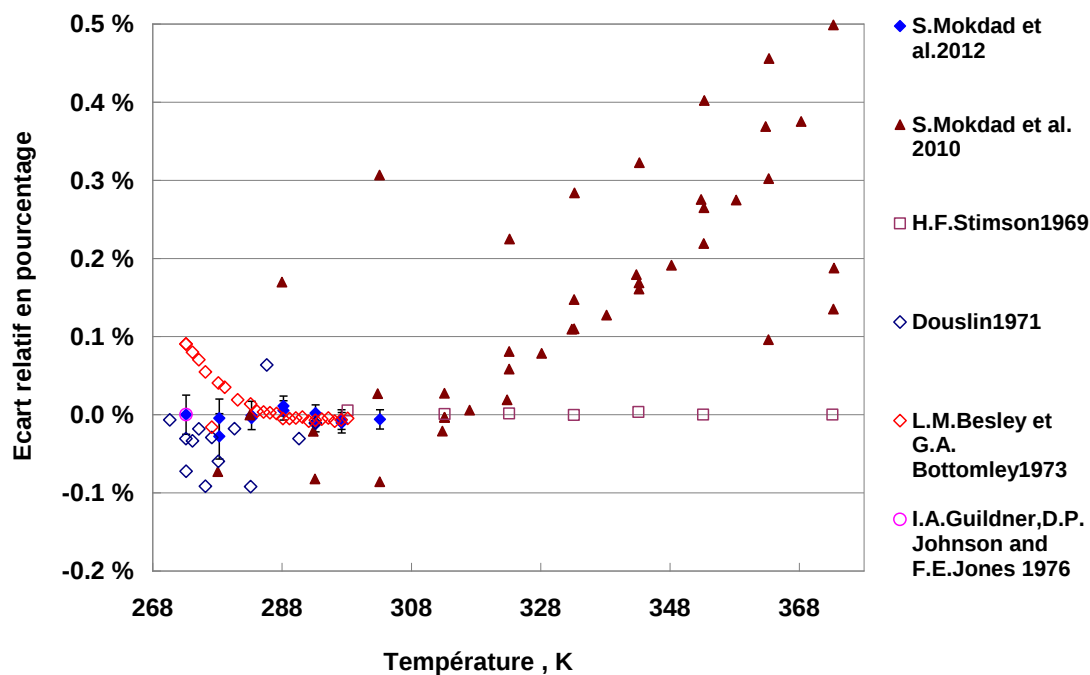


Figure 90 Écart type relatif des mesures expérimentales de pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 268 K à 373 K

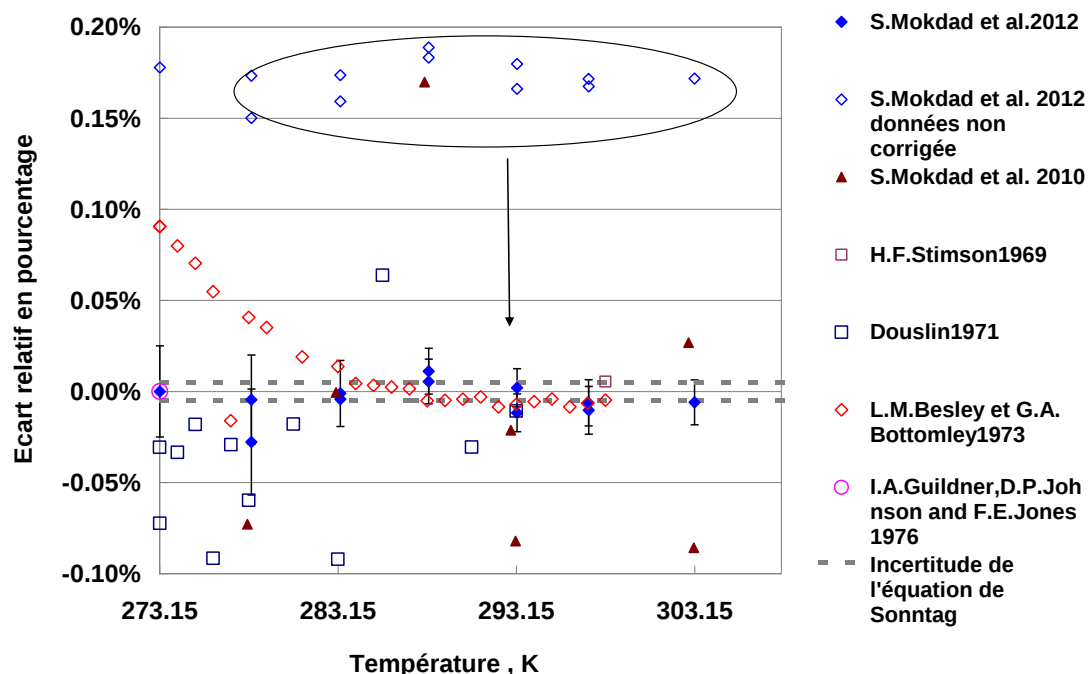


Figure 91 Écart type relatif des mesures expérimentales de pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 268 K à 308 K

Équilibre Vapeur / Liquide - Comparaison avec les équations théoriques de la littérature

Les figures 92 et 93 représentent l'écart relatif des mesures expérimentales obtenues avec le nouveau dispositif en « configuration quasi-adiabatique », les mesures préliminaires et certains travaux théoriques de la littérature avec les valeurs calculées à partir de l'équation Wexler corrigée par Sonntag.

Au-dessous de 303 K, l'écart relatif des relations théoriques est positif, un maximum de 0,15 % est observé avec les tables Smithsonian. Au dessus de 303 K, l'écart relatif des équations de Bolton, Buck, Murphy et Murray présente un comportement décroissant par rapport à l'équation de Sonntag. Ces équations présentent des écarts maximums à 173,15 K avec respectivement -3,3 %, 2,1 %, 0,6 % et 0,8 %.

L'équation de Goff [Gof48] présente un comportement inverse, puisque l'écart relatif entre l'équation Sonntag et celle de Goff augmente avec l'augmentation de la température, elle atteint un maximum de 0,19 % à 373,15 K. L'écart relatif entre des mesures préliminaires et les valeurs calculées à partir de l'équation Sonntag montre le même comportement que celui de l'équation de Goff.

Les écarts relatifs des mesures obtenues en configuration quasi-adiabatique non corrigées par rapport au point triple, sont proche des données des tables Smithsonian [Smi84]. L'application de cette correction ramène ces valeurs au plus près des données des équations de Sonntag, Wagner et Prub [Wag02] et de la formule de Murphy et Koop [Mur05]. Ces résultats expérimentales confirme et approuve la validité de ces équations dans la plage de température allant de 273.16 K à 303 K.

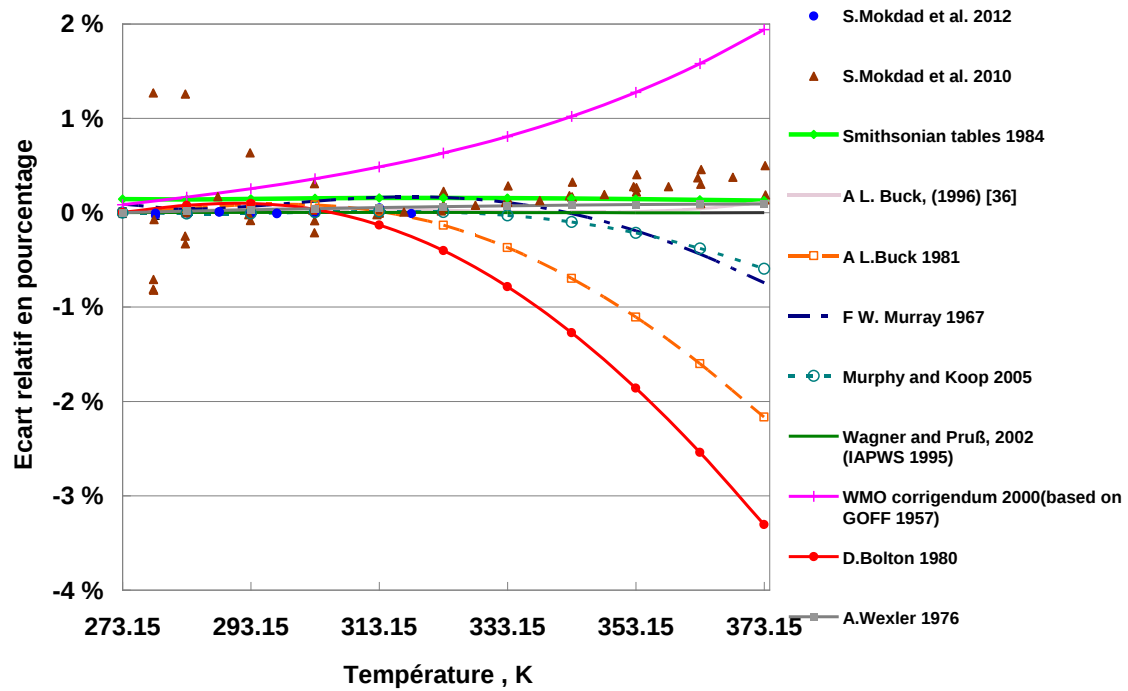


Figure 92 Écart type relatif des données théorique de la pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 273,15 K à 373,15 K

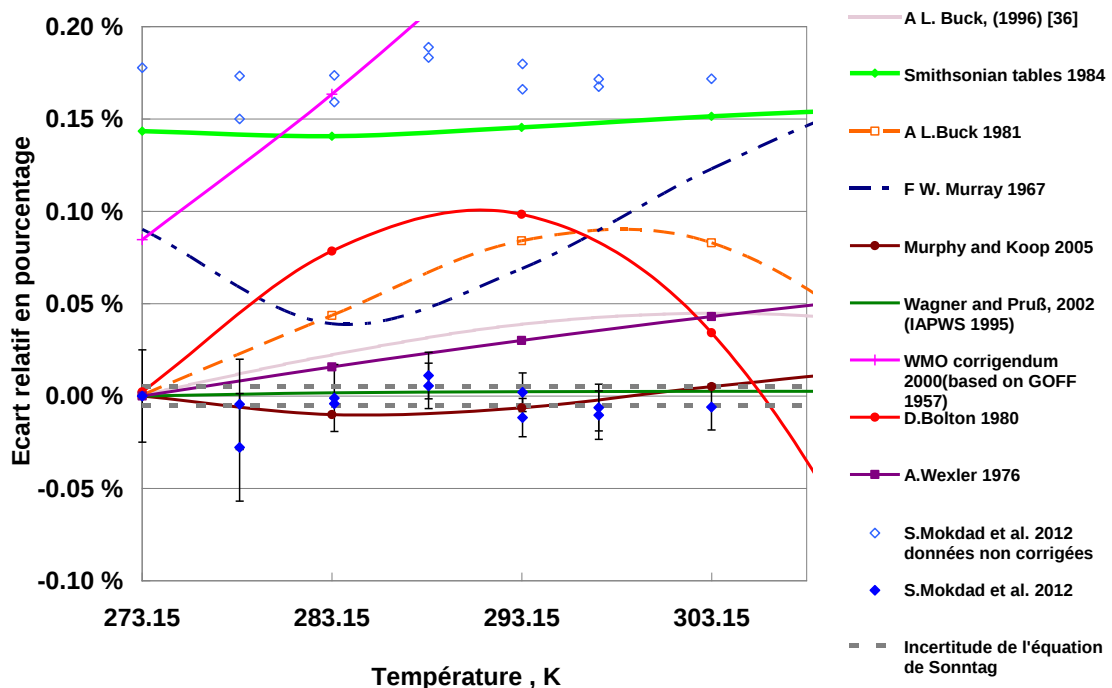


Figure 93 Écart type relatif des données théorique de la pression de vapeur saturante de l'eau liquide par rapport à l'équation de Sonntag dans la plage de température allant de 273,15 K à 303,15 K

VII. Conclusion

La détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau pure constitue un axe de recherche des laboratoires nationaux de métrologie européens pour l'amélioration des références métrologiques en humidité.

Aujourd'hui il existe un consensus dans le domaine de la métrologie pour l'utilisation de l'équation de l'IAPWS et l'équation de Wexler modifiée par Sonntag [Son90]. Or, l'analyse de cette dernière montre la difficulté liée à son établissement. En effet, l'étude bibliographique de la littérature montre des écarts importants entre cette relation et les autres équations et travaux expérimentaux permettant d'accéder au couple température / pression de vapeur saturante. De plus, Les incertitudes sur la pression de vapeur saturante sont mal définies et restent relativement importantes en particulier au-dessus de la glace. C'est pourquoi il a été indispensable de réaliser de nouvelles mesures de la pression de vapeur saturante avec les incertitudes associées, en accord avec l'état de l'art des moyens technologiques actuels

L'étude bibliographique menée dans cette thèse a permis de dégager les principaux travaux expérimentaux. Il apparaît que la méthode statique est l'une des techniques les plus versatiles et les plus appropriées sur le plan métrologique pour mesurer le couple pression et température. Sur la base de ces recherches, nous avons choisi d'utiliser cette technique. Néanmoins, cette méthode nécessite de prendre en compte un certain nombre d'effets pour produire des résultats de haute exactitude. Pour cela, nous avons étudié les différents appareils statiques utilisés dans la littérature. Nous avons eu l'opportunité de travailler sur un appareil statique suite à une collaboration avec le LSA- Lyon. Grâce à cette collaboration nos premières mesures sur la pression de vapeur saturante de l'eau ont été effectuées. Cette collaboration nous a permis de nous familiariser avec la méthode statique et d'établir une liste des corrections et d'effets parasites à prendre en compte. Nous avons proposé des solutions afin d'améliorer la mise en œuvre de cette méthode et l'exactitude de ces mesures.

Le dispositif expérimental développé dans cette étude permet de mesurer la pression de vapeur d'eau sur une plage de température comprise entre 193,15 K et 373,15 K et une pression allant de 0,05 Pa à 10^5 Pa. Ce dispositif est composé d'une cellule d'équilibre placée dans un calorimètre quasi-adiabatique lui-même placé dans un système à débordement adapté

à un bain thermostaté. Cette cellule est connectée à trois capteurs de pression étalonnés au LNE, dont chaque capteur est isolé par une vanne à membrane et dont l'ensemble est placé dans un système de thermalisation. Les capteurs de pression utilisés sont des manomètres capacitifs dont la thermalisation est externe. La mesure de la température d'équilibre est faite par des thermomètres à résistance de platine étalon de type capsules (CSPRT). Ces capteurs sont étalonnés à la référence nationale au LNE-Cnam.

Les principaux développements sur ce dispositif expérimental visent à minimiser ou mieux contrôler certains effets tels que :

- Le couplage thermique entre la cellule de mesure et les flux thermiques parasites externes, en plaçant la cellule dans une configuration quasi-adiabatique,
- Les gradients de température verticaux le long du tube de prise de pression, en plaçant le calorimètre dans un système à débordement pour une meilleure estimation de la correction de pression aérostatique,
- L'effet de la condensation, en assurant une thermalisation homogène pour tout le circuit. La température de thermalisation est maintenue à une valeur supérieure à celle de la température de la vapeur saturante,
- Les effets thermiques sur la mesure de pression, grâce également à la thermalisation des capteurs de pression,
- La contamination de l'eau et la présence d'impureté ou de gaz dissous, un effort particulier a été porté sur le remplissage de la cellule d'équilibre et le nettoyage des lignes de prise de pression afin de limiter la contamination de l'eau. Le remplissage est réalisé suivant le même protocole de remplissage que celui des cellules métalliques pour le point triple de l'eau,
- L'effet de la transpiration thermique, le contrôle de la température de thermalisation des capteurs de pression permet de diminuer l'importance et l'incertitude associées à ce terme correctif.

Ce dernier effet provoque des écarts de pression allant jusqu'à 20 % à basse pression. L'importance de cette correction nous a amené à le mettre en lumière au travers d'une étude numérique. En effet, la Simulation Directe de Monte Carlo (DSMC) a été utilisée pour étudier ce phénomène sur la vapeur d'eau dans la configuration de deux réservoirs reliés par un tube.

Les résultats numériques obtenus montrent un écart relatif avec les résultats théorique d'environ 1 %. Nous avons relevé qu'il était difficile de déterminer le type d'écoulement dans la région de transition entre le régime moléculaire et le régime intermédiaire pour les nombres de Knudsen aux alentours de 10. Ce résultat met en évidence la difficulté liée à la correction de l'effet de la transpiration thermique. Afin de surmonter cette difficulté, nous avons montré qu'il était possible d'atténuer l'effet de la transpiration thermique par l'augmentation de la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement. Ce qui permettrait, à titre d'exemple, à la température d'équilibre de 223 K de passer d'une correction de 0.22 Pa à 0.014 Pa soit des écarts en pourcentage passant de 5% à 0,4%.. Cette étude donne de nouvelles perspectives pour le développement d'une nouvelle cellule. Néanmoins nous avons minimisé l'importance de cet effet en minimisant l'écart de température entre la cellule et les capteurs de pression.

Les premières mesures avec le nouveau dispositif ont été réalisées avec la cellule d'équilibre en configuration simple, avec utilisation d'un gaz d'échange, ces mesures couvraient une plage de température d'équilibre allant de 173,15 K à 273,15 K. Une deuxième campagne a été réalisée avec le protocole de mesure en configuration quasi-adiabatique. Ces mesures couvraient une plage de température allant de 173,15 K à 303,15 K.

Suite à ces mesures, nous avons établi un bilan d'incertitude englobant les incertitudes liées aux performances des capteurs de pression et de la température, telles que l'incertitude d'étalonnage et l'incertitude de la dérive. Ce bilan englobe aussi les incertitudes liées à la qualité de la mesure comme la répétabilité et la reproductibilité.

Ce bilan d'incertitude permet de montrer la contribution de chaque terme à l'incertitude totale. Il a été conclu que les contributions de l'incertitude d'étalonnage et de dérive des capteurs sont les principales composantes au bas d'échelle des capteurs de pression. À la pleine échelle, les contributions de l'incertitude de répétabilité, de reproductibilité et de température deviennent plus importantes.

Ce bilan présente une incertitude plus faible que l'incertitude de l'équation de Wexler dans l'intervalle de température allant de 273 K à 228 K. L'incertitude totale sur la mesure de la pression de vapeur dans la plage de température allant de 273,16 K jusqu'à 303 K, varie entre 498 ppm et 247 ppm. Dans la plage de température allant de 258 K à 273,16 K, l'incertitude

totale varie de 1778 ppm à 500 ppm. Le changement de capteur de mesure permet de diminuer l'incertitude jusqu'à 402 ppm à 253 K. En allant vers les températures et pressions plus basses, l'incertitude totale augmente. Dans la plage de température d'équilibre allant de 193 K à 223 K, l'incertitude de nos mesures varie de 24611 ppm à 5083 ppm.

Une comparaison entre les mesures expérimentales obtenues lors de cette étude et les travaux de la littérature a été présentée. Dans la plage de température allant de 273,15 K à 303,15 K, l'écart relatif entre nos mesures et l'équation de Wexler corrigée par Sonntag [Son90], l'équation de Wagner et Pruß (IAPWS95) [Wag02] et l'équation de Murphy et Coop [Mur05] est compris entre -200 ppm et +100 ppm. Ces résultats sont en accord également avec les résultats expérimentaux de Stimson [Sti69].

Dans la plage de température allant de 173,15 K et 273,15 K, les écarts relatifs des mesures réalisées en configuration simple et ceux obtenus de la configuration quasi-adiabatique suivent la même allure. Les écarts relatifs s'écartent à basse température mais restent inclus dans l'incertitude de mesure. Un écart maximal est observé par rapport à l'équation de Sonntag à 228 K, avec 0,4 % en configuration quasi-adiabatique et 0,6 % en configuration simple. Un comportement similaire a été observé par rapport aux autres équations notamment l'équation de l'IAPWS 95 et IAPWS 2008. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de Fernicola [Fer10] dans la plage de température allant de 253 K à 223 K.

Dans la plage de température de 193,15 K à 218,15 K, l'écart relatif de nos mesures dans les deux configurations est compris entre - 0,8 % et + 0,23 %. A part la mesure à 218,15 K, les autres points sont inclus dans l'incertitude de l'équation de Sonntag. Au vu de ces résultats, un travail de mise en équation est entamé.

En positionnant ce travail dans un contexte plus large, nous avons contribué à l'amélioration des mesures de vapeur en général, et celui de la vapeur d'eau en particulier, à travers l'amélioration de la mesure avec la méthode statique et mieux définir l'incertitude de mesure. Les différentes solutions mises en œuvre ont permis de réduire la contribution des mesures de température dans le bilan d'incertitude globale. La part prépondérante reste essentiellement associée à la mesure de pression. Nous avons également développé un nouveau protocole de mesure pour la mesure de la pression de vapeur saturante au point triple de l'eau. L'utilisation de ce protocole avec un étalon de référence en mesure de pression tel que le manomètre à

piston FPG8601 permettrait de ré-déterminer cette pression référence. D'autre part l'utilisation du manomètre à viscosité (*SRG, Spinning Rotor Viscosity Gauge*) permettrait d'améliorer l'incertitude de la mesure de la pression de vapeur saturante de l'eau pure au-dessous de 213 K.

Bibliographie

- [Afn00] Afnor *La mesure de l'humidité*, Recueil de normes, 465 pages, 2000
- [Ame08] Ameer, D. *Modélisation analytique et simulation numérique par la méthode de Monté carlo d'un écoulement de gaz dans des micros canaux*, Thèse (17 juin 2008)
- [Ame09] Ameer, D. *Simulation of Pressure and Temperature Driven Flows in Microchannels Rarefied gaz*, dynamics Book Series: AIP Conference Proceedings, Vol. 1084, pp, 1129-1134 (2009)
- [Ari04] Arianer, J. *Technique du vide*, cours de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, 2004, <http://ipnweb.in2p3.fr/~divac/thesestages/thesestages.html> (dernier accès avril 2008)
- [Bar02] Barber, R.W, Emerson, D.R, *The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channel*, Advances in Fluid Mechanics IV, WIT Press, Southampton, UK, pp, 207-216, 2002
- [Bea36] Beattie, J.A. Blaisdell, B.E. *An expeimental study of the absolute temperature scal ,III, The reproducibility of the steam point , the effect of pressure on the steam point*, Am Acad of Arts and Sciences 71, pp, 361-373 (1936)
- [Bel08] Bell, S. Benyon, R. Böse, N. Heinonen, M. *A Roadmap for Humidity and Moisture Measurement*, International Journal of Thermophysics, 2008
- [Bes73] Besley, L.M. Bottomley, G. A. J, *Chem, Thermodynamic*, 5, 397 (1973)
- [Bir06] Bird, G.A. *Direct Simulation Monte Carlo Method*, [http ://gab.com,au/](http://gab.com.au/) (2006)
- [Bir94] Bird, G.A. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas _ows*, Oxford University Press, New York (1994)
- [Bla01] Blanquart, B. *Étude et réalisation d'un nouveau générateur d'air humide ; vers la définition d'une référence en température de rosée*, thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2001
- [Bol80] Bolton, D. *The computation of equivalent potential temperature*, *Monthly Weather Review*, 108, pp,1046-1053 (1980)

- [Boy99] Boyes, S. Bell, S.A. , *Assessment of fundamental data used in humidity metrology* , NPL Report CMAM 42 (1999)
- [Buc81] Buck, A.L. J. Appl. Meteorology 20, pp. 1527-1532 (1981)
- [Buc96] Buck, A.L. Research Manual (1996), updated equation from A.L. Buck, J. Appl. Meteorol. 20, 1527 (1981)
- [Can07] Cantrell, W. Oshchron, E. Kostinski, A. Bozin, K. *Measurements of vapor pressure of supercooled water using infrared spectroscopy*, 2007
- [Cre00] Cretinon, B, Merigoux, J. *La mesure de l'humidité dans les gaz*, Bureau national de metrologie, Collection Jean Zara (2000)
- [Dal03] Dalton, J. Memoirs at Manchester Lit, Phil, Soc, 5, 550 (1803)
- [Dav91] David, R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics (72nd Edition) (1991)
- [Dou65] Douslin, D.R. et al.. *Pressure measurements in the 0,01-30 torr range with an inclined piston gauge*, J. Sci. Instrum, 42 , 369-373 (1965)
- [Dou71] Douslin, D.R. *Vapour pressure of water from -2,5 to 20 °C*, J. Chem. Thermodynamics 3, 187-193 (1971)
- [Eit90] Comité international des poids et mesures, *Échelle internationale de température de 1990*, Procès-Verbaux du Comité international des poids et mesures, 78^{ème} session, tome 57 , 1989
- [Fei06] Feistel, R. Wagner, W. *A New Equation of State for H₂O Ice Ih*, J. Phys. Chem, Ref, Data 35, pp, 1021-1047 (2006)
- [Fer10] Fericola, V. Rosso, L. Iacomini, L, Giovannini, M. *An Investigation of the Ice-Water Vapor Equilibrium Along the Sublimation Line*, TEMPMEKO-ISHM 2010
- [Fro53] Frost, A.A, Kalkwarf, D.R , *A semi-empirical equation for the vapor pressure of liquids as a function of temperature*, J. Chem.Phys, vol 21, pp 264-267, 1953
- [Fuk03] Fukuta, N. Gramada, C.M. *Vapor pressure measurement of supercooled water*, *Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 60, pp 1871-1875, 2003
- [Ful06] M, Fulem, E, Samochin, T, Šimeček, E, Hulicius, K, Růžicka, V, Růžicka. *Measurement of vapor pressure of selected organometallic precursors by a static methods*, International Conference on Chemical Thermodynamics, Boulder, Colorado, USA (2006)
- [Gof46] Goff, J.A. Gratch, S. in Proceedings of the 52nd Annual Meeting of the American Society of Heating and Ventilating Engineers, 95 (1946)

- [Güc73] Gückel, W. Synnatschke, G. Ritttig, R. A. *Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection*; Pesticide Science 4 (1973) 137-147
- [Gui76] Guildner, I.A, Johnson, D.P, Jones, F.E. *Vapor Pressure of Water at Its Triple Point: Highly Accurate Value*, Science, Vol, 191, no, 4233, pp, 1261 (1976)
- [Har65] Harrison, I.p. *Fundamental concepts and definitions relating to humidity, Humidity and moisture*, A, Wexler, New York, Reinhold Publish, Corp, p, 3-69, 1965
- [Har98] HARDY, B. *ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range - 100 to + 100 C*, Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p, 214-222
- [Her94] Hermier, Y. *Éléments sensibles à résistance métallique et thermomètres étalons Le point triple du mercure comme référence de température : étude, réalisation et bilan des incertitudes*, Thèse présenté au Cnam, décembre 1994
- [Hol08] Holborn, L. Henning, F. Ann, der Phys, 26, 833 (1908)
- [Hob74] Hobbs, p. v. *Ice physics*, Oxford University Press, p,837, 1974
- [Hua98] Huang, P.H. *New equations for water vapour pressure in the temperature range -100°C to 100°C for use with 1997 NIST/ASME steam tables*, Proc, of the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (Teddington: NPL), Vol, 1, p, 69-76, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, April 1998
- [Hyl75] Hyland, R.W. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Physics and Chemistry, 79A, 551 (1975)
- [IAP8] IAPWS, *Revised release on the pressure along melting and sublimation curve of ordinary water substance*, September (2008), Available at <http://www.iapws.org>
- [Inm08] INSTITUT NATIONAL DE MÉTROLOGIE, *Spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS)*
http://inm.cnam.fr/jsp/fiche_pagelibre.jsp?STNAV=&RUBNAV=&CODE=80392807&LANGUAGE=0&RH=inm.stag (dernier accès mai 2008)
- [Iva] Ivanov, M.S. Kashkovsky, A.V. Gimelshein, S.F. Markelov, G.N. Alexeenko, A.A. Bondar, Y.A. Zhukova, G.A. Nikiforov, S.B. Vaschenkov, P.V. *SMILE System for 2D/3D DSMC Computations*

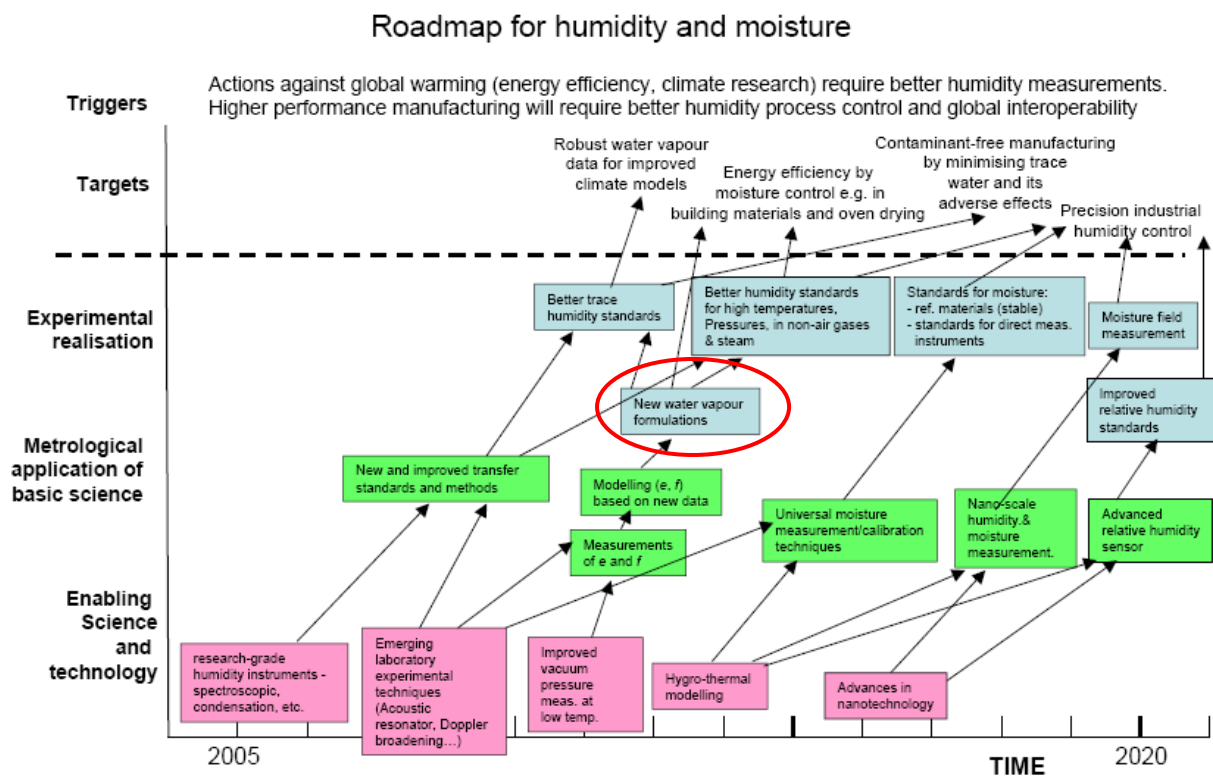
- [Jam59] JAMIN, J, *Cours de Physique de l'École Polytechnique*, Tome II, Mallet Bachelier, Paris, 1859
- [Jan70] Jancsó, G. Pupezin, J. Van Hook, W.A, *The Vapor Pressure of Ice between $+10^{-2}$ and 10^{+2} °C*, The Journal of Physical Chemistry 74, 1970
- [Knu09] Knudsen, M. (1909), Ann. Phys, Lpz, 29, 1979; (1911), 34, 593
- [Lal04] Lallemand, A. *Thermodynamique Appliquée*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p,128, 2004
- [Lia54] Liang, S.C. *On the calculation of thermal transpiration*, Symposium on Problems Relatilizg to the Adsorption of Gases by Solids, held at Kingston Ontario, September 10-11, 1954, (September 16, 1954)
- [Mar93] Marti, J. Mauersberger, K. *A survey and new measurements of ice vapour pressure at temperatures between 170 K and 250 K*, Geophysics, Res, Lett, 20, 363-366 (1993)
- [Mau03] Mauersberger, K. Krankowsky, D. *Vapour pressure above ice at temperatures below 170 K*, Geophys, Res, Lett., 30(3), 1121 (2003)
- [Mii97] Miiller, Archie P, *Measurement Performance of Capacitance Diaphragm Gages and, Alternative Low-Pressure Transducers*, these proceedings, (1997) NCSL, Workshop & Symposium
- [Mks08a] MKS, *pressure measurement and control, SRG-2CE Spinning rotor gauge* <http://www.mksinst.com/product/category.aspx?categoryID=72> (dernier accès avril 2008)
- [Mks08b] MKS, *pressure measurement and control, Baraton Absolute Capacitance manometers, general purpose and high accuracy selection guide*, <http://www.mksinst.com/product/category.aspx?categoryID=72> (dernier accès avril 2008)
- [Mok12] Mokdad, S. Georgin, E. Hermier, Y. Sparasci, F. Himbert, M, *Development of a quasi adiabatic calorimeter for the determination of the water pressure curve*, Measurement science conference MSC 12, 2012
- [Mok12] Mokdad, S. Georgin, E. Hermier, Y. Sparasci, F. Himbert, M, *Development of a quasi adiabatic calorimeter for the determination of the water pressure curve*, RSI, 83, 2012 [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4737627>]
- [Mok10] Mokdad, S. Georgin, E. Hermier, Y. Sparasci, F. Himbert, M, *On the way to the determination of the vapour pressure curve of pure water*, Tempmeko-Ishm 2010

- [Mok10] Mokdad, S. Georgin, E. Hermier, Y. Sparasci, F. Himbert, M, *On the way to the determination of the vapour pressure curve of pure water*, International Journal of Thermophysics, DOI: 10.1007/s10765-012-1261-6
- [Mok95] Mokbel, I. Rauzy, E, Loiseleur, H. Berro, C. Jose, J. Fluid Phase Equilib, 108, 103–120 (1995)
- [Mon99] Monneau P, *Le dégazage, Résultats et incidences économiques, SDMS la chaudronnerie blanche*, 1999
- [Mos39] Moser, H. Zmaczynsk, A. Physik Zeit, 40 ,221 (1939)
- [Mur05] Murphy, D.M. Koop, T. *Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications*, Q, J. R. Meteorological Society, vol. 131, pp 1539-1565, 2005
- [Mur67] Murray, F.W. *On the computation of saturation vapour pressure*, J. Appl, Meteorol, 6, 203-204 (1967)
- [NFT85] NF T 20-047 AFNOR (septembre 1985), Produits chimiques à usage industriel –Détermination de la pression de vapeur des solides et des liquides dans le domaine 10^{-3} à 1 Pa – Méthode de la balance de pression de vapeur
- [Pap90] Papon, p. Leblond, j. *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann éditeurs des sciences et des arts, 1990
- [Pre90] Preston-Thomas, H. The international temperature scale of 1990 (ITS-90), Metrologia, vol. 27, pp 3-10, 1990
- [Reg47] Regnault, V. *Sur les chaleurs latentes de la vapeur acquise à saturation sous diverses pressions*, Mém, Acad, Sci, 21, pp 635-728 (1847)
- [Reg62] Regnault, V, Mémoires de l'académie des Sciences, **26** pp 1-928 (1862)
- [Ren91] Renaot, E. , *Nouvelle échelle internationale de température : EIT-90 sa mise en place entre 0 °C et 961,78°C au laboratoire primaire du BNM*, Conservatoire Nationale des Arts et Métiers de Paris, chapitre 1,6, 1991
- [Sad06] Sadli M, *L'échelle internationale de température : EIT-90*, Techniques de l'ingénieur, R 2510, septembre 2006
- [Sch10] Scheel, K. Heuse, W. Ann, der Phys, 31, 715 (1910)
- [She09] Scheel, K. Heuse, W. Ann, der Phys, ,29,723 (1909)
- [Smi84] Smithsonian Meteorological Tables, 5th ed, pp, 350 (1984)
- [Son90] Sonntag, D.Z. Meteorol, 70 (5), 340 (1990)
- [Son98] Sonntag, D. *The history of formulations and measurements of saturation water vapour pressure*, Third International Symposium on Humidity & Moisture, NPL, London, England, 1998, p, 93-102

- [Spa08] Sparasci, L. Pitre, Y, Hermier, J. Thermophysics 29, 825 (2008)
- [Sti69] Stimson, H.F. *Some precise measurements of the vapour pressure of water in the range from 25 to 100 °C*, J,Res, NBS, 73A, 493-496 (1969)
- [STR07] Strouse, G.F. Zhao,M. *The impact of Isotopic Concentration, impurities, and Cell Aging on the Water Triple-Point Temperature*, J, Thermophysics 28, 1913-1922, 2007
- [Tak63] T, Takaishi. Y, Sensui. *Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane*, Trans, Faraday Soc, 59,2503-2514 (1963)
- [Tin08] Tinsley precision instrument, *Precision Resistance Thermometry*, <http://www.tinsley.co.uk/products/precision-resistance-thermometry/index.html> (dernier accès mai 2008)
- [Vig07] Vigneron, T. *Éléments sensibles à résistance métallique et thermomètres étalons*, Techniques de l'ingénieur, R2525, mars 2007
- [Vim94] Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, Norme NF X 07-001, FNOR, décembre 1994
- [Vom06] <http://cires.colorado.edu/~voemel/vp.html> (dernier accès mai 2008)
- [Wag02] Wagner, Pruß, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, J, Phys, Chem, Ref, Data, Vol, 31, No, 2, pp, 387-535 (2002)
- [WEB15] Weber, S. Commun, Phys, Lab univ leiden , No 150 (1915)
- [Wer01] WÉry, M. *Décapage des métaux*, Techniques de l'ingénieur, M1455, septembre 2001
- [Wex76] Wexler, A. J. Res. Natl. Bur. Stand., A. Physics and Chemistry **80A**, 775 (1976)
- [Wex77] Wexler, A. J. Res. Natl. Bur. Stand., A. Physics and Chemistry **81A**, 5 (1977)
- [Wis01] Wisniak, J. *Historical development of the vapor pressure equation from Dalton to Antoine*, J, Phase Equilibrium 22, pp, 622-630 (2001)
- [Wmo00] World Meteorological Organization, *General meteorological standards and recommended practices*, Appendix A, WMO Technical Regulations, WMO-No, 49, corrigendum, Geneva August (2000)
- [Yas80] Yasumoto, I. *Thermal Transpiration Effects for Gases at Pressures above 0,1 torr*, J. Phys, Chem., 84, 589-593, 1980

Annexe

1. Feuille de route en humidité d'après [Bel08]



2. Coefficients A_i , B_i , C_i et D_i des relations de définition de la température

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,135 347 29	0,183 324 722	2,781 572 54	439,932 854
1	3,183 247 20	0,240 975 303	1,646 509 16	472,418 020
2	-1,801 435 97	0,209 108 771	-0,137 143 90	37,684 494
3	0,717 272 04	0,190 439 972	-0,006 497 67	7,472 018
4	0,503 440 27	0,142 648 498	-0,002 344 44	2,920 828
5	-0,618 993 95	0,077 993 465	0,005 118 68	0,005 184
6	-0,053 323 22	0,012 475 611	0,001 879 82	-0,963 864
7	0,280 213 62	-0,032 267 127	-0,002 044 72	-0,188 732
8	0,107 152 24	-0,075 291 522	-0,000 461 22	0,191 203
9	-0,293 028 65	-0,056 470 670	0,000 457 24	0,049 025
10	0,044 598 72	0,076 201 285	-	-
11	0,118 686 32	0,123 893 204	-	-
12	-0,052 481 34	-0,029 201 193	-	-
13	-	-0,091 173 542	-	-
14	-	0,001 317 696	-	-
15	-	0,026 025 526	-	-

3. Caractéristiques du manomètre à piston non rotatif FPG860

Constructeur / Modèles	Mesure de pression (Pa)	Température Approximative équilibre (°C)	T_{capteur} (°C)	Résolution (ppm)	Erreur maximale garantie (ppm)
DHInstruments / FPG8601 standard	15 000 Pa $< p <$ 5 Pa	50 °C $< T <$ -40 °C	0 °C $< T_{\text{capteur}} <$ +40 °C	1 ppm $< U_{re} <$ 2000 ppm	32 ppm $< U_{EMG} <$ 5030 ppm
DHInstruments / FPG8601 High resolution option	15 000 Pa $< p <$ 5 Pa	50 °C $< T <$ -40 °C	0 °C $< T_{\text{capteur}} <$ +40 °C	0,1 ppm $< U_{re} <$ 200 ppm	31 ppm $< U_{EMG} <$ 1630 ppm

4. Minimisation de l'effet de la transpiration thermique en étalonnage des capteurs de pression capacitifs

Dans cette étude, nous proposons une adaptation géométrique afin de minimiser l'effet de la transpiration thermique lors de l'étalonnage des capteurs de pression capacitif. L'étude théorique est confortée par une étude numérique avec la simulation directe de Monté Carlo DSMC. Le code de calcul utilisé est « DS2V ». Dans cette étude, trois configurations ont été étudiées

Dans la première configuration, deux réservoirs remplis d'argon (Ar) sont raccordés par un canal. Les deux réservoirs sont identiques, de longueur $l' = 10$ mm et de hauteur $h = 50$ mm. Le canal reliant les deux réservoirs est de longueur finie ($l = 200$ mm). Le diamètre du canal représente la longueur géométrique caractéristique de l'écoulement, il est fixée à 0.0046 m. L'écoulement est supposé plan, les notations utilisées sont présentées dans la figure 19.

Dans la deuxième configuration (figure 20), les deux réservoirs remplis d'argon (Ar) sont raccordés à deux autres réservoirs plus grands, eux même raccordés par un canal de 0,04 m (figure 95).

Le premier réservoir représente l'étalon primaire, sa température de surface est égale à 293 K. Le second réservoir est l'espace adjacent du diaphragme de mesure de pression dans le capteur capacitif, sa température de surface est maintenue à une température de 318 K. La température du canal au milieu est supposée comprise entre T_1 et T_2

A cause des temps de calcul très élevé, nous avons simplifié et limité la simulation à la partie (A) de la figure 95. Cette troisième configuration est un canal d'une longueur de 0,2 m et d'un diamètre de 0,04 m. La température de surface de la moitié de ce canal est égale à 293 K, l'autre moitié est maintenue à une température égale à 318 K (figure 20 et figure 96).

Pour optimiser le temps de calcul, nous avons adopté un plan de symétrie sur y. Seul la moitié supérieure de la géométrie est prise en considération. La pression initial P_{ini} est fixé égale à 0,5 Pa, 1 Pa, 5Pa, 10 Pa et 50 Pa.

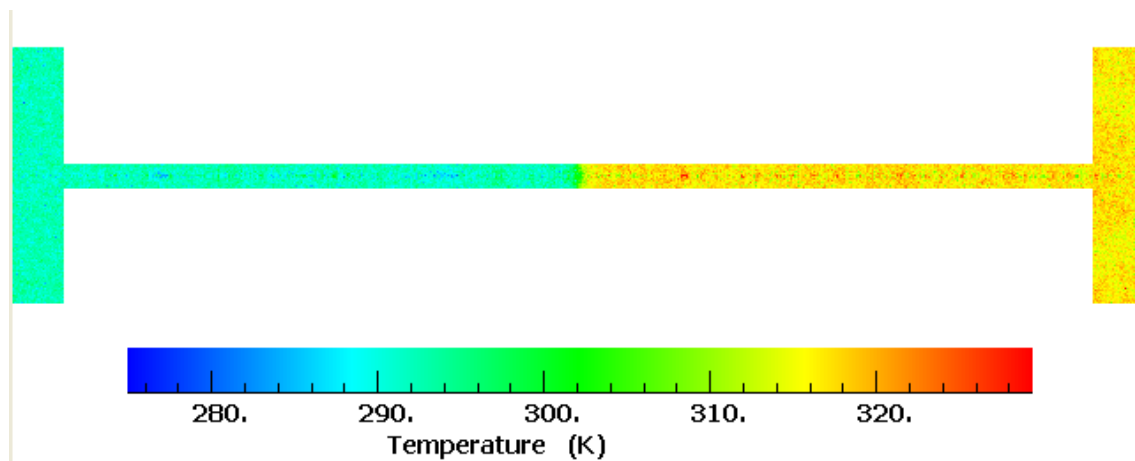


Figure 94 Profil de température dans la “configuration 1 dans le cas de l’argon”

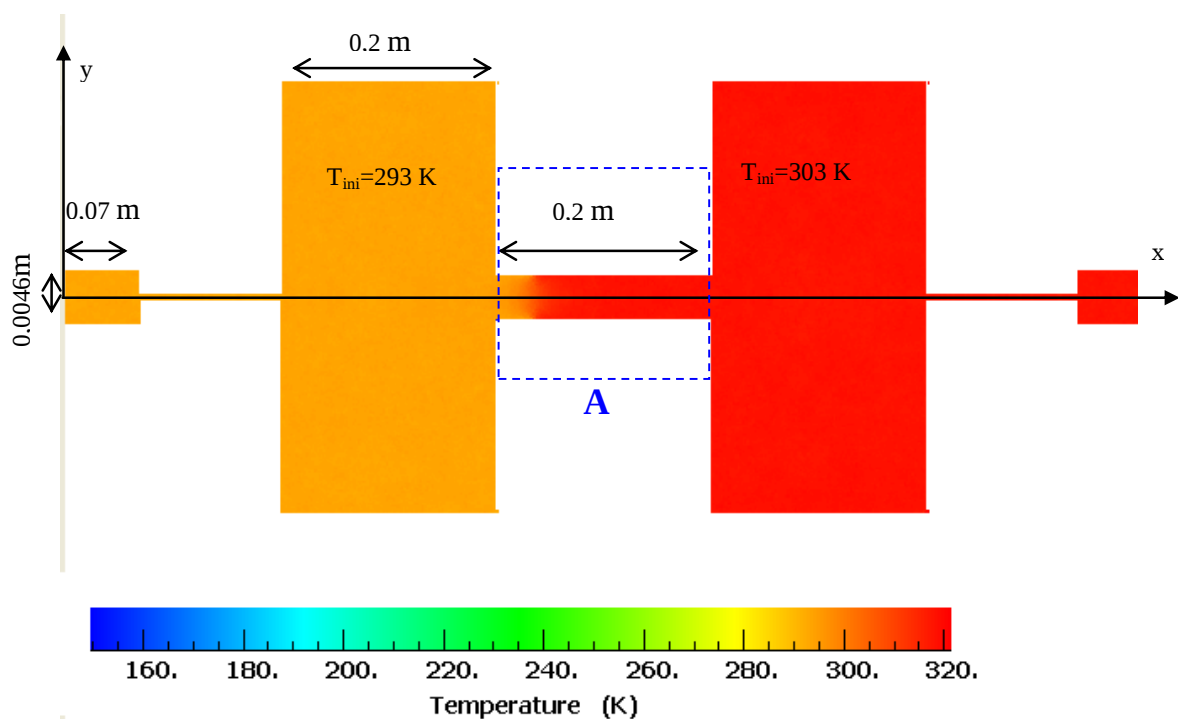


Figure 95 Profil de température dans la “configuration 2 dans le cas de l’argon”

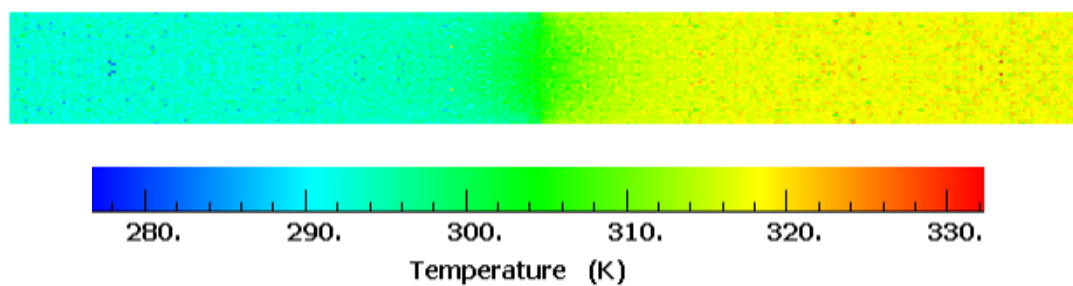
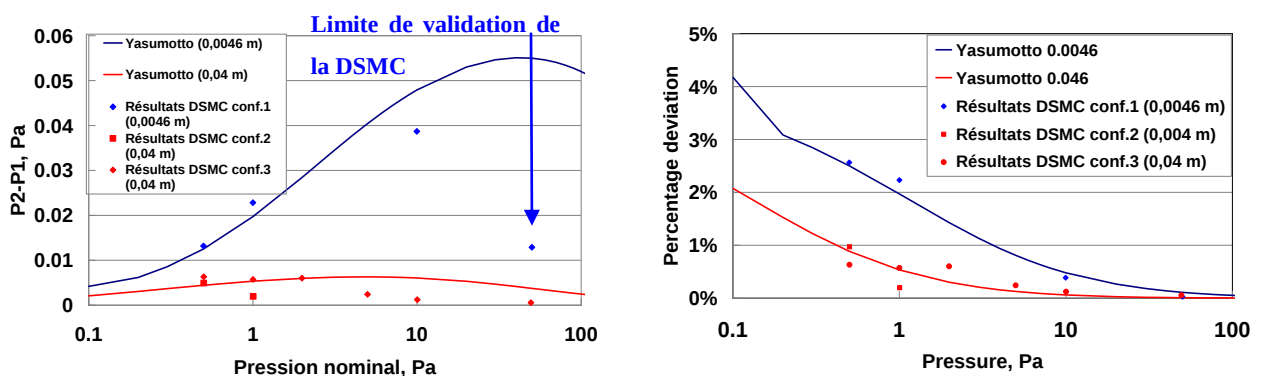


Figure 96 Profil de température dans la “configuration 3 dans le cas de l’argon”

Les figures 97-A et 97-B montrent l'effet géométrique sur la correction de transpiration thermique en fonction de la pression (partie froide). La longueur géométrique caractéristique de l'écoulement « d » varie de 0.0046 m dans la première configuration à 0,04 m dans la seconde et la troisième configuration.

L'augmentation de « d » minimise la correction de transpiration thermique. Par exemple, pour une pression de 10 Pa, cette correction passe de 0,04 Pa à 0,003 Pa (figure 97-A) correspondant à des écarts en pourcentage passant de 0,5% à 0,1% (figure 28-B).

Les résultats numériques sont en accord avec l'équation de Yasumoto. L'écart relatif est inférieur à 0,4 % (figure 98). Cet écart est meilleur que celui observé dans le cas de la vapeur d'eau.



A- Différence de pression en fonction de la température

B- Ecart relatif $(P_2 - P_1)/P_2$ en fonction de la température.

Figure 97 Effet de la variation de la longueur géométrique caractéristique « d » de 0,0046 m à 0,04 m, calculé avec la DSMC et les équations théoriques dans le cas de l'Argon

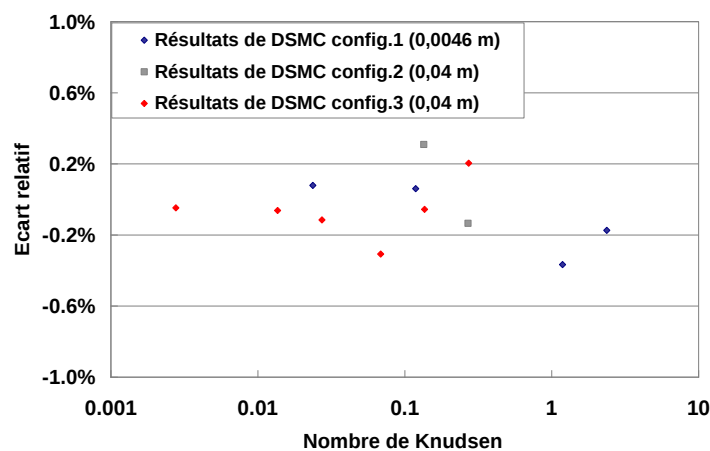


Figure 98 Écart relatif entre le résultat et DSMC équation théorique dans le cas de l'argon

5. Auteurs des travaux portant sur l'équilibre l'eau liquide surfondu / vapeur d'eau

Auteur	Date	Auteur	Date
Clausius-Clapeyron		Stimson	1969
Jean-Baptiste Biot		Wexler and Greenspan	1971
Schmidt	1797	Richards	1971
Dalton	1802	Douslin	1971
Soldner	1840	Ambrose and Lawrence	1972
Magnus	1844	Glanz and Orlob	1973
Antoine	1888	Tabata	1973
Nerst	1906	Tabata	1973
Sheel and heuse	1909	Besley et Bottomley	1973
Schmidt	1917	Reigel	1974
Whipple	1927	Wexler	1976
Tetens	1930	Lowe	1976
Osborne and Mayers	1934	Guildner, Johnson et	
Beattie et Blaisdell	1936	Jones	1976
Osborne and Mayers	1938	Bögel	1977
Gerry	1939	Rasmussen	1978
Kieffer	1941	Hall	1979
Hewson and longley	1944	Hooper	1980
Minter	1944	Sargent	1980
Keyes	1947	Buck	1981
Plank and Reidel	1948	Liebe	1981
List	1951	Buck	1981
Frost and kalwarf	1953	Sonntag	1982
Erpenbeck and Miller	1959	Henderson-Sellers	1984
Fleagle and Businger	1963	Unwin	1986
Youg	1963	Saul and Wagner	1986
Miller	1964	Berrada-Bady et al	1988
Bridgman and Aldrich	1964	Berrada-Baby et al	1988
Tverskoi	1965	Sonntag	1990
Goff	1965	Huang	1998
Murray	1967	Hardy	1998
Langlois	1967	Wagner et Pruss	1993
Gibson and Bruges	1967	Wagner et PruB	1995
Tanashita and Nagashima	1968	Murphy et Koop	2004
Keenan	1969	Mokdad et al.	2010
		Mokdad et al.	2012

6. Auteurs des travaux portant sur l'équilibre glace / vapeur d'eau

Auteur	Date	Auteur	Date
Clausius-Clapeyron		Lowe	1977
Thiesen	1909	Rasmussen	1978
Sheel and heuse	1909	Saul and Wagner	1986
Nerst	1909	Berrada-Bady et al	1988
Thiesen	1909	Sonntag	1990
Schmidt	1917	Marti et Mauersberger	1993
Henlein	1921	Wagner et Pruss	1993
Washburn	1924	Wagner et PruB	1995
Whipple	1927	Hardy	1998
Tetens	1930	Huang	1998
		Mauersberger et	
Dushman and Lafferty	1935	Krankowsky	2003
Kiefer	1941	Fukuta et Gramada	2003
Kiefer	1941	Feistel et Wagner	2006
List	1951	Cantrell et all	2007
Erdelyszky	1952	Fernicola et al.	2010
Spencer-Gregory and			
Rourke	1957	Mokdad et al.	2010
Goff	1965	Mokdad et al.	2012
Douslin	1965		
Murray	1967		
Jancsó et al	1970		
Jancsó et al	1970		
Bögel	1977		
Wexler	1977		

7. Bilan des mesures 2010 « Mesures préliminaires »

Température de saturation ^a (K)	Ecart type ^b (K)	Max ^c (K)	Min ^d (K)	Pression de vapeur saturant (Pa)	Ecart type ^b (Pa)	Max ^c (Pa)	Min ^d (Pa)
Température du capteur ^e 383,15 K , echant ^f 1							
277,972	0,007	277,988	277,960	867,901	1,167	870,092	864,435
282,909	0,009	282,925	282,885	1211,439	1,196	1213,329	1207,604
292,840	0,020	292,858	292,755	2295,159	3,362	2299,197	2281,117
302,804	0,016	302,830	302,760	4162,188	6,307	4167,265	4144,850
312,795	0,021	312,827	312,766	7248,260	10,945	7263,523	7230,590
322,816	0,017	322,779	322,839	12147,251	7,801	12156,459	12130,271
332,828	0,007	332,843	332,819	19630,854	5,554	19637,473	19616,637
342,808	0,009	342,832	342,795	30688,811	6,063	30698,304	30678,246
352,815	0,010	352,835	352,795	46647,639	14,595	46670,908	46615,845
362,793	0,006	362,797	362,781	68980,897	16,873	69005,740	68962,920
Température du capteur ^e 383,15 K , echant ^f 2							
253,586	0,281	254,051	253,087	104,876	2,540	108,886	100,328
257,855	0,007	257,869	257,835	160,715	0,125	161,409	160,476
262,843	0,008	262,861	262,823	255,184	0,159	255,440	254,726
267,850	0,006	267,864	267,838	415,740	0,367	416,799	414,969
272,874	0,007	272,889	272,856	604,910	0,665	605,734	603,528
277,937	0,009	277,964	277,922	866,642	0,188	867,077	866,284
282,944	0,008	282,959	282,923	1215,273	0,366	1215,986	1214,650
303,074	0,008	303,093	303,053	4237,536	6,336	4248,209	4224,376
313,109	0,007	313,128	313,092	7367,251	3,561	7373,352	7357,797
316,997	0,007	318,137	318,107	9084,468	3,081	9586,867	9575,743
323,131	0,007	323,149	323,112	12333,667	3,397	12340,104	12324,642
328,151	0,007	328,171	328,136	15751,357	4,268	15758,446	15742,179
333,179	0,007	333,197	333,158	19952,670	7,291	19963,439	19937,331
338,194	0,008	338,212	338,172	25060,131	8,740	25075,644	25039,224
343,215	0,008	343,235	343,193	31236,790	6,378	31250,369	31223,929
348,227	0,006	348,234	348,211	38646,827	4,009	38655,966	38638,372
353,234	0,008	353,254	353,211	47472,080	11,265	47494,441	47450,732

Température de saturation ^a	Ecart type ^b	Max ^c	Min ^d	Pression de vapeur saturant	Ecart type ^b	Max ^c	Min ^d
(K)	(K)	(K)	(K)	(Pa)	(Pa)	(Pa)	(Pa)
358,247	0,006	358,258	358,231	57928,378	5,370	57941,020	57915,888
363,259	0,008	363,277	363,244	70260,715	17,162	70295,336	70222,425
368,271	0,008	368,286	368,254	84667,324	17,980	84696,821	84614,615
373,284	0,007	373,300	373,269	101397,816	28,302	101462,719	101322,577
Température capteur ^e 383,15 K , echat ^f 3							
250,113	0,040	250,172	250,058	81,457	0,501	82,158	80,809
253,019	0,009	253,040	252,997	103,616	0,073	103,810	103,427
258,037	0,010	258,064	258,018	164,202	0,043	164,306	164,112
262,996	0,010	263,022	262,972	251,680	0,323	252,338	250,965
267,926	0,008	267,955	267,905	392,030	0,302	392,891	391,228
272,982	0,011	273,014	272,952	603,788	0,481	605,107	602,805
278,075	0,013	278,104	278,041	868,603	0,564	869,916	867,165
283,034	0,008	283,052	283,016	1223,685	0,307	1224,246	1222,940
293,102	0,007	293,122	293,086	2337,089	0,952	2338,900	2334,569
303,097	0,007	303,110	303,079	4234,858	1,649	4237,462	4231,189
313,156	0,009	313,179	313,150	7385,673	3,640	7390,147	7383,740
323,185	0,007	323,201	323,167	12344,122	3,636	12351,005	12333,797
333,238	0,006	333,253	333,219	19969,090	5,077	19980,807	19958,913
343,277	0,006	343,289	343,262	31269,496	5,237	31285,896	31256,417
353,309	0,006	353,321	353,295	47526,956	10,482	47549,923	47494,820
363,332	0,008	363,350	363,314	70344,075	19,284	70379,093	70292,003
373,366	0,007	373,381	373,352	102010,102	27,869	102086,145	101962,442
Température du capteur ^e 318,15 K , echat ^f 3							
249,348	0,107	249,608	249,072	72,420	0,414	73,482	71,204
253,021	0,011	253,044	252,998	101,618	0,121	101,955	101,439
258,052	0,017	258,091	258,015	165,039	0,351	165,619	164,278
262,975	0,009	263,009	262,956	262,934	0,161	263,427	262,611
267,994	0,011	268,024	267,960	423,040	0,321	423,586	422,205
273,025	0,007	273,041	273,009	613,475	0,230	614,029	612,951
278,011	0,015	278,062	277,981	871,236	0,823	873,426	867,130

Température de saturation ^a (K)	Ecart type ^b (K)	Max ^c (K)	Min ^d (K)	Pression de vapeur saturant (Pa)	Ecart type ^b (Pa)	Max ^c (Pa)	Min ^d (Pa)
Température du capteur ^e 473,15 K , echant ^f 3							
249,291	0,048	249,349	249,209	70,451	0,230	70,749	70,094
252,957	0,022	253,020	252,914	96,652	0,612	97,758	95,163
258,039	0,010	258,077	258,020	156,689	0,878	157,896	154,716
262,981	0,037	263,076	262,932	254,098	0,249	254,986	253,822
267,912	0,013	267,941	267,887	403,614	1,155	405,412	400,900
277,947	0,008	277,965	277,926	849,337	2,603	854,397	841,789
282,951	0,007	282,965	282,935	1196,646	4,094	1203,598	1189,225
288,002	0,009	288,024	287,976	1686,708	4,410	1693,385	1700,915
293,028	0,008	293,045	293,014	2306,972	2,662	2311,472	2301,573
303,069	0,013	303,145	303,051	4214,262	4,038	4225,963	4229,600
313,115	0,009	313,130	313,091	7371,671	4,913	7379,088	7356,781
323,137	0,007	323,119	323,119	12334,959	8,557	12385,365	12354,367
333,177	0,007	333,195	333,161	19942,722	5,709	19951,471	19931,158
343,216	0,007	343,235	343,200	31240,569	9,543	31259,196	31222,325
353,240	0,006	353,255	353,224	47461,761	10,397	47482,026	47442,399
363,241	0,006	363,257	363,223	70356,556	15,945	70396,219	70328,172
373,259	0,008	373,273	373,224	101675,948	20,885	101628,603	101614,283

^a La valeur moyenne des mesures expérimentales de la température et de la pression de la vapeur saturante dans le plateau d'équilibre

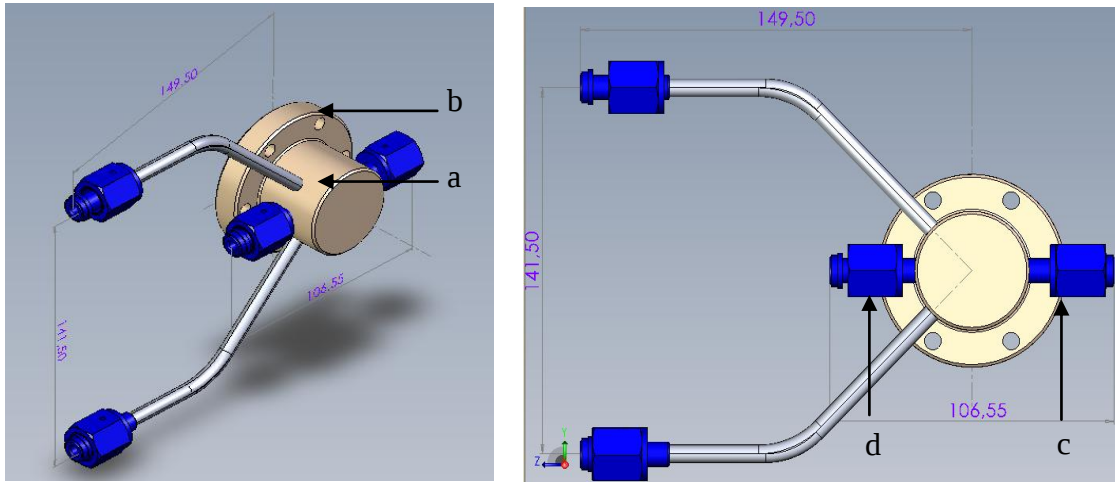
^b L'écart type de la température et de la pression de vapeur saturante, mesurée de la valeur moyennes du plateau (figures 34 et 35)

^{c,d} Valeurs maximales et minimales de la température et de la pression de vapeur saturante mesurée à la valeur moyenne du plateau (figures 34 et 35)

^e Température de la chambre thermostaté

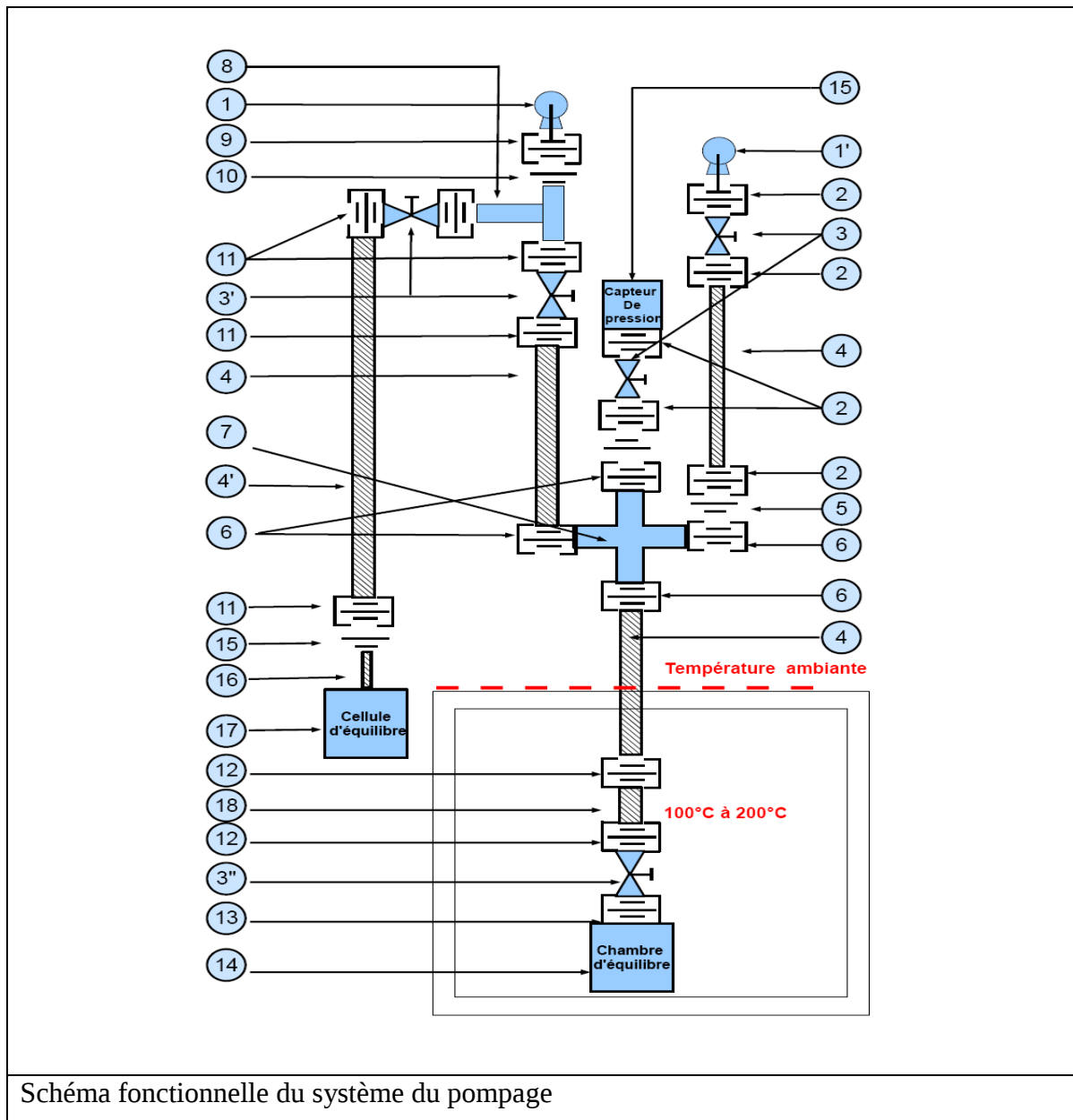
^f Numéro de l'échantillon de l'eau pure.

8. Chambre d'équilibre



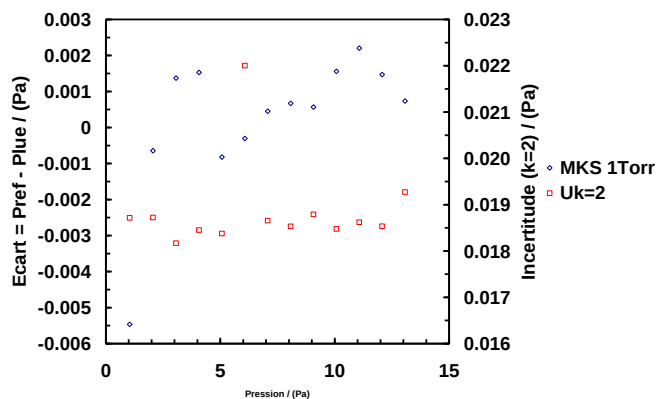
tube DN40 (b) vanne DN40 CF (c) tube d'entrée (d) tubes de sortie

9. Système de pompage

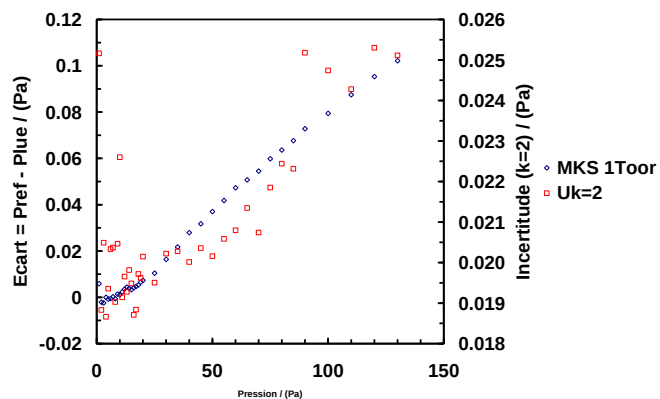


POMPEPRIMAIRE (1') GROUPE DU POMPAGE (2) COLLIER DE SERRAGE DN20/25KF+ANNEAU DE CENTRAGE DN 25 (VITON) (3) VANNE EQUERRE HV Alu DN25 ISO-KFM (3')VANNE EQUERRE HV Alu DN40 ISO-KF M (3'') MINI VANNE-TIROIR ULTRA VIDE A SOUFFLET EN ACIER INOXYDABLE DN40 CF (4) FLEXIBLE INOX L1000 DN40KF (4') FLEXIBLE INOX L2000 DN40KF (5) REDUCTEUR CONIQUE INOX DN 40/25 (6) DEMI BRIDE ACIER DN32/40 ISO-KF+JOINT ALUMINIUM DN32/40KF (7) CROIX EGALE INOX DN40 ISO-KF (8) JAUGE COMBINEE CATHODE CHAUDE ET CRYSTAL AHC2010 (9) GRIFFE DE SERRAGE DOUBLE DN63-100+ ANNEAU DE CENTRAGE DN 63 (10) ADAPTATEUR DN63ISO-K/40KF (11) COLLIER DE SERRAGE DN32/40KF (12) PIECE DE TRANSITION ULTRA VIDE +BRIDE EN ACIER INOXYDABLE DN40 CF/40KF (13) BRIDE EN ACIER INOXYDABLE DN40 CF (14) CHAMBRE D'EQUILIBRE(15) ADAPTATION KENOLFLEXIBLE INOX (16) TUBE DE LA CELLULE (17)CELLULE D'EQUILIBRE (18) DN 40 CF COUDE 90 ULTRA VIDE EN ACIER INOXIDABLE DN40

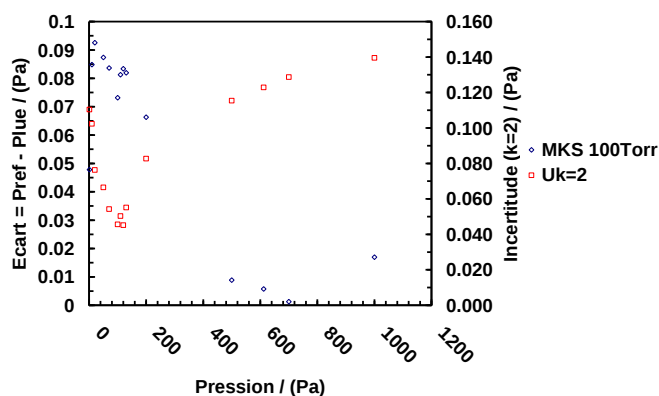
10. Résultat d'étalonnage des capteurs de pression



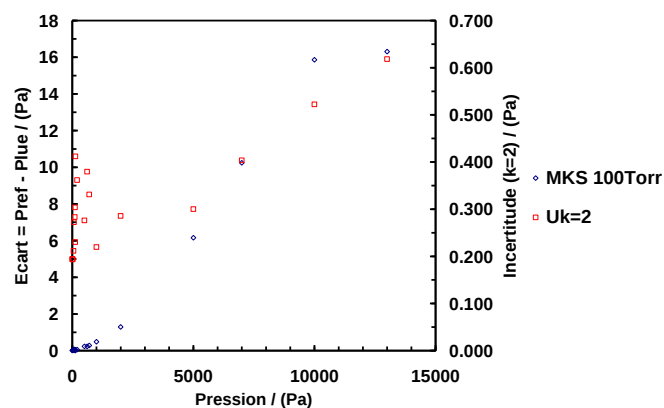
Étalonnage MKS 1 Torr gamme 0,1



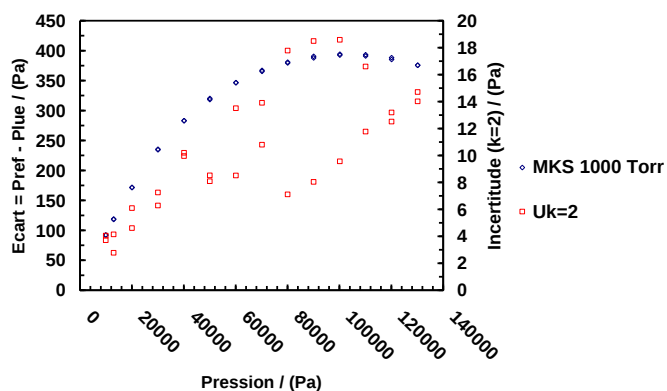
Étalonnage MKS 1 Torr gamme 1



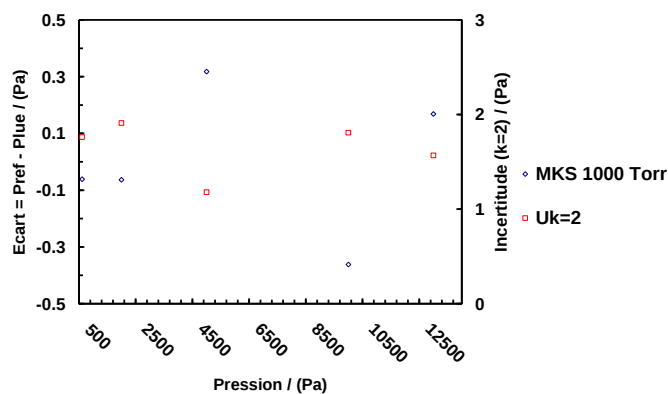
Étalonnage : MKS 100 Torr gamme 0,1



Étalonnage : MKS 100 Torr gamme 1



Étalonnage : MKS 1000 Torr gamme 1



Étalonnage : MKS 1000 Torr gamme 0,1



Contribution à la détermination de la courbe de pression de vapeur de l'eau pure dans la plage de -80 °C à $+100\text{ °C}$

avec une très haute exactitude



Résumé

La détermination des propriétés physiques de l'eau pure, notamment la pression de vapeur saturante en fonction de la température, est un enjeu majeur en humidité et identifié comme tel par le Comité Consultatif de Thermométrie (CCT-WG6) sous-groupe Humidité du Comité Technique de Température (TC-T) afin d'améliorer les incertitudes des références nationales en humidité.

A cette fin, le LNE-CETIAT et le LNE-Cnam ont développé conjointement un dispositif expérimental permettant d'accéder au couple température / pression de vapeur saturante de l'eau pure. Le principe est basé sur une mesure statique de la pression et de la température dans une cellule d'équilibre associée à un calorimètre quasi-adiabatique. La gamme de température d'équilibre couverte s'étend de 193,15 K à 373,15 K, correspondant à une pression de vapeur saturante allant de 0,06 Pa à 105 Pa.

Ce travail présente la description, la réalisation et la caractérisation métrologique de ce nouveau dispositif expérimental. Les résultats des mesures expérimentales sont comparés avec les travaux théoriques et expérimentaux les plus récents. Le budget d'incertitude finale prend en compte la contribution de la mesure de pression, de la mesure de température et des effets parasites telles que la transpiration thermique et la pression aérostatique. Grace aux différentes solutions mises en œuvre, la contribution des mesures de température dans le bilan d'incertitude globale est réduite. La part prépondérante reste essentiellement associée à la mesure de pression.

Résumé en anglais

The determination of the physical properties of pure water, especially the vapor-pressure curve, is one of the major issues identified by the Consultative Committee for Thermometry (CCT) of the technical committee in thermometry sub-field hygrometry to improve the accuracy of the national references in humidity.

In order to achieve this objective, the LNE-CETIAT and the LNE-Cnam have jointly built a facility dedicated to the measurement of the saturation vapor pressure and temperature of pure water. The principle is based on a static measurement of the pressure and the temperature of pure water in a closed, temperature-controlled thermostat, conceived like a quasi-adiabatic calorimeter. The explored temperature range lies between 193,15 K and 373,15 K, and the pressure range between 0,06 Pa and 105 Pa.

This work presents a full description of this facility and the preliminary results obtained for its characterization. The obtained results have been compared with available literature data. The final uncertainty budget took into account several components: pressure measurements, temperature measurements and environmental error sources such as thermal transpiration and hydrostatic pressure correction. Thanks to the employment of several technical solutions, the thermal contribution to the overall uncertainty budget is reduced, and the remaining major part is mainly due to pressure measurements.