

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة
Année 2018

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie Physique

THEME

***Etude des propriétés thermodynamiques
des fluides purs***

Par :

Sabrina LADJAMA

Devant le jury:

Mr. Mohamed El-Hadi SAMAR	Président	Professeur	Université de Annaba
Mr. Azzedine ABBACI	Directeur de thèse	Professeur	Université de Annaba
Mr. Hocine SIFAOUI	Examineur	MCA	Université de Béjaïa
Mr. Abdalhak GHEID	Examineur	Professeur	Université de Souk Ahras

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة
Année 2018

Faculté des Sciences
Département de CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie Physique

THEME

*Etude des propriétés thermodynamiques des fluides
purs*

Par :

Sabrina LADJAMA

Devant le jury:

Mr. Mohamed El-Hadi SAMAR	Président	Professeur	Université de Annaba
Mr. Azzedine ABBACI	Directeur de thèse	Professeur	Université de Annaba
Mr. Hocine SIFAOU	Examineur	MCA	Université de Béjaïa
Mr. Abdalhak GHEID	Examineur	Professeur	Université de Souk Ahras

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Azzedine Abbaci**, le directeur de cette thèse, je lui adresse ma profonde et sincère reconnaissance pour son suivi rigoureux, son encouragement et son soutien continuels durant mes années de recherches. Je lui dois beaucoup.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Mohamed El-Hadi Samar**, Professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba, qui m'a fait un grand honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur **Hocine Sifaoui**, Maître de conférences à l'université Abderahmén Mira-Béjaïa, non seulement d'avoir accepté de se déplacer et me faire l'honneur d'être membre de jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur **Abdihak Gheid**, Professeur à l'université de Mohamed Cherif Messaidia Souk Ahras, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse en tant que examinateur.

Mes remerciements vont aussi à mon oncle Monsieur **Ali Ladjama**, Professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba, qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour ces conseils judicieux et son soutien moral.

Je tiens à remercier Monsieur **Taoufik Kouissi**, Maître assistant à l'université de Carthage (Tunisie), pour son soutien moral, son aide précieuse et ces conseils judicieux qu'il a su prodiguer pour moi.

Mes sincères remerciements à mes collègues (**Rizi Aicha, Azzedine Grid, Redouane Grain**) pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de ma thèse. Je leur exprime toute mon amitié, pour l'intérêt et l'écoute qu'ils ont porté à l'avancement de ma thèse et aux conseils donnés.

Il me reste à remercier mon amie et sœur **Touati Naima** pour son encouragement et son aide précieuse, à toute ma famille et à tous ceux qui ont contribué de près et de loin pour la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

A mes chers parents

A ma sœur Monia

A mes frères Mehdi et Mohammed

A mon beau frère Abderezzak et ma belle sœur Donia

A mes adorables nièces Bouchra Alla et Aline et neveux Younes et Talal

A la mémoire de l'être qui m'est très cher, oncle et père : **Ladjama Daif**

A la mémoire de ma chère amie et sœur : **Bouakline Houda**

Que Dieu accueille leurs âmes dans son vaste paradis

Résumé

Les propriétés thermodynamiques des fluides peuvent être prédites ou optimisées en utilisant les équations d'état globales. L'émergence de ces équations est prometteuse pour la modélisation de procédés mettant en jeu des fluides en conditions supercritiques, capables de reproduire des équilibres de phases avec précision dans des intervalles de températures et de pressions les plus larges possibles. Le premier volet de ce travail détaille l'application du modèle du crossover sur les données expérimentales: pression, masse volumique et température (P, ρ, T) des composés suivants : propane, n-heptane, excepté l'argon étudié dans un précédent travail de recherche. Les résultats nous mènent à la détermination d'un système de paramètres dépendant de chaque substance afin d'établir une équation d'état, L'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique (C_v) permet de déterminer les paramètres calorifiques pour l'obtention d'une équation fondamentale.

Le deuxième volet de ce travail fournit une comparaison de l'équation d'état de l'argon précédemment formulée [A. Rizi, A. Abbaci, J. Mol. Liq. 171, 64 (2012)] au diamètre de la courbe de coexistence liquide-vapeur de l'argon. En outre, les diamètres de la courbe de coexistence du propane et du n-heptane ont été étudiés. Des résultats satisfaisants ont été obtenus.

Mots clés: équation d'état, modèle du crossover, région critique, propane, n-heptane.

Abstract:

The thermodynamic properties of fluids can be predicted using global equations. The emergence of these equations is a promising issue for modeling processes involving fluids around the critical region in a wide range of temperature and pressure. The first part of this work gives details the application of the crossover model on the experimental data: pressure, density and temperature (P, ρ, T) of: propane, n-heptane, except for argon that has been investigated previously. The results have lead to determine a system of parameters dependent of each substance. In order to establish an equation of state, the fitting of the isochoric specific heat (C_v) experimental will determine the calorific parameters to obtain a fundamental equation of state.

The second part of this work provides a comparison of previously formulated equation of state of argon [A. Rizi, A. Abbaci, J. Mol. Liq. 171, 64 (2012)] on a properties such as the liquid-vapor coexistence diameter of argon. Further, the coexistence curve diameters of propane and n-heptane have also been investigated. Satisfactory results were obtained.

Key words: equation of state, crossover model, critical region, propane, n-heptane.

ملخص

إن استعمال معادلات الحالة العامة للموائع قد يمكننا من التنبؤ أو التوصل للقيم المثلى للخصائص الحرارية الديناميكية لهذه المواد. كما أن بزوغ هذه المعادلات يعد بحدوث قفزة نوعية في مجال نمذجة الطرق التي تهدف إلى معرفة الخصائص السالفة الذكر للموائع إلى ما بعد جوار النقطة الحرجة، ولها القدرة على إعادة إنتاج توازنات حالات المادة بدقة و في مجالات واسعة النطاق من الحرارة والضغط.

تطرق الفصل الأول لهذا العمل إلى نموذج « كروس اوفر » و اعطي شرحا مفصلا لتطبيقه على المعطيات التجريبية من ضغط و كتلة حجمية و درجة حرارة (P, ρ, T) للمركبات التالية: البروبان، ن-هبتان، باستثناء الأرغون الذي تم تناوله في دراسة سابقة. إن النتائج المتحصل عليها مكنتنا من تعريف نظام حراري ديناميكي ذو معاملات مميزة لكل مائع و ذلك بغية إنشاء معادلة الحالة. إن تعديل المعطيات التجريبية للحرارة النوعية للمائع ذو الحجم الثابت (C_p) أدى إلى تعريف المعاملات الحرارية الخاصة به و ذلك لأجل الحصول على معادلاته الأساسية.

وخصص الفصل الثاني من هذا البحث لتسليط الضوء على المقارنة التي أجريت بين معادلة الحالة والتي تركز أساسا على شكلية نموذج « كروس اوفر » دون تعديلها مسبقا و قطر منحنى التواجد للحالة السائلة – الغازية للموائع المدروسة: البروبان، ن-هبتان و الأرغون. ولقد بينت المقارنة بين القياسات التجريبية وتلك التي تم حسابها بواسطة النموذج المعتمد عليه تطابقا إلى حد كبير بين النتائج.

الكلمات الدالة

معادلة الحالة، نموذج كروس اوفر، جوار النقطة الحرجة، بروبان، ن-هبتان.

Sommaire

Introduction générale	1
Bibliographie	4

Chapitre I: Théorie de crossover

I. Partie 1: Description des changements d'état d'un corps pur

I. Partie 1: Description des changements d'état d'un corps pur.....	5
Introduction.....	5
I.1. Classification des transitions de phases	5
I.2. Notions de paramètre d'ordre	6
I.3. Diagramme de phases	7
I.4. Courbe de saturation	8
I.6. Approche théorique des transitions de phase.....	9
I.6.1. Le modèle d'Ising.....	9
I.6.2. Puissances asymptotiques et lois d'homogénéités	10
I.7. Théorie de groupe de renormalisation	15

I. Partie 2: Modèle du crossover

I. Partie 2: modèle du crossover.....	21
Introduction.....	21
I.1. Formulation de la procédure de crossover.....	22
I.2. Amplitudes et rapports d'amplitudes	24
I.3. Expansion de Landau à six termes.....	28
I.4. Application aux fluides purs	29
I.4.1. L'ajustement des paramètres d'une équation d'état.....	33
I.4.2. Présentation du programme de calcul	34
I.4.2.1. Etapes à suivre pour la formulation d'une équation d'état.....	34
I.4.2.2. schéma de la procédure d'établissement de tables thermodynamiques à partir du modèle	35
I.4.3. Résultats et discussion.....	36
Bibliographie.....	37

Chapitre II: Types d'équations d'état

II.1 Equations d'état de Van der Waals généralisées et équations d'état cubiques	41
Introduction	41
II.1.1 Les équations d'états cubiques	42
II.1.1.1 L'équation d'état de Van der Waals	42
II.1.1.2 L'équation d'état de Redlich et Kwong	43
II.1.1.3 L'équation d'état de Soave - Redlich et Kwong	44
II.1.1.4 L'équation d'état de Peng et Robinson	44
II.1.1.5 L'équation d'état de Patel et Teja (PT)	45
II.1.1.6 Translation de Volume	46
II.1.1.7 L'équation d'état d'Elliott, Suresh et Donohue (ESD)	46
II.2 L'équation d'état multi-paramètres	47
II.2.1 L'équation d'état de Benedict - Webb - Rubin	47
II.2.2 L'équation d'état de Bender	48
II.2.3 L'équation d'état de Jacobsen - Stewart	48
II.2.4 Les équations d'état fondamentales	49
II.2.4.1 L'équation de Schmidt et Wagner	49
II.2.4.2 L'équation référence de Wagner	50
Bibliographie	51

Chapitre III : Application au propane

III. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

III. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales	54
Introduction	54
III.1. Equations d'état du propane	55
III.2. Données expérimentales du propane	57
III.2.1 Paramètres critiques du propane	57
III.2.2. Données expérimentales (P , ρ , T)	58
III.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v	60
III.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p	61
III.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s	62
III.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du propane :	63

III. Partie 2: Résultats et discussion

III. Partie 2: Résultats et discussion	65
III.2. formulation d'une équation d'état	66
III.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)	66
III.2.2. formulation d'une équation fondamentale	69
III.2.2.1. Comparaison des propriétés calorifiques (chaleur spécifique isochorique C_v)	69
III. 3. Amplitudes et rapports d'amplitudes	75
III.4. Etude de la coexistence liquide-vapeur du propane	76
III.4.1. Comparaison du diamètre de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs du propane	76
III. 5. Conclusion	79
Bibliographie	80

Chapitre IV: Application au n-heptane

IV. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

IV. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales	86
Introduction	86
IV.1. Equations d'états du n-heptane :	87
IV.2. Données expérimentales du n-heptane :	88
IV.2.1. Paramètres critiques	88
IV.2.2. Données expérimentales (P, ρ, T) :	89
IV.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v :	91
IV.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p :	92
IV.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s :	93
IV.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du n-heptane :	94

IV. Partie 2: Résultats et discussion

IV. Partie 2: Résultats et discussion	95
IV.1. Application au n-heptane	95
IV.2. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)	95
IV.3. Comparaison des propriétés calorifiques	98
IV.3.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v	98
IV.4. Amplitudes et rapport d'amplitudes	104

IV.5. Etude de la coexistence liquide-vapeur du n-heptane	105
IV.5.1. Comparaison de diamètre des courbes de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs du n-heptane	105
IV.6. Conclusion	109
Bibliographie.....	110

Chapitre V: Application à l'argon

Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

Partie 1: Equations d'état et données expérimentales	114
Introduction	114
V.1. Equations d'état de l'argon :	115
V.2. Données expérimentales de l'argon	116
V.2.1 Paramètres critiques pour l'argon	116
V.2.2. Données expérimentales (P, ρ, T).....	117
V.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v	118
V.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p	119
V.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s	120
V.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) de l'argon :.....	121

Partie 2: Résultats et discussion

Partie 2: Résultats et discussion	123
V.1. Application à l'argon.....	123
V.2. Etude de la coexistence liquide-vapeur de l'argon.....	125
IV.2.1. Comparaison du diamètre de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs de l'argon	125
V.3. Conclusion.....	129
Bibliographie.....	130
Conclusion générale.....	134
Bibliographie.....	138
Annexe 1	140
Annexe 2.....	147

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I -1: Paramètres d'ordre et variables thermodynamiques conjuguées pour quelques transitions de phase	7
Tableau I -2: Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques	14
Tableau I -3: Valeurs des exposants critiques pour les fluides.....	15
Tableau I -4: Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelles	25
Tableau I -5: Constantes universelles dans la région critique.....	25
Tableau I -6: Rapports entre amplitudes critiques	27

Chapitre III

Tableau III-1: Constantes physiques du propane	55
Tableau III-2: Paramètres critiques du propane	57
Tableau III-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du propane	59
Tableau III-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du propane ..	61
Tableau III-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du propane..	62
Tableau III-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s du propane	63
Tableau III-7: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du propane.....	64
Tableau III-8: Paramètres dépendants du système lié au propane	69
Tableau III-9: Amplitudes critiques du propane	75

Chapitre IV

Tableau IV -1: Constantes physiques du n-heptane.....	86
Tableau IV -2: Paramètres critiques du n-heptane	89
Tableau IV -3: Erreurs trouvées dans l'ouvrage d'Abdulagatov et correction.....	90
Tableau IV -4: Données expérimentales (P, ρ, T) du n-heptane	91
Tableau IV -5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-heptane	92
Tableau IV -6: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-heptane	93
Tableau IV -7: Données expérimentales de la vitesse du son C_s du n-heptane	93

Tableau IV -8: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du n-heptane.....	95
Tableau IV -9: Paramètres dépendants du système lié au n-heptane.....	98
Tableau IV -10: Amplitudes critiques du n-heptane.....	105

Chapitre V

Tableau V -1: Constantes physiques de l'argon.....	115
Tableau V -2: Paramètres critiques de l'argon.....	116
Tableau V -3: Données expérimentales (P, ρ, T) de l'argon	117
Tableau V -4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de l'argon	119
Tableau V -5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'argon..	120
Tableau V -6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s de l'argon	121
Tableau V -7: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) de l'argon.....	122
Tableau V -8: Paramètres dépendants du système liés à l'argon.....	124

Liste des figures

Chapitre I

N° de figures		page
Figure I-1	diagramme de phases de l'eau	8
Figure I-2	Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur	8

Chapitre III

N° de figures		page
Figure III-1	Déviations relatives des valeurs expérimentales de pression obtenues par McLinden et al. [50] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité	66
Figure III-2	Déviations relatives des valeurs expérimentales de pression obtenues par Claus et al. [48] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité	68
Figure III-3 (a-i)	Chaleur spécifique isochorique du propane en fonction des températures. Les symboles représentent les données expérimentales d'Abdulagatov et al. [29, 30] pour les masses volumiques $\rho = 160.87 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 178.73 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 198.53 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.4 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 235.85 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 194.06 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.37 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 232.02 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 240.44 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	70
Figure III-4	Masses volumiques liquides-vapeurs du propane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	77
Figure III-5	Différence des masses volumiques liquides-vapeurs du propane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à	77

	partir du modèle du crossover	
Figure III-6	Diamètre rectiligne du propane en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	78
Figure III-7	Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les triangles représentent les valeurs de Thomas et Harrison [1] et les cercles représentent ceux de Holcomb [74]	78

Chapitre VI

Figure IV-1	Déviations relatives des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov [5] et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité	96
Figure IV-2	Déviations relatives des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov [5] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.1$	97
Figure IV-3(a-j)	Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-heptane. Les symboles représentent les données expérimentales d'Amirkhanov et al. [6] à des masses volumiques : $\rho = 235.02 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 290.69 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 281.84 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.22 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 211.41 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 128.70 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 166.66 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 111.73 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 94.6 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.	99
Figure IV-4	Masses volumiques liquides-vapeurs du n-heptane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al. [8] et d'Abdulagatov [9]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	107

Figure IV-5	différence des masses volumiques liquides-vapeurs du n-heptane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al. [8] et d'Abdulagatov [9]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	107
Figure IV-6	Diamètre rectiligne du n-heptane en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al. [8] et d'Abdulagatov [9]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	108
Figure IV-7	Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les triangles représentent les valeurs d'Arthyukhovskaya et al. [8] et les carrés représentent celles d'Abdulagatov [9]	108

Chapitre V

Figure V-1	Masses volumiques liquides-vapeurs de l'argon en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [2] et de Voronel et al. [4]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	126
Figure V-2	différence des masses volumiques liquides-vapeurs de l'argon en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [2] et de Voronel et al. [4]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover	127
Figure V-3	Diamètre rectiligne de l'argon en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [2] et de Voronel et al. [4]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.	127
Figure V-3-1	Un zoom sur le diamètre rectiligne de l'argon en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.	128
Figure V-4	Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les carrés représentent les valeurs de Gilgen et al. [2] et les triangles représentent ceux de Voronel et al. [4]	128

Symboles et abréviations

A : Energie libre de Helmholtz.

\tilde{A}_j : Paramètres de pression analytique.

\tilde{A} : Energie de Helmholtz adimensionnelle.

$\Delta\tilde{A}_r$: Energie libre renormalisée.

\tilde{A}_0 : Fonction analytique de l'énergie.

$a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$: Paramètres classiques lié à l'équation d'énergie renormalisée.

AAD : Déviation moyenne absolue.

c : Paramètre de mélange (paramètre d'échelle).

c_ρ : Paramètre d'échelle lié à la masse volumique.

c_t : Paramètre d'échelle lié à la température.

C_V : Chaleur spécifique à volume constant.

C_p : Chaleur spécifique à pression constante.

C_S : Vitesse du son.

\tilde{C}_p : Chaleur spécifique réduite à pression constante.

\tilde{C}_V : Chaleur spécifique réduite à volume constant.

d : Dimensionnalité de l'espace.

d_l : Paramètre analytique de l'équation d'état.

G : Fonction de corrélation.

h : Champ d'ordre (champ thermodynamique).

H : Enthalpie.

\tilde{H} : Enthalpie adimensionnelle.

K_T : Coefficient de compressibilité isotherme.

K_B : Constante de Boltzman.

l^* : Paramètre du point de rencontre.

l : Paramètre de flux.

M : Paramètre d'ordre.

N : Constante de renormalisation.

P : Pression.

P_C : Pression critique.
 \tilde{P} : Pression adimensionnelle.
 r : Distance entre particules.
 ρ : Masse volumique.
 ρ_C : Masse volumique critique.
 $\tilde{\rho}$: Masse volumique réduite.
 ρ_l : Masse volumique liquide.
 ρ_v : Masse volumique vapeur.
 S : Entropie.
 \tilde{S} : Entropie adimensionnelle.
 T : Température.
 T_C : Température critique.
 \tilde{T} : Température adimensionnelle.
 t : Température réduite.
 U : Energie interne.
 \tilde{U} : Energie interne adimensionnelle.
 u : Constante de couplage.
 u^* : Constante de couplage au point fixe.
 V : Volume.
 W : vitesse du son.
 \tilde{W} : vitesse du son adimensionnelle.
 $\alpha, \beta, \delta, \eta, \omega, \omega_a$: Exposants critiques universels.
 χ : Susceptibilité.
 $\tilde{\chi}$: Susceptibilité réduite.
 Y : Fonction de crossover.
 Z : Fonction de partition.
 Z_M, Z_t, Z_u : Fonctions d'homogénéité.
 Λ : Nombre d'onde de coupure.
 ξ : Longueur de corrélation.
 ϕ : Paramètre d'ordre de fluctuation.
 D, K, T, U, V : Fonctions d'échelles.

μ : Potentiel chimique.

$\tilde{\mu}$: Potentiel chimique réduite.

$\tilde{\mu}_0$: Fonction analytique du potentiel chimique.

$\tilde{\mu}_j$: Paramètres calorifiques.

***Introduction
générale***

Introduction générale

L'information sur les propriétés thermodynamiques des fluides purs est extrêmement nécessaire en conception d'ingénierie. L'une des sources fiables des propriétés thermodynamiques est l'équation d'état. Les données expérimentales ne sont pas facilement disponibles pour la plupart des substances, cela conduit naturellement à l'utilisation des modèles thermodynamiques fidèles aux applications.

Les fluides supercritiques (FSC) sont produits en chauffant un gaz au-dessus de sa température critique ou en comprimant un liquide au-delà de sa pression critique. La température critique d'une substance est la température au-delà de laquelle il n'y a plus de distinction entre un liquide et un gaz : on obtient une sorte de bouillie de gaz/liquide qui n'est ni l'un ni l'autre : on l'appelle fluide supercritique.

De manière générale les fluides supercritiques sont des outils pour conduire différentes réactions chimiques et biochimiques, l'extraction à partir de produits solides et le fractionnement de charges liquides qui sont surtout utilisés en vue d'applications dans les industries alimentaires, l'industrie pharmaceutique et la cosmétologie.

Le terme " équation d'état " est utilisé pour désigner un modèle empirique développé pour calculer les propriétés des fluides. Les équations d'état sont largement utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques et les équilibres de phase des composants purs et des mélanges dans la recherche et l'industrie.

De nombreuses équations d'état ont été proposées afin d'être appliquées aux systèmes de fluides d'intérêts. La classe la plus utilisée des équations d'état sont les cubiques qui proviennent de l'équation d'état de Van der Waals [1]. Plusieurs chercheurs se sont penchés pour la formulation des équations d'état en se basant sur ces équations cubiques avec des modifications, nous citons celles de Redlich Kwong [2], Soave - Redlich et Kwong [3], Peng et Robinson [4], Patel et Teja [5]....etc. Compte tenu de la complexité des transitions critiques (les fluctuations deviennent importantes lorsqu'on s'approche du point critique), les outils habituels de la physique théorique se sont vite rendus inopérants. Les extensions et les modifications des modèles ont été dirigées vers un intervalle étendu de température et de pression pour inclure les conditions supercritiques et au voisinage du point critique des fluides.

Il a fallu attendre les années 1970 pour voir se façonner une nouvelle approche, celle du Groupe de Renormalisation (RG). Cette théorie, dont beaucoup d'idées ont été formulées par Léo Kadanoff, fut « finalisée » par Kenneth Wilson [6], l'une des conséquences de cette théorie fut d'introduire la notion d'universalité en montrant l'existence de points communs et de similitudes de comportement pour des systèmes physiques a priori totalement différents.

Des chercheurs ont développé le formalisme du crossover, où ils ont incorporé les lois d'échelles, asymptotiquement près du point critique qui ont transformé cette équation à une expansion classique régulière loin du point critique.

Dans une approche antérieure d'Albright et al. [7], Chen, Albright et Sengers (CAS) [8], la théorie classique était présentée par une expansion de Landau à deux termes. Alors en se limitant à deux-termes, la théorie du crossover était suffisante pour décrire certaines caractéristiques de base, dans un intervalle de températures et de masses volumiques limitées. Chen et al. [9] ont développé une procédure pour transformer cette expansion classique en une énergie libre renormalisée qui intègre correctement les effets des fluctuations critiques.

Dans ce travail, nous cherchons à développer une équation d'état globale en appliquant le modèle du crossover par le développement de Landau étendu à six termes de l'énergie libre de Helmholtz renormalisée, sur le propane, n-heptane et l'argon dans un large intervalle de température et de masses volumique en couvrant la région critique (près du point critique dite région classique ou subcritique et loin du point critique dite région supercritique) .

Plusieurs investigations ont rapporté la prévision de la courbe de coexistence des fluides purs près du point critique, parmi lesquelles le travail de Weiner et al. [10] et plus tard par Ley-Koo et Green [11] dans lesquels une analyse des données de système de sulfure hexafluoride a indiqué la présence d'une limite singulière dans le diamètre rectiligne, après, le travail effectué par Pestak et al. [12] pour lesquels les analyses sont dirigées vers d'autres fluides. Plus tard, Abbaci [13], Abbaci et Berrezeg [14], Abbaci et Samar [15] ont appliqué le modèle du crossover sur le sulfure hexafluoride, l'anhydride carbonique et sur l'éthylène, respectivement. Ce travail fournit une comparaison de l'équation d'état basée sur le formalisme du crossover au diamètre de la courbe de coexistence liquide-vapeur du propane, n-heptane et de l'argon.

La disponibilité des données expérimentales liées aux substances étudiées est rapportées par différents auteurs, nous a encouragé à démontrer la fiabilité de notre modèle et de reproduire ces données avec une grande précision indiquée par des déviations minimales entre les valeurs calculées par notre modèle et celles mesurées.

Le manuscrit de cette thèse se subdivise en cinq principaux chapitres:

Le premier chapitre est une étude purement descriptive des transitions de phases d'un corps pur et à l'étude des concepts et principes théoriques (théories traitant les phénomènes critiques ainsi que les détails théoriques du modèle du crossover).

Le deuxième chapitre est principalement centré sur l'étude bibliographique des différents types d'équations d'état existantes.

Les trois chapitres restants sont composés de deux parties: Une partie qui englobe les différentes informations liées à la substance telles que: le domaine d'utilisation, les constantes physiques, historique des équations d'état déjà formulées, les paramètres critiques et les données expérimentales des propriétés thermodynamiques trouvées dans la littérature. La deuxième partie est consacrée à l'application du modèle du crossover pour chaque substance ainsi que les résultats obtenus.

On clôturera ce travail par une conclusion générale qui récapitule les différents résultats obtenus, suivi par des perspectives pour entamer éventuellement des nouveaux travaux de recherches. En suite, nous présentons deux annexes, la première présente les différentes relations thermodynamiques appliquées dans notre modèle, quant à la deuxième, elle contient le programme de calcul en langage Fortran.

Bibliographie

- [1] J.D. Van der Waals, Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand, Sijthoff, 1873.
- [2] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chemical Reviews, 44 (1949) 233-244.
- [3] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 27 (1972) 1197-1203.
- [4] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15 (1976) 59-64.
- [5] N.C. Patel, A.S. Teja, A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures, Chemical Engineering Science, 37 (1982) 463-473.
- [6] V. Pouthier, Introduction aux phénomènes critiques, Chap.1, 2008-2012.
- [7] P. Albright, J. Sengers, J. Nicoll, M. Ley-Koo, A crossover description for the thermodynamic properties of fluids in the critical region, International Journal of Thermophysics, 7 (1986) 75-85.
- [8] Z. Chen, P. Albright, J. Sengers, Crossover from singular critical to regular classical thermodynamic behavior of fluids, Physical Review A, 41 (1990) 3161-3177.
- [9] Z. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. Sengers, Global thermodynamic behavior of fluids in the critical region, Physical Review A, 42 (1990) 4470-4484.
- [10] J. Weiner, K.H. Langley, N. Ford Jr, Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter, Physical Review Letters, 32 (1974) 879-881.
- [11] M. Ley-Koo, M.S. Green, Revised and extended scaling for coexisting densities of SF₆, Physical Review A, 16 (1977) 2483-2487.
- [12] M. Pestak, R.E. Goldstein, M. Chan, J.R. de Bruyn, D. Balzarini, N. Ashcroft, Three-body interactions, scaling variables, and singular diameters in the coexistence curves of fluids, Physical Review B, 36 (1987) 599-614.
- [13] A. Abbaci, Liquid-Vapor Density of Sulfur Hexafluoride in the Critical Point, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 23 (2004) 103-108.
- [14] A. Abbaci, A. Berrezeg, Liquid-vapor coexistence densities of carbon dioxide, Journal of the Algerian Chemical Society, 14 (2005).
- [15] A. Abbaci, M.E-H. Samar, Prediction of the coexisting liquid and vapour densities of ethylene near the critical point, High Temperatures. High Pressures, 35 (2003) 691-697.

Chapitre I

Théorie de crossover

PARTIE 1

**Description des changements d'état d'un
corps pur**

I. Partie 1: Description des changements d'état d'un corps pur

Introduction

Un corps pur placé dans certaines conditions de température et de pression peut changer d'état. On parle de *transition de phase*. On appelle phase toute partie d'un système dont les paramètres d'états intensifs évoluent continûment avec la position [1].

-A l'échelle microscopique, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées. Dans un solide, les interactions sont plus fortes que dans un liquide. Dans un gaz, elles sont presque nulles.

-A l'échelle macroscopique, les trois états de la matière (gaz, liquide et solide) se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs : masse volumique, propriétés optiques (indice), etc... Lors d'une transition de phase, les paramètres intensifs du corps pur varient brutalement.

En particulier, la physique de la matière condensée est très riche d'exemples et on pourra citer les cas du ferromagnétisme, de la ferroélectricité, des liquides superfluides, de la supraconductivité, des transitions ordre-désordre dans les alliages ou encore de la transition de localisation d'Anderson ...etc.

I.1. Classification des transitions de phases

De manière générale, toutes ces transitions de phase ne sont pas identiques et l'on peut dire schématiquement qu'il existe deux classes de transitions : les transitions avec chaleur latente d'une part et les transitions sans chaleur latente d'autre part. Plus précisément, le physicien P. Ehrenfest, en 1933, proposa une classification des différentes transitions à partir du comportement de potentiel thermodynamique associée (enthalpie libre, énergie libre ...) :

- **Les transitions de phases du premier ordre** : s'accompagnent de discontinuités des grandeurs thermodynamiques, comme l'entropie et la densité, associées à des dérivées premières de potentiels thermodynamiques. (C'est le cas de transitions normales subit par l'eau par exemple)

- **Les transitions de phases du second ordre** : pour les quelles les potentiels thermodynamiques et leur dérivées premières sont continues et qui s'accompagnent de certaines discontinuités des dérivées secondes de potentiels thermodynamiques (comme la capacité calorifique). Pour ces transitions, on passe de façon continue d'une phase à l'autre

sans que l'on puisse parler de coexistence des deux phases. C'est le cas de beaucoup de transition en phase condensée comme le ferromagnétique [2].

C'est le physicien L. Landau qui a fait remarquer en 1937 qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de la symétrie du système. Ainsi, si l'on prend l'exemple d'un matériau ferromagnétique, on sait que celui ci ne possède pas d'aimantation spontanée à haute température. Par contre, en dessous de la température de Curie, il apparaît une aimantation permanente orientée dans une direction bien précise. On dit alors que **la symétrie du matériau a été brisée** à basse température car le milieu n'est plus qu'invariant par une rotation autour d'un axe parallèle à l'aimantation. A ces notions de brisure de symétrie, Landau a associé l'idée de paramètre d'ordre [2].

I.2. Notions de paramètre d'ordre

Le paramètre d'ordre est une grandeur physique M , qui est nulle dans la phase la plus symétrique (généralement la phase haute température) et qui devient non nulle dans la phase la moins symétrique (la phase ordonnée à basse température). Ainsi, Landau proposa la classification suivante :

- **Les transitions sans paramètre d'ordre** : qui sont toujours de premier ordre au sens d'Ehrenfest.
- **Les transitions avec paramètre d'ordre** : Si le paramètre d'ordre est discontinu à la transition celle ci est de premier ordre au sens d'Ehrenfest. Elle est d'ordre supérieur si le paramètre d'ordre est continu à la transition. Le tableau (I-1) donne quelques exemples de paramètre d'ordre [3].
 - Pour la transition ferromagnétique - paramagnétique, l'aimantation M est le paramètre d'ordre (M est nulle au dessus de la température de Curie et non nulle en dessous) et le champ magnétique comme variable conjuguée.
 - Pour la transition liquide - gaz d'un fluide, on choisit comme paramètre d'ordre la différence $|\rho_l - \rho_v|$, avec ρ_l étant la masse volumique liquide et ρ_v la masse volumique vapeur. Ce paramètre est bien non nul en tout point de la courbe de coexistence autre que le point critique. La variable conjuguée est le potentiel chimique [3].

Tableau I -1: Paramètres d'ordre et variables thermodynamiques conjuguées pour quelques transitions de phases [3].

Transition	Paramètre d'ordre	Variable thermodynamique conjuguée
Liquide - vapeur	$ \rho_l - \rho_v $	μ
Ferro - paramagnétique	Aimantation M	Champ magnétique H
Ferro - para électrique	Polarisation P	Champ électrique E
Ordre-désordre dans un alliage	Différence des probabilités d'occupation des deux sites	Différences de potentiels chimiques

I.3.Diagramme de phases

Pour comprendre ce qui se cache sous le terme de transition critique comme exemple on étudie le diagramme de phase de l'eau (figure I-1), on note deux points particuliers : le point triple, à la jonction des trois domaines : le point critique, point d'arrêt à la frontière entre domaines liquide et gaz. En tournant autour du point critique, on peut passer continument de la phase liquide à la phase gazeuse sans transition discontinue.

Au-delà de ce point, il n'y a plus de distinction entre liquide et vapeur. Il ne reste qu'une seule phase fluide et l'on ne peut plus faire bouillir de l'eau. Près du point critique, il existe des variations de densité sur toutes les échelles de longueurs. Ces variations, ou fluctuations, apparaissent sous la forme de gouttes de liquide intimement mélangées à des bulles de gaz. La taille de ces gouttes et celle des bulles varient de la taille d'une molécule à celle du récipient. Plus précisément, au point critique, la longueur caractéristique des fluctuations les plus grandes devient infinie, mais les fluctuations les plus petites n'en disparaissent pas pour autant [2].

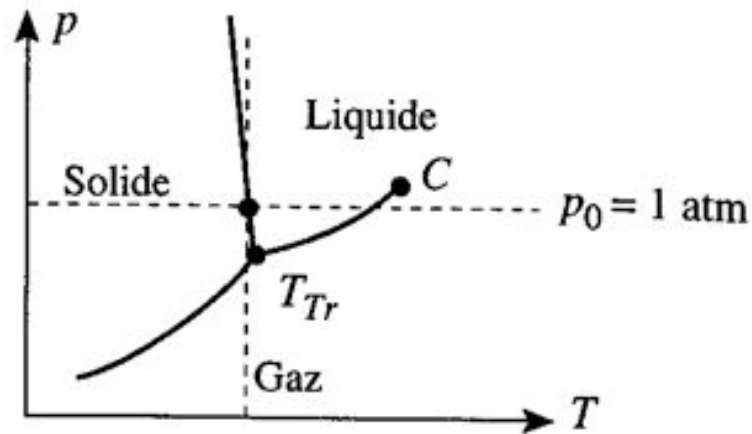


Figure I-1: Diagramme de phase de l'eau

I.4. Courbe de saturation

Pour chaque isotherme (figure I-2), on peut noter les deux extrémités du palier par les lettres L et V (liquide, vapeur).

En considérant l'ensemble des isothermes, les points L et V définissent respectivement deux courbes : *la courbe d'ébullition* et *la courbe de rosée*. Ces deux courbes se rejoignent au point critique et forme *la courbe de saturation*.

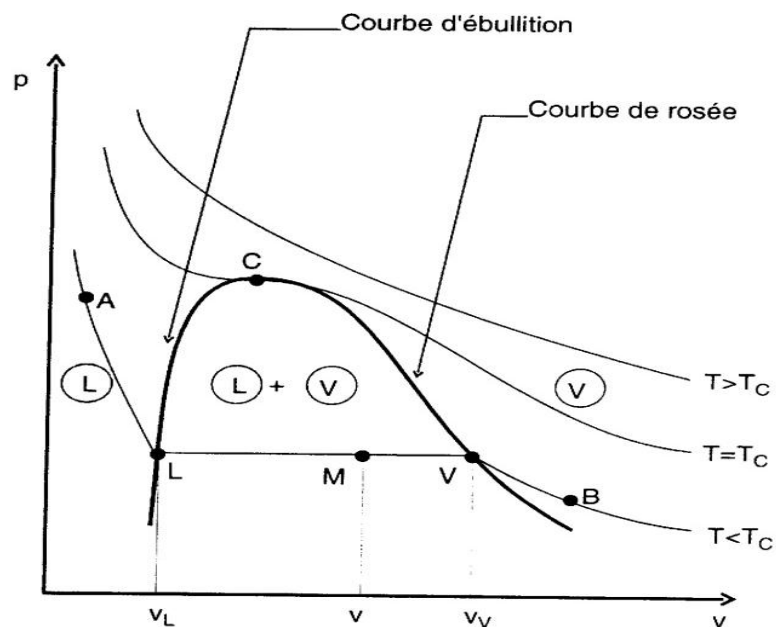


Figure I-2: Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur

Pour chaque isotherme, les abscisses des points L et V donnent respectivement les volumes massiques de la phase liquide et de la phase vapeur du corps pur diphasé. On remarque que

lorsque la température tend vers la température critique, les volumes massiques de la vapeur et du liquide tendent à être égaux. Ils sont égaux au point critique [3]

I.6. Approche théorique des transitions de phases

I.6.1. Le modèle d'Ising

Un modèle simple fut proposé par Ising [2], pour décrire le phénomène de transition qui s'effectue entre une phase ferromagnétique et une phase paramagnétique. Dans le modèle d'Ising, on considère un milieu ferromagnétique comme étant formé d'un ensemble de N sites atomiques distribués régulièrement sur les nœuds d'un réseau solide. Chaque site atomique possède un spin S_i , pouvant prendre les valeurs $+1$ et -1 , qui interagit avec les spins des sites plus proches voisins selon la loi décrite par une constante de couplage.

L'Hamiltonian de l'ensemble de spins est donné par :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{I, 1})$$

où $\langle i,j \rangle$ désigne une somme sur les plus proches voisins.

L'ensemble des propriétés thermodynamiques du système de spins peut être caractérisé à partir de la connaissance de la fonction de partition :

$$Z(T) = \sum_{S_1=-1}^{+1} \sum_{S_2=-1}^{+1} \dots \sum_{S_N=-1}^{+1} e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j} \quad (\text{I, 2})$$

A ce stade, le paramètre d'ordre est défini à partir de la moyenne thermodynamique des spins constituant le système :

$$\phi(T) = \frac{1}{N} \sum \phi_i \text{ avec } \phi_i = \frac{1}{Z(T)} \sum_{\{S\}} S_i e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j} \quad (\text{I, 3})$$

Une façon plus générale pour calculer les valeurs moyennes des variables de spin est d'introduire un Hamiltonien de couplage avec un champ magnétique externe h . Ce champ peut bien sûr avoir une signification physique si le matériau est soumis à un champ magnétique. Dans le cas contraire, il apparaît simplement comme un outil mathématique permettant de définir l'énergie libre de Helmholtz comme une fonction génératrice des fonctions de corrélation de spins [2].

I.6.2. Puissances asymptotiques et lois d'homogénéités

Le point critique d'une transition de phase est caractérisé par un paramètre d'ordre M [4]. Pour les fluides le paramètre d'ordre M est plus compliqué mais asymptotiquement proche du point critique, comme il a été indiqué dans le tableau (I-1) il devient proportionnel à la différence $\Delta\rho$ entre la masse volumique réelle ρ et la masse volumique critique ρ_c .

Le champ thermodynamique h conjugué au paramètre d'ordre M est appelé champ d'ordre. Pour le modèle d'Ising, c'est le champ magnétique. Pour les fluides, au voisinage du point critique, h est proportionnel à la différence $\Delta\mu$ entre le potentiel chimique $\mu(\rho_c, T)$ et sont équivalent à la masse volumique critique ρ_c et à la même température T [5, 6].

La fonction de réponse $\chi_T = (\delta M / \delta h)_T$ mesure la variation du paramètre d'ordre M par rapport au champ d'ordre, cette fonction diverge au point critique. Pour le modèle d'Ising χ_T est la susceptibilité, pour les fluides χ_T est proportionnel à $\rho^2 K_T$ où K_T est la compressibilité isotherme [5]. Selon le théorème de fluctuation-dissipation $\chi_T \propto \int d\vec{r} G(r)$, où $G(r)$ est la fonction de corrélation du paramètre d'ordre. De la divergence de χ_T au point critique, il s'en suit que $G(r)$ devient une fonction à longue portée de distance r [5].

Le comportement singulier critique est caractérisé par les lois de puissance qui représentent le comportement asymptotique quand le point critique est approché le long du chemin spécifique. La variation asymptotique du paramètre d'ordre M_{cxc} le long de la courbe de saturation (courbe de coexistence) devient:

$$M_{cxc} \propto |t|^\beta \quad (\text{I, 4})$$

Où t est la variable de température-analogue qui asymptotiquement, près du point critique, devient proportionnelle à ΔT représentant la différence entre la température T et la température critique T_c . Au-dessus de la température critique ($M = 0$) et en-dessous de T_c dans la phase de transition ($M = M_{cxc}$), la chaleur spécifique est décrite comme suit:

$$C \propto |t|^\alpha \quad (\text{I, 5})$$

La fonction de réponse χ_T varie comme suit:

$$\chi_T \propto |t|^{-\gamma} \quad (\text{I, 6})$$

En outre, le long de l'isotherme critique $t = 0$, le champ d'ordre h varie en fonction de M .

$$h \propto \pm |M|^\delta \quad (\text{I, 7})$$

Ces lois de puissance suivent la forme de la partie critique ΔA de l'énergie libre qui satisfait la loi d'échelle asymptotique ayant la forme [5]:

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \quad (\text{I, 8})$$

où la fonction f , à l'exception de l'amplitude dépendante du système, est une fonction d'échelle universelle. La loi d'échelle (I, 8) implique que les exposants critiques α, β, γ et δ sont liés par [5]:

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1) \quad (\text{I, 9})$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{I, 10})$$

Le comportement de la fonction de corrélation $G(r)$: devient au point critique à $t = 0$ et $M = 0$.

$$G(r) \propto (1/|r|^{1+\eta}) \quad (\text{I, 11})$$

La longueur de corrélation pour $M > 0$ pour $t > 0$ et $M = M_{exc}$ pour $t < 0$ varie comme suit:

$$\xi \propto |t|^{-\nu} \quad (\text{I, 12})$$

Les exposants de la fonction de corrélation ν, η et les exposants thermodynamiques α, β et γ sont reliés par [5]:

$$\gamma = 2(\nu - \eta) \quad (\text{I, 13})$$

$$3\nu = 2 - \alpha \quad (\text{I, 14})$$

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la loi d'échelle (I, 8) est correcte uniquement asymptotiquement. Elle peut être considérée comme le premier terme du développement de Wagner de la forme générale.

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \left[1 + |t|^\Delta f_1(M/|t|^\beta) + \dots \right] \quad (\text{I, 15})$$

Où Δ est un autre exposant critique universel et f_1 est une autre fonction d'échelle universelle.

Pour l'application des lois de puissance et les lois d'échelles critiques, nous avons déterminé toutes les propriétés thermodynamiques adimensionnelles à l'aide de la température critique T_c , la masse volumique critique ρ_c , et la pression critique P_c .

Soit T la température, ρ la masse volumique, P la pression, μ le potentiel chimique, A/V l'énergie libre de Helmholtz par rapport aux volumes, C_v/V la capacité de la chaleur isochorique par rapport au volume.

Soit $\chi_T = (\partial\rho/\partial\mu)_T = \rho^2 K_T$ la fonction de réponse. Les quantités adimensionnelles correspondantes sont:

$$\tilde{T} = -T_c/T, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho_c, \quad \tilde{P} = PT_c/TP_c, \quad (\text{I, 16})$$

$$\tilde{\mu} = \mu\rho_c T_c/TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c/VTP_c, \quad \tilde{C}_v = C_v T_c/VP_c, \quad (\text{I, 17})$$

$$\tilde{\chi}_T = \chi_T P_c/\rho_c^2 \quad (\text{I, 18})$$

En outre, nous définissons:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{T} &= \tilde{T} + 1, & \Delta\tilde{\rho} &= \tilde{\rho} - 1 - d_1\Delta\tilde{T}, & \Delta\tilde{A} &= \tilde{A} - \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) - \tilde{A}_0(\tilde{T}), \\ & & & & \Delta\tilde{\mu} &= \tilde{\mu} - \tilde{\mu}_0(\tilde{T}) \end{aligned} \quad (\text{I, 19})$$

Où $\tilde{\mu}_0(\tilde{T})$ et $\tilde{A}_0(\tilde{T})$ sont des fonctions analytiques de $\Delta\tilde{T}$ qui satisfont à la température critique aux conditions: $\Delta\tilde{\mu}_0=0$, $\tilde{A}_0 = -1$ et d_1 est le coefficient asymptotique dépendant du système.

Pour décrire le comportement des propriétés thermodynamiques du système au voisinage du point singulier, nous avons défini des développements des lois d'échelles qui représentent le comportement asymptotique de ces propriétés le long du chemin thermodynamique spécifique. Les lois de puissance critique sont définies dans le tableau (I-2).

La notation, $T \rightarrow T_c^+$ désigne la température au-dessus du point critique, et $T \rightarrow T_c^-$ en dessous du point critique, M_{cx} désigne l'aimantation de coexistence. Les valeurs théoriques des exposants critiques pour la classe d'universalité d'Ising à trois dimensions, ce système a été rapporté par de nombreux chercheurs [7, 8].

Tableau I -2: Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques

Chaleur Spécifique: $\tilde{C}_v = C_v T_c / P_c V$	
$\tilde{C}_v / \tilde{T}^2 \rightarrow \frac{A^+}{\alpha} (\Delta\tilde{T})^{-\alpha} \left(1 + A_1^+ (\Delta\tilde{T})^\Delta + \dots\right)$	$M = 0, T \rightarrow T_c^+$
$\rightarrow \frac{A^-}{\alpha} \Delta\tilde{T} ^{-\alpha} \left(1 + A_1^- \Delta\tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$	
$M = M_{cxc}, T \rightarrow T_c^-$	
Susceptibilité: $\tilde{\chi}_T = \chi_T P_c / \rho_c^2$	
$\tilde{\chi}_T \rightarrow \Gamma^+ (\Delta\tilde{T})^{-\gamma} \left(1 + \Gamma_1^+ (\Delta\tilde{T})^\Delta + \dots\right)$	$M = 0, T \rightarrow T_c^+$
$\rightarrow \Gamma^- \Delta\tilde{T} ^{-\gamma} \left(1 + \Gamma_1^- \Delta\tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$	$M = M_{cxc}, T \rightarrow T_c^-$
Masse volumique de coexistence: $\Delta\rho_{cxc} = (\rho_{cxc} - \rho_c) / \rho_c$	
$\Delta\rho_{cxc} \rightarrow \pm B \Delta\tilde{T} ^\beta \left(1 + B_1 \Delta\tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$	$M = M_{cxc}, T \rightarrow T_c^-$
Champs d'ordre: $\Delta\tilde{\mu} = \Delta\mu T_c \rho_c / T P_c$	
$\Delta\tilde{\mu} \rightarrow D \Delta\tilde{\rho} \Delta\tilde{\rho} ^{\delta-1} \left(1 + D_1 \Delta\tilde{\rho} ^{\Delta/\beta} + \dots\right)$	$M = 0, T \rightarrow T_c^+$
Longueur de Corrélation: ξ	
$\xi \rightarrow \xi_0^+ (\Delta\tilde{T})^{-\nu} \left(1 + \xi_1^+ (\Delta\tilde{T})^\Delta + \dots\right)$	$M = 0, T \rightarrow T_c^+$
Fonction de Corrélation: $G(r)$	
$G(r) \rightarrow r^{-(1+\eta)}$	$\rho = \rho_c, T = T_c$
T_c est la température critique	$\Delta\tilde{T} = (T - T_c) / T$
P_c est la pression critique	$r = \vec{r} $
ρ_c est la masse volumique critique	$\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_c) / \rho_c$

Les valeurs adoptées pour les exposants critiques dans ce travail sont indiquées dans le Tableau (I-3). Ces valeurs sont en bon accord avec les prévisions théoriques courantes [6-11]. Les classes d'universalité impliquent également des relations universelles parmi les rapports d'amplitudes de toutes les lois thermodynamiques asymptotiques de puissance. Par exemple, l'universalité de la fonction f de graduation dans l'équation (I, 8) implique que les rapports des amplitudes asymptotiques telles que A^+ / A^- pour la chaleur spécifique, et les Γ^+ / Γ^- pour la compressibilité isotherme, donnés dans le tableau (I-2) sont universels [6, 8, 11-13]. De même, l'universalité de la fonction f_1 de graduation dans l'équation (I, 15) implique que les rapports de la correction aux amplitudes de graduation telles que A^+ / A^- aussi bien Γ^+ / Γ^- sont également universels [6].

Tableau I -3: Valeurs des exposants critiques pour les fluides

Relations d'échelles entre exposants critiques $\alpha = 2 - 3 \nu, \quad \gamma = (2 - \eta) \nu$ $2 - \alpha = \beta (\delta + 1), \quad \gamma = \beta (\delta - 1)$ $\nu = 0.630, \quad \eta = 0.0333, \quad \omega_a = 2.1$ $\alpha = 0.110, \quad \beta = 0.325, \quad \gamma = 1.239, \quad \delta = 4.82.$
Premier exposant de la correction de Wegner $\Delta = 0.51$

I.7. Théorie de groupe de renormalisation

La notion de groupe de renormalisation (GR) a été proposée vers 1970 par K.G. Wilson. Elle permet de traiter un nombre très important de problèmes de physique théorique, allant des transitions de phases à la physique des particules [3].

Les différents systèmes physiques avec l'étendue du même nombre de composants n de paramètre d'ordre peuvent être groupés à l'intérieur de la même classe universelle que nous désignons par (d, n) . L'effet des fluctuations critiques, dans un système analogue au système d'Ising ($n = 1$) de dimension d , peut être représenté par l'Hamiltonien de Landau-Ginzbourg-Wilson (LGW) [14]:

$$H_{LGW} = \int_{\Lambda} H(\Phi(x)) d^d x \quad (\text{I, 20})$$

$$H = \frac{1}{2} t \Phi^2(x) + \frac{1}{2} [\nabla \Phi]^2 + \frac{u \Lambda^\varepsilon}{4!} \Phi^4(x) - h(x) \Phi(x) \quad (\text{I, 21})$$

avec $\varepsilon = 4 - d$.

La variation $\Phi(x)$ est le paramètre d'ordre de fluctuation. En général, $\Phi(x)$ est un vecteur, considéré comme scalaire pour les systèmes analogues au système d'Ising. La valeur moyenne $\langle \Phi \rangle = M$, M est un paramètre d'ordre. La variable température-analogue t est proportionnelle asymptotiquement à la température réduite $(T - T_c)/T_c$, h est le champ moyen qui est le champ conjugué de M , et la constante u est la constante de couplage Φ^4 . Le paramètre Λ est le nombre d'onde de coupure. Plusieurs auteurs ont rapporté que cet Hamiltonien convenait à la description des propriétés des fluides dans la zone critique [15-17].

Près du point critique, la longueur de corrélation ζ diverge à cause d'importantes fluctuations du paramètre d'ordre et devient la longueur microscopique dominante. La fonction de partition associée à l'Hamiltonien LGW [14, 18]. Ceci est donné par l'intégrale fonctionnelle:

$$Z = \int D\Phi(x) e^{(-\beta H)} = N e^{(-\beta A)} \quad (\text{I, 22})$$

Où $\beta = (K_B T)^{-1}$, N est une constante de normalisation, A est l'énergie libre de Helmholtz. Les fluctuations des courtes longueurs d'ondes de $\Phi(x)$ sont restreintes à la coupure Λ . Les fonctions de corrélation provenant de l'Hamiltonien LGW dépendent de t , de M , de la constante de couplage u et du nombre d'onde de coupure Λ . L'exemple de telles fonctions est celui de la fonction de vertex à deux points $\Gamma^{(2)}$, qui est l'inverse de la fonction de corrélation à deux points [14]; cette fonction dépend aussi de la partie singulière $\tilde{\Delta\tilde{A}}_r$ de l'énergie libre de Helmholtz. Au voisinage du point critique Λ est considéré infini. Les variables t, M et la constante u doivent être renormalisées, de sorte que la masse volumique d'énergie libre de Helmholtz soit finie et indépendante de la coupure Λ . Un terme supplémentaire t^2 de kernel qui est provoqué par la solution de la théorie du groupe de renormalisation doit être inclus dans l'énergie libre [12]. En ce qui concerne la

renormalisation des variables t, M et de la constante de couplage u , les fonctions vertex renormalisées sont finies au point critique [19]. L'existence d'une théorie renormalisée implique:

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = \Delta \Gamma_N \quad (\text{I, 23})$$

Où le terme de droite dépend formellement de Λ , tandis que l'indice r dénote les paramètres renormalisés. A cause de la longueur de corrélation infinie, il ne devrait pas y avoir un effet de coupure, le terme de gauche de l'équation (I, 23) doit s'annuler, cela suppose que $\Delta \Gamma_N \propto t / \Lambda^2$ [12]. En négligeant ce terme, nous obtenons :

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = 0 \quad (\text{I, 24})$$

Les variables renormalisées sont:

$$t_r = Z_t^{-1} t, \quad M_r = Z_M^{-1/2} M, \quad u_r = Z_u^{-1} u \quad (\text{I, 25})$$

Où Z_t, Z_M , et Z_u sont des fonctions d'homogénéité (scaling fonctions). L'application (I, 23) à la masse volumique de l'énergie libre de Helmholtz [20, 21] produit une équation différentielle renormalisée de la forme [14, 17, 19].

$$\mathcal{R} \Delta \tilde{A}_r = -\frac{1}{2} t^2 \Lambda^{-(4-d)} B(u) \quad (\text{I, 26})$$

où \mathcal{R} est un opérateur différentiel donné par:

$$\mathcal{R} = \left\{ \Lambda \frac{\partial}{\partial \Lambda} + B(u) \frac{\partial}{\partial u} + \left[2 - \frac{1}{\nu(u)} \right] t \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \eta(u) M \frac{\partial}{\partial M} \right\} \quad (\text{I, 27})$$

ici $B(u), \nu(u)$ et $\eta(u)$ sont des fonctions renormalisées données par:

$$\eta(u) = -\Lambda \frac{\partial \ln Z_M}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 29})$$

$$B(u) = u \Lambda \frac{\partial \ln Z_u}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 30})$$

$$2 - \frac{1}{\nu(u)} = \Lambda \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 31})$$

A part les termes d'ordre η , la fonction $B(u)$ dans l'équation (I, 26) peut être prise comme unité [12, 14].

L'équation de renormalisation (I, 26) est une équation différentielle partielle de premier ordre. La solution a été débattue par un grand nombre de chercheurs. Nicoll et son groupe de recherche ont utilisé l'équation afin de développer la théorie de crossover en utilisant un développement en termes de $\varepsilon = 4 - d$ [12, 22]. Bagnuls et al ont considéré la solution d'une équation similaire pour les systèmes à 3 dimensions [23, 24]. Dohm et al ont apporté la solution d'une équation similaire pour les propriétés thermodynamiques de He^4 près de la phase de transition [25, 26]. L'équation (I, 26) a une solution qui satisfait une relation d'homogénéité de la forme:

$$\Delta \tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta \tilde{A}_r \left[t T(l), MD^{1/2}(l); u(l), \Lambda(l) \right] - \frac{1}{2} t^2 K(l) \quad (\text{I, 32})$$

Avec

(l) paramètre de flux

$$\Lambda(l) = \Lambda e^{-l} \quad (\text{I, 33})$$

Tandis que $u(l)$ satisfait l'équation de flux

$$\frac{du(l)}{dl} = -B[u(l)] \quad (\text{I, 34})$$

Avec

$$u(0) = u \quad (\text{I, 35})$$

Les fonctions $T(l)$, $D(l)$ et $K(l)$ peuvent être écrites comme suit:

$$T(l) = \exp \left[- \int_0^l \left(2 - \frac{1}{\nu[u(s)]} \right) ds \right] \quad (\text{I, 36})$$

$$D(l) = \exp \left[\int_0^l \eta[u(s)] ds \right] \quad (\text{I, 37})$$

$$K(l) = \Lambda^{-1} \exp \left[\int_0^l B[u(s)] T^2(s) e^s ds \right] \quad (\text{I, 38})$$

La valeur de $u(l^*)$ à $l \rightarrow \infty$ est la valeur du point fixe u^* , est le zéro de l'équation $B(u = u^*)$.

$$\left[\frac{du(l)}{dl} \right]_{u=u^*} = 0 \quad (\text{I, 39})$$

Pour la valeur du point fixe u^* , nous avons utilisé [8, 27].

$$u^* = 0.472 \quad (\text{I, 40})$$

$$\nu = \nu(u^*) = 0.63, \quad \eta = \eta(u^*) = 0.033 \quad (\text{I, 41})$$

Les autres exposants critiques $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont reliés à ν et η par $\gamma = \beta(\delta - 1) = (2 - \eta)\nu$ et $3\nu = 2 - \alpha = 2\beta + \gamma$. Leurs valeurs figurent dans le tableau (I-2). Les fonctions d'homogénéité (d'échelles) peuvent être étalées autour du point fixe ; désormais, elles sont des fonctions analytiques de puissance successive de $u = u^*$. Ces fonctions donnent lieu à des corrections qui concordent avec le comportement d'échelle des fluides. L'exposant de la première correction est $\omega = \Delta/\nu$, où Δ a pour valeur 0.51, et $\omega = 0.81$ [10, 11].

Ceci est donné par:

$$\left[\frac{dB(u)}{du} \right]_{u=u^*} = \omega = \Delta/\nu = 0.80952 \quad (\text{I, 42})$$

Le terme de gauche (I, 32) représente l'énergie libre réelle d'un système. Cette d'énergie libre est indépendante du paramètre de flux l , puisque l change, la valeur de $\Delta\tilde{A}_r$ reste invariable. Il est possible par conséquent de sélectionner une valeur particulière de $l = l^*$, valeur du point de rencontre [17, 28], telle que $\Delta\tilde{A}_r$ qui décrit la partie singulière de l'énergie libre. Une manière de manipuler cette procédure est de séparer l'énergie libre renormalisée en deux parties, à savoir, la partie fluctuante $\Delta\tilde{A}_{fluct}$ et la partie du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$, nous obtenons:

$$\Delta\tilde{A}_r = \Delta\tilde{A}_{fluct} + \Delta\tilde{A}_{cl}(K, M; \Lambda, u) \quad (\text{I, 43})$$

Où K représente le paramètre masse [12], donné par:

$$K^2 = t + \frac{1}{2}u\Lambda^\varepsilon M^2 \quad (\text{I, 44})$$

Le point de rencontre $l = l^*$ est choisi tel que:

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}(l^*) = 0 \quad (\text{I, 45})$$

La condition (I, 44) produit une valeur de paramètre l^* qui n'est plus arbitraire mais qui est en fonction de t , de M et de la constante de couplage u . En utilisant ce point de rencontre, nous avons obtenu pour l'énergie libre de Helmholtz renormalisée l'expression suivante:

$$\Delta\tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta\tilde{A}_{cl}\left[tT(l^*), MD^{1/2}(l^*); u(l^*), \Lambda e^{-l^*}\right] - \frac{1}{2}t^2 K(l^*) \quad (\text{I, 46})$$

Comme il est démontré plus haut, la fonction du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$ a un développement de Landau de la forme [27].

$$\Delta\tilde{A}_{cl} = \frac{1}{2}tM^2 + \frac{1}{4!}u\Lambda^\varepsilon M^4 + \dots \quad (\text{I, 47})$$

$$K^2 = tT(l^*) + \frac{1}{2}u\Lambda^\varepsilon U(l^*)D(l^*)M^2 \quad (\text{I, 48})$$

Où
$$u\Lambda U(l^*) = u(l^*)\Lambda(l^*) \quad (\text{I, 49})$$

Si la trajectoire $M = 0$ est choisie, la solution du point de rencontre (I, 43) devient:

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}[x_0, 0, u(l^*)] = 0 \quad (\text{I, 50})$$

où la racine x_0 satisfait à l'équation:

$$K(l^*) = \Lambda e^{-l^*} x_0 [u(l^*)] \quad (\text{I, 51})$$

La résolution de l'équation du point de rencontre dans le cas où $M \neq 0$ a été effectuée par Nicoll et Albright en utilisant un développement en ε [9].

PARTIE 2

Modèle du crossover

I. Partie 2: modèle du crossover**Introduction**

Dans une publication précédente, Chen, Albright, et Sengers (CAS) ont élaboré une procédure en se basant sur les travaux de Nicoll et al. [12] et d'Albright et al. [29] pour transformer une expansion classique de Landau pour l'énergie libre en une énergie libre renormalisée, cela inclut correctement les effets des fluctuations critiques. Comme illustration (CAS) ont appliqué le modèle d'une expansion de Landau à deux termes [20].

La procédure du crossover sur la base d'une expansion de Landau à deux-termes est incapable d'obtenir une représentation globale des propriétés thermodynamiques des fluides dans la région critique. Les dispositifs physiques du modèle du crossover doivent inclure :

- récupération des lois asymptotique près du point critique avec une évaluation réaliste des principales corrections de Wegner [30].

- les fluctuations critiques produisent non seulement une énergie libre singulière, mais rapporter également une contribution analytique à l'énergie libre [17, 31]. Ce dispositif de l'énergie libre doit être correctement incorporé pour expliquer, par exemple, le comportement du crossover de la chaleur spécifique de sa singularité au point critique.

- un modèle du crossover satisfaisant devrait récupérer le comportement thermodynamique régulier loin du point critique [32] comprenant le décalage de la température critique d'une valeur classique apparente à sa réelle valeur expérimentale.

Certaines tentatives empiriques et une approche théorique ont été faites par plusieurs chercheurs pour traiter ce problème du crossover sur la base de la théorie du groupe de renormalisation des phénomènes critiques a été mise au point, finalement, en utilisant une approche phénoménologique, Kiselev et ses collaborateurs ont récemment analysé les propriétés thermodynamiques des fluides purs tels que la vapeur de dioxyde de carbone (Anhydride carbonique), les solutions aqueuses diluées de NaCl dans la région critique,...ect. L'énergie libre utilisée est basée sur les travaux théoriques de Nicoll et al. [12, 22], de Albright [33] ainsi que celle de Chen et ces collaborateurs [20].

I.1. Formulation de la procédure de crossover

Afin de mettre en œuvre la théorie de crossover en pratique, nous introduisons un certain nombre d'approximations. Les formules fonctionnelles de renormalisation qui apparaissent dans l'équation (I, 26) ont été étudiées par Nicoll et Albright en termes de développement en ε [12]. Ultérieurement, Schloms et Dohm ont évalué ces fonctions pour $d = 3$ en appliquant la procédure de résommation de Borel.

Comme approchante pour $B(u)$ qui satisfait $B(0) = B(u^*) = 0$ et à $B'(\mu^*) = \omega = \frac{\Delta}{\nu}$ nous adoptons une expression proposée par Schloms et Dohm [26]

$$B(\bar{u}) = \frac{\omega u^* \bar{u} (\bar{u} - 1)}{\omega + (1 + \omega)\bar{u}} \tag{I, 52}$$

Avec $\bar{u} = u / u^*$ (1,53)

L'expression (I, 52) est améliorée à partir de la relation $B(\bar{u}) = \omega u^* \bar{u} [\bar{u} - 1] B(u)$ adoptée plus tôt par CAS.

Pour les fonctions $\eta(\bar{u})$, et $\nu(\bar{u})$, nous continuons à utiliser des approximations de Chen et al. [20, 34] :

$$\left[2 - \frac{1}{\nu(\bar{u})} \right] = \left[2 - \frac{1}{\nu} \right] \bar{u} \tag{I, 54}$$

$$\eta(\bar{u}) = \eta \bar{u}^2 \tag{I, 55}$$

Bien que (I, 54) et (I, 55) sont seulement précis à l'ordre principale en u , on peut montrer qu'ils sont de très bonnes approximations pour $\eta(\bar{u})$, et $\nu(\bar{u})$, dans la pratique, si des valeurs réels, des exposants critiques sont employées. Ces expressions sont également identiques aux approchantes proposées de Schloms et Dohem [26]

Nous le trouvons commode pour définir :

$$Y = \frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \tag{I, 56}$$

Quand (I, 52) est substitué dans (I, 34) l'équation peut être intégrée analytiquement avec le résultat :

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l) = \bar{u}e^l Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 57})$$

La fonction $Y = Y(l^*)$, va être désignée comme fonction de "crossover" et doit être évaluée à la valeur du point d'appariement $l=l^*$, déterminée par :

$$\Lambda e^{-l^*} = K(l^*) \quad (\text{I, 58})$$

De sorte que

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \frac{\Lambda}{k} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (\text{I, 59})$$

Cependant, comme il a été discuté par CAS, pour récupérer le comportement classique correct à partir du point critique le paramètre $\frac{\Lambda}{k}$ de (I, 59) devrait être remplacé par $\left[\left(\frac{\Lambda}{\kappa} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}$,

nous évaluons la fonction de crossover à partir de:

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \left[\left(\frac{\Lambda}{\kappa} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (\text{I, 60})$$

La substitution de (I, 56) en (I, 36) - (I, 44) et (I, 49) produit :

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) e^{[-(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)-\bar{u}]]} \quad (\text{I, 61})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) e^{\left[\frac{\eta(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)+\bar{u}]}{2} - \omega^{-1}[\bar{u}(l)-\bar{u}] \right]} \quad (\text{I, 62})$$

$$K(l) = k_0 e^{-2(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})(1-\bar{u})} \left((Y^{-\alpha/\Delta} - 1) + \frac{\alpha(1-\omega)(1-\bar{u})}{(\Delta-\alpha)} [1 + 2\omega^{-1}(2-\nu^{-1})] Y^{(1-\alpha/\Delta)} - 1 \right) \quad (\text{I,63})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 64})$$

Ces fonctions d'échelles avaient besoin d'être évaluées pour $l = l^*$, c'est pour cette raison que nous avons utilisé des approximations plus simples:

$$T = Y^{(2-1/\nu)/\omega} \quad (\text{I, 65})$$

$$D = Y^{(-\eta/\omega)} \quad (\text{I, 66})$$

$$K = \frac{\nu}{\alpha \bar{u} \Lambda} \left(Y^{-\alpha/\nu\omega-1} \right) \quad (\text{I, 67})$$

$$U = Y^{1/\omega} \quad (\text{I, 68})$$

Pour être remplacé dans (I, 46). La fonction de crossover Y est évaluée à partir de (I, 60) avec K donnée par (I, 48) :

$$\kappa^2 = tT + \frac{1}{2} u \Lambda U M^2 D \quad (\text{I, 69})$$

La limite $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow \infty$ ou $Y \rightarrow 0$ nous recouvrons le comportement asymptotique critique mesuré, et dans la limite $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow 0$ ou $Y \rightarrow 1$ nous recouvrons l'expression classique de Landau [8].

I.2. Amplitudes et rapports d'amplitudes

L'expression (I, 68) pour U est identique à (I, 64), mais les expressions (I, 65) – (I, 67) pour les fonctions d'échelles T , D , et K sont des versions simplifiées des solutions données près (I, 61) - (I, 63). L'effet de ces approximations peut être étudié en considérant les rapports universels des amplitudes dans l'expansion de Wegner autour du point critique [6] comme l'indique le tableau (I-2), pour cela, nous avons étendu la fonction d'échelle autour du point critique pour obtenir [12]:

$$u(l^*) = u^* + U_0(u - u^*)k^\omega + U_1[U_0(u - u^*)k^\omega]^2 \quad (\text{I, 70})$$

$$T(l^*) = T_0 k^{(2-1/\nu)} \left[1 + T_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega}) \right] \quad (\text{I, 71})$$

$$D(l^*) = D_0 k^{-\eta} [1 + D_1 U_0 (u - u^*) k^\omega + O(k^{2\omega})] \tag{I, 72}$$

$$K(l^*) = K_{e0} k^{-\alpha/\nu} [1 + K_1 U_0 (u - u^*) k^\omega + O(k^{2\omega})] \tag{I, 73}$$

Les expressions pour T_0, D_0, U_0, K_0 et T_1, D_1, U_1, K_1 sont données dans le tableau (I-4), tandis que les constantes critiques sont regroupés dans le tableau (I-5).

Tableau I -4: Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelle

Coefficient	Relation	Coefficient	Relation
T_0	$U_0^{(2-1/\nu)/\omega}$	T_1	$(2-1/\nu)/u^*$
D_0	$U_0^{-\eta/\omega}$	D_1	$-\eta/u^*$
U_0	$1/(\bar{u}\Lambda)^\omega$	U_1	ω/u^*
K_{e0}	$T_0^2 \nu / \alpha \Lambda$	K_1	$-\alpha / \nu u^*$

Tableau I -5: Constantes universelles dans la région critique

Exposons critiques	Valeurs	Exposons critiques	Valeurs
ν	0.630	δ	4.820
η	0.0333	Δ	0.510
α	0.110	ω	2.100
β	0.325	u^*	0.472
γ	1.24		

Les valeurs des amplitudes principales et non principales tout comme leurs rapports pourraient être facilement obtenues [35]. Comme elles ont été définies dans le Tableau (I-2), les amplitudes A^+ et A^- sont ceux des lois de puissance pour la chaleur spécifique isochorique $\tilde{C}_v \propto (\partial^2 \tilde{\Delta}_r / \partial t^2)_M$ au-dessus et en-dessous de la température critique T_c , Γ^+ et Γ^- sont les amplitudes des lois de la puissance asymptotique de la susceptibilité $\tilde{\chi}^{-1} \propto (\partial^2 \tilde{\Delta}_r / \partial M^2)_t$ au-dessus et en-dessous de T_c et B est l'amplitude de la loi de puissance asymptotique pour le paramètre d'ordre le long de la courbe de

coexistence. A^+ , A^- , Γ^+ , Γ^- et B sont les amplitudes des premiers termes de correction de Wagner dans l'expansion de ces propriétés [14, 21]. Avec les relations asymptotiques $t = c_t \Delta \tilde{T}$ et $M = c_\rho \Delta \tilde{\rho}$ où c_t et c_ρ sont des constantes dépendantes du système, les expressions de ces amplitudes deviennent [35]:

$$A^+ = c_t^{(2-\alpha)} [\nu(2-\alpha)](1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)/2} \quad (\text{I, 74})$$

$$A^- = 0.627c_t^{(2-\alpha)}(2-\alpha)(1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)} \quad (\text{I, 75})$$

$$A_1^+ = c_t^\Delta \frac{(2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)}{(2-\alpha)(1-\alpha)}(k_1 - \alpha T_1)R_0 \quad (\text{I, 76})$$

$$\Gamma^+ = \left[c_t^\gamma c_\rho^2 \left(1 + \frac{u^* \nu}{2} \right) D_0 T_0^\gamma \right]^{-1} \quad (\text{I, 77})$$

$$\Gamma^- = 0.173 \left[c_t^\gamma c_\rho^2 D_0 T_0^\gamma \right]^{-1} \quad (\text{I, 78})$$

$$\Gamma_1^+ = -c_t^\Delta \left\{ D_1 + \nu / (2 + u^* \nu) + u^* \nu (\alpha - \Delta) K_1 / [\alpha(2 + u^* \nu)] + [4\nu - 2\eta\nu + u^* \nu (\Delta - \nu\eta - \nu - \alpha)] T_1 / (2 + u^* \nu) \right\} R_0 \quad (\text{I, 79})$$

$$B = 2.05c_t^\beta c_\rho^{-1} (u^* D_0)^{-1/2} T_0^\beta \quad (\text{I, 80})$$

$$B_1 = c_t^\Delta (-1.74 + 0.91T_1 - 0.5D_1 + 0.2K_1)R_0 \quad (\text{I, 81})$$

$$D = 0.5c_\rho^{(\delta+1)} (u^* / 2)^{\gamma/2\beta} [1/(1+\eta)] D_0^{3\nu/2\beta} \quad (\text{I, 82})$$

Le coefficient R_0 est donné par:

$$R_0 = T_0^{-\Delta} U_0 u^* (\bar{u} - 1) \quad (\text{I, 83})$$

Les rapports de ces amplitudes sont indépendants des facteurs de l'échelle dépendante du système. Toutefois, les expressions des rapports de l'amplitude de la chaleur spécifique isochorique et la susceptibilité sont données comme suit:

$$\frac{A^+}{A^-} = \frac{\nu}{1.254} \quad (\text{I, 84})$$

$$\frac{\Gamma^+}{\Gamma^-} = \frac{1}{0.173(1+u^* \nu/2)} \tag{I, 85}$$

$$\frac{A^+ \Gamma^+}{B^2} = \frac{u^* \nu(2-\alpha)(1-\alpha)}{4(x^*+1)(1+0.5u^* \nu)} x^{*2\beta} \tag{I, 86}$$

$$\Gamma^+ DB^{\delta-1} = 0.5(1+u^* \nu/2)^{-1} x^{(\alpha-\gamma)} (1+x^*)^{\gamma/2\beta} \left[\frac{1}{1+\eta} \right] \tag{I, 87}$$

où

$$x^* = \frac{2(3\nu-1) - \sqrt{4-54\nu+9(9-u^*)\nu^2}}{10-3\nu(5-u^*)} \tag{I, 88}$$

Dans le Tableau (I-6), nous avons comparé les valeurs théoriquement prévues pour les rapports de l'amplitude A^+/A^- , Γ^+/Γ^- , $A^+\Gamma^+/B^2$ et A_1^+/A_1^- , B_1/Γ_1^+ , [36, 37] avec les valeurs impliquées dans notre modèle du crossover. Il est à constater que l'approximation impliquée dans les équations (I, 65)-(I, 68) influe sur les amplitudes des termes de correction de Wagner ; les valeurs pour B_1/Γ_1^+ s'améliorent au moment où la valeur pour A_1^+/Γ_1^+ se dégrade légèrement.

Tableau I -6: Rapports entre amplitudes critiques

Rapport des amplitudes asymptotiques	Rapports de correction aux amplitudes d'échelles					
	A^+ / A^-	Γ^+ / Γ^-	$A^+ \Gamma^+ / B^2$	$\Gamma^+ DB^{\delta-1}$	A_1^+ / Γ_1^+	B_1 / Γ_1^+
Avec l'équation (I, 61) - (I, 64)	0.50	5.0	0.052	1.72	0.94	0.59
Avec l'équation (I, 65) - (I, 68)	0.50	5.0	0.052	1.72	0.72	0.87
De la théorie	$0.52 \pm 0.01^{a,b}$	4.95 ± 0.15^b	0.058 ± 0.01^b	1.67^c	$0.9 \pm 0.1^{b,e}$	0.9 ± 0.2^d

a, d : référence [13, 38];

b : référence [11] ;

c : référence [12];

e : référence[39].

I.3. Expansion de Landau à six termes

L'application de la procédure de crossover à une expression classique de Landau à deux termes est insuffisante pour obtenir une représentation globale des propriétés thermodynamique dans la région critique. Nous avons considéré l'approximation suivante [21]:

$$\Delta\tilde{A}_{cl} = \frac{1}{2}tM^2 + \frac{u_0}{4!}M^4 + \frac{a_{05}}{5!}M^5 + \frac{a_{06}}{6!}M^6 + \frac{a_{14}}{4!}tM^4 + \frac{a_{22}}{2!2!}t^2M^2 + \dots \quad (\text{I, 89})$$

Il faut tenir compte que le champ moyen d'approximation $M^2 \propto t$. Une différence importante entre (I, 89) et (I, 47) est l'aspect d'une limite proportionnelle au terme M^5 qui est une limite impaire dans le paramètre d'ordre M . Ce comportement du crossover est lié à l'aspect des limites impaires dans le modèle de LGW et ils sont connus pour avoir comme conséquence une nouvelle singularité [17, 40, 41] avec un exposant $\omega_a = 2.1+0.2$. Nous avons adopté pour ce présent travail la valeur $\omega_a = 2.32 \pm 0.2$ comme il a été proposé par Zhang et Zia [41]. Nicoll et al [17, 42] ont analysé le comportement des principales limites asymétriques, le terme M^5 dans l'équation (I, 89) été remplacé par $M^5 D^{5/2} V U$ avec:

$$V = Y^{(2\omega_a - 1)/2\omega} \quad (\text{I, 90})$$

La présence de termes asymétriques dans le développement de LGW entraînant plus de termes non-homogènes (termes de Kernel) dans l'énergie libre (I, 46). Pour simplifier, nous avons négligé ces termes. En outre, il y avait d'autres termes asymétriques tels que tM^3 dans l'expansion actuelle (I, 89). Cependant, les effets de tels termes peuvent être éliminés en introduisant une correspondance entre les variables de champs t et M et les variables physiques [31, 40], température réduite $\Delta\tilde{T}$ et masse volumique réduite $\Delta\tilde{\rho}$. Nous n'avons donc pas besoin de les inclure dans l'expansion (I, 89).

Par conséquent l'énergie libre de Helmholtz réel de crossover $\Delta\tilde{A}_r$ pouvait être construite à partir de l'énergie libre classique $\Delta\tilde{A}_{cl}(t, M)$ selon les transformations suivantes :

-la variable t va être remplacée par $tTU^{-1/2}$,

- la variable M dans des termes pairs va être remplacée par $MD^{1/2}U^{1/4}$ et la variable M^5 dans les termes impairs par $MD^{1/2}V^{1/5}U^{1/5}$,

-L'ajout d'une fluctuation non-homogène qui a été induite par une contribution de la forme

$$-\frac{1}{2}t^2K.$$

Dans ce travail de recherche, le coefficient $u\Lambda$ en (I, 89) n'a pas besoin d'être remplacé par un équivalent de crossover comme il a été effectué dans les travaux de CAS [20]; le facteur additionnel $U^{-1/2}$ produit le même résultat.

Quand la transformation de crossover est appliquée à l'expansion de Landau (I, 89) tronquée après six-termes nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{1}{4!}u_0M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4TD^2U^{1/2} \\ & + \frac{1}{2!2!}a_{22}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (\text{I, 91})$$

I.4. Application aux fluides purs

L'application du modèle du crossover en utilisant l'énergie libre de Helmholtz renormalisée, nous impose une introduction de variables de champs t et M , par une transformation appropriée des variables thermodynamiques [43]:

$$t = c_t\Delta\tilde{T} + c \left[\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \quad (\text{I, 92})$$

$$M = c_\rho(\Delta\tilde{\rho} - d_1\Delta\tilde{T}) + c \left[\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (\text{I, 93})$$

Avec la transformation correspondante

$$\Delta\tilde{A} = \Delta\tilde{A}_r - c \left[\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \left[\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (\text{I, 94})$$

Ici c, c_ρ, c_t et d_1 , sont des constantes dépendantes du system.

ρ la masse volumique, T la température, P la pression, μ le potentiel chimique et A/V l'énergie libre de Helmholtz. À l'aide des paramètres critiques ρ_c, T_c , et P_c les propriétés thermodynamiques adimensionnelles deviennent:

$$\tilde{\rho} = \rho/\rho_c, \quad \tilde{T} = -T_c/T, \quad \tilde{P} = PT_c/TP_c, \quad \tilde{\mu} = \mu\rho_cT_c/TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c/VTP_c \quad (\text{I, 95})$$

$$\Delta\tilde{\rho} = \tilde{\rho} - 1, \quad \Delta\tilde{T} = \tilde{T} + 1, \quad \Delta\tilde{\mu} = \tilde{\mu} - \tilde{\mu}_0(\tilde{T}) \quad (\text{I, 96})$$

L'énergie libre de Helmholtz est donnée par:

$$\tilde{A} = \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) + \tilde{A}_0(\tilde{T}) + \Delta\tilde{A} \quad (\text{I, 97})$$

Où $\tilde{A}_0(\tilde{T})$ et $\tilde{\mu}_0(\tilde{T})$ sont des fonctions analytiques de $\Delta\tilde{T}$,

Avec

$$\tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1} \tilde{A}_j (\Delta\tilde{T})^j \quad (\text{I, 98})$$

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=0} \tilde{\mu}_j (\Delta\tilde{T})^j \quad (\text{I, 99})$$

Avec \tilde{A}_j sont des paramètres analytiques à déterminer par l'ajustement des propriétés thermodynamiques aux données expérimentales de pressions. De plus, le modèle du crossover contient des paramètres de la fonction analytique calorifique $\tilde{\mu}_j$, qui sont déterminés par une comparaison avec les propriétés calorifiques ; telle que la chaleur spécifique isochorique ou isobarique [29, 44]

Où $\Delta\tilde{A}_r$ est donné par (I, 91) avec: $u_0 = u\Lambda$

Les fonctions d'échelles T , D , K , U , et V sont définies au dessus par les relations (I,65), (I,66), (I,67), (I,68), où α , ν , ω , et ω_a sont des exposants critiques universels.

La fonction de crossover Y est donnée par l'équation (I, 60), avec :

$$K^2 = tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2 DU + \frac{a_{05}}{6} M^3 D^{3/2} VU + \frac{a_{06}}{24} M^4 D^2 U^{3/2} + \frac{a_{14}}{2} tM^2 TDU^{1/2} + \frac{a_{22}}{2} t^2 T^2 U^{-1/2} \quad (\text{I, 107})$$

Où K^2 est l'inverse de la longueur de corrélation ξ .

Le coefficient c est la mesure de l'asymétrie; son introduction amène également le diamètre de la courbe de coexistence à varier asymptotiquement comme $|\Delta\tilde{T}|^{1-\alpha}$, par conséquent, l'absence de symétrie dans un système de fluide modifie l'expansion classique de

la moyenne de la masse volumique liquide et vapeur (ρ_l), (ρ_v) telle que prédite par Cailletet et Matthias [45] et décrite plus tard par Guggenheim [46].

$$\rho_d = \frac{\rho_l + \rho_v}{2\rho_c} = 1 + d_1 \Delta \tilde{T} + \dots, \quad (\text{I, 108})$$

La singularité est très difficile à détecter, car $(1-\alpha)$ est proche de l'unité. Cependant, les premières expériences réalisées par Weiner, Langley et Ford [47] sur le sulfure-hexafluorure SF₆, dont les données ont été analysées plus avant par Ley- Koo et Green [48], ont trouvé preuve plutôt convaincante de son existence. D'autres expériences ultérieures ont également confirmé la présence du hook caractérisé par ce terme faible et singulier avec l'exposant $(1-\alpha)$; de telles expériences ont été effectuées par Pestak et Chan [49] pour l'azote et le néon, et par Balzarini et al. [49-51] pour l'éthane et l'éthylène.

Le contexte théorique de la faible singularité dans le diamètre de la courbe de coexistence a été étudié par Widom et Rowlinson [52] par le modèle penetrable-sphere. Ce fut le premier modèle qui a démontré la présence de la contribution singulière, et également été soutenue par le modèle de decorated-lattice, tel qu'élucidé par Mermin [53] qui a généralisé l'hypothèse de mise à l'échelle introduite par Widom [52].

L'aspect le plus important des expériences est la découverte que les amplitudes critiques présentent une forte corrélation avec la polarisation moléculaire, ou, de manière équivalente, avec la température critique.

Des suggestions d'existence d'une nouvelle échelle d'énergie $k_B T_c$ dans les systèmes liquide-vapeur, ont été étudiées. Cette nouvelle échelle d'énergie est proposée à partir des interactions Axilrod-Teller à trois corps. L'importance de la dispersion des trois corps (Axilrod-Teller) dans les systèmes les plus polarisables, est une théorie du champ moyen simple est développée qui explique les corrélations observées [49].

Le travail de Abbaci [54] rapporte les relations qui existent entre les amplitudes de la masse volumique moyenne liquide-vapeur de plusieurs fluides et leurs polarisabilité moléculaire. La pente du diamètre de la courbe de coexistence a été déterminée à partir d'une équation d'état basée sur le modèle du crossover. Il a constaté que la pente pour chaque fluide près du point critique est directement corrélée à sa polarisation moléculaire. Cette corrélation est la conséquence de l'interaction Axilrod-Teller à trois corps. Abbaci [54] supposa que la corrélation faite dans le travail de Pestak et al [49] devrait inclure le terme d'amplitude $(1-\alpha)$, au lieu d'utiliser que les amplitudes linéaires des diamètres rectilignes.

Nicol [17] a étudié l'approche de la théorie des groupes de renormalisation à l'Hamiltonien de LGW (Landau-Ginsbourg-wilson) avec des termes d'interactions impaires et a constaté que ce modèle présente aussi un mélange de champ de variable; en particulier, il a examiné les termes cubique et quintique dans l'Hamiltonien LGW. Comme l'indiquait à l'origine Ley-Koo et Green [48], le diamètre de la coexistence satisfait à une expansion de la forme :

$$\rho_d = \frac{\rho_l + \rho_v}{2\rho_c} = 1 + d_1 \Delta \tilde{T} + ds_1 |\Delta \tilde{T}|^{(1-\alpha)} + ds_2 |\Delta \tilde{T}|^{(1-\alpha+\Delta)} + \dots, \quad (\text{I, 109})$$

Où ds_1 et ds_2 sont d'autres coefficients non universels, α est l'exposant critique qui caractérise la divergence de la chaleur spécifique à volume constant, avec $\Delta_a = \omega_a v$.

Le modèle du crossover reproduit cette expansion avec les coefficients d_{s1} et d_{s2} donné par :

$$d_{s1} = -9.547 c c_\rho^{-1} c_t^{(1-\alpha)} (\bar{u} \Lambda)^{3(2\nu-1)}, \quad (\text{I, 110})$$

$$d_{s2} = 8.820 c c_\rho c_t^{(1-\alpha+\Delta)} (\bar{u} - 1) (\bar{u} \Lambda)^{3(2\nu-1)-2\Delta}, \quad (\text{I, 111})$$

Les nombres -9.547 et 8.820 sont obtenus à partir de l'amplitude du troisième terme de l'équation suivante :

$$\frac{\rho_l + \rho_v}{2\rho_c} = 1 + d_1 |\Delta \tilde{T}| - c_\rho^{-1} c \left[\left(\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial t} \right)_M \right]_{M=M_{cc}} + c_\rho^{-1} \frac{M_l + M_v}{2}, \quad (\text{I, 112})$$

Où M_l et M_v sont donnés par (I, 93) évaluées aux phases liquides-vapeurs.

Les masses volumiques liquides et vapeurs sont déduites de l'inversion de l'équation (I, 93), comme :

$$\rho_{liq}, \rho_{vap} = \rho_c \left[1 + d_1 \Delta \tilde{T} + \frac{1}{c_\rho} \left(M - c \left(\frac{\partial A_r}{\partial t} \right) \right) \right]_{liq,vap}, \quad (\text{I, 113})$$

On peut également montrer qu'aux alentours du point critique, la différence de masses volumiques entre les phases liquide et vapeur suit une loi en puissance de la forme:

$$\frac{\rho_{liq} - \rho_{vap}}{2\rho_c} = A_\beta |\Delta \tilde{T}|^\beta + A_{\beta+\Delta} |\Delta \tilde{T}|^{\beta+\Delta} + A_{\beta+2\Delta} |\Delta \tilde{T}|^{\beta+2\Delta}, \quad (\text{I, 114})$$

Avec β un nouvel exposant critique avec une valeur indiquée sur le tableau (1-5). Les coefficients A_β , $A_{\beta + \Delta}$ et $A_{\beta + 2\Delta}$ peuvent être déterminés à partir du modèle ou en ajustant les données expérimentales à l'équation (I, 114).

En appliquant le modèle du crossover aux fluides purs, nous avons comparé les données expérimentales avec les propriétés thermodynamiques calculées par le modèle, telles que la pression, la chaleur spécifique à volume constant, et la coexistence liquide-vapeur. Le choix de ces substances est motivé en général, par l'abondance des mesures précises dans un large intervalle de température et de masse volumique autour du point critique. Notre choix s'est porté sur le propane, le n-heptane et l'argon pour leurs importances technologique et industrielle.

I.4.1. L'ajustement des paramètres d'une équation d'état

Avant tout nous devons traiter et trier les données expérimentales avant calcul et ajustement ; l'équation d'état que nous avons utilisée contient les paramètres suivants:

- Les paramètres critiques (T_c, P_c, ρ_c) sont déduits à partir des analyses asymptotiques des données relatives aux propriétés thermodynamiques.
- Les paramètres du crossover \bar{u}, Λ .
- Les paramètres d'échelles c_t, c_ρ, c et le coefficient d_1 .
- Les paramètres classiques $a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$.
- Les paramètres analytiques \tilde{A}_j

Ces paramètres sont fixés à partir de l'ajustement du modèle du crossover aux données expérimentales (P, ρ, T).

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$, sont déterminés à partir des chaleurs spécifiques expérimentales, à savoir la chaleur spécifique à volume constant C_v , la chaleur spécifique à pression constante C_p ou la vitesse du son C_s .

Tous les coefficients $\bar{u}, \Lambda, c_t, c_\rho, c$ et $d_1, a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$, ainsi que les \tilde{A}_j et les $\tilde{\mu}_j$, de l'équation d'état dépendent de la nature du constituant étudié.

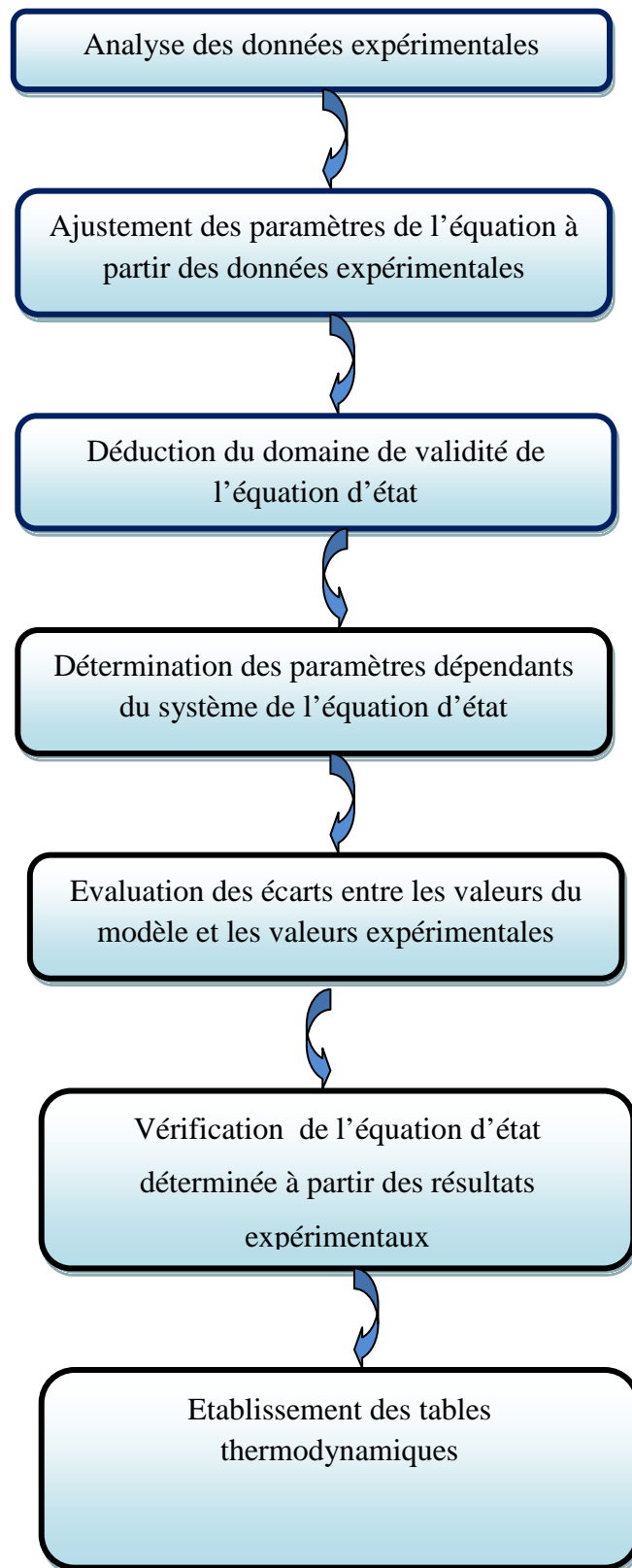
I.4.2. Présentation du programme de calcul

I.4.2.1. Etapes à suivre pour la formulation d'une équation d'état

- L'introduction des données expérimentales analysées, avec attribution des incertitudes à chaque donnée si c'est disponible.

- Création d'un fichier dans un environnement approprié pour le langage utilisé.
- Préparation du programme d'ajustement écrit en langage Fortran.
- introduire les paramètres à ajuster, afin de construire une équation d'état.
- L'introduction de l'identité de la substance (Q-DATA).

I.4.2.2. Schéma de la procédure d'établissement de tables thermodynamiques à partir
du modèle :



I.4.3. Résultats et discussion**• Comparaison avec des données expérimentales**

Nous avons comparé les valeurs calculées à partir de notre modèle aux données expérimentales. Ces comparaisons ont été rapportées graphiquement. Nous avons défini la déviation $\Delta X\%$, entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour n'importe quelle propriété X :

$$\Delta X = \left[\frac{X_{Exp} - X_{Cal}}{X_{Exp}} \right] \% \quad (\text{I, 114})$$

Nous avons défini également une déviation absolue moyenne d'une propriété X avec les N points données

$$\Delta \bar{X} = \sum_{i=1}^N \frac{|\Delta X|}{N} \quad (\text{I, 115})$$

Bibliographie

- [1] P. Puzo, Thermodynamique classique. Chap.6, Description des changements d'état d'un corps pur, 2011-2012.
- [2] V. Pouthier, Introduction aux phénomènes critiques. Chap.1, 2008-2012 .
- [3] P. Puzo, Thermodynamique classique.Chapitre. 7,Transitions de phase d'un corps pur, 2003-2008.
- [4] F.J.W. Hahne, Critical Phenomena: Proceedings of the Summer School Held at the University of Stellenbosch, South Africa January 18–29, 1982, Springer, 2006.
- [5] J. Sengers, J. Levelt Sengers, Ch. 4 in" Progress in Liquid Physics", CA Croxton, ed, in, Wiley, New York, 1978.
- [6] J. Sengers, J.L. Sengers, Thermodynamic behavior of fluids near the critical point, Annual Review of Physical Chemistry, 37 (1986) 189-222.
- [7] G.A. Baker Jr, B.G. Nickel, M.S. Green, D.I. Meiron, Ising-model critical indices in three dimensions from the Callan-Symanzik equation, Physical Review Letters, 36 (1976) 1351-1354.
- [8] A. Aharony, P. Hohenberg, Universal relations among thermodynamic critical amplitudes, Physical Review B, 13 (1976) 3081-3090.
- [9] R.B. Griffiths, Thermodynamic functions for fluids and ferromagnets near the critical point, Physical Review, 158 (1967) 176-187.
- [10] D.Z. Albert, Behavior of the Borel resummations for the critical exponents of the n-vector model, Physical Review B, 25 (1982) 4810-4814.
- [11] A.J. Liu, M.E. Fisher, The three-dimensional Ising model revisited numerically, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 156 (1989) 35-76.
- [12] J. Nicoll, P. Albright, Crossover functions by renormalization-group matching: three-loop results, Physical Review B, 31 (1985) 4576-4588.
- [13] C. Bervillier, Estimate of a universal critical-amplitude ratio from its ϵ expansion up to ϵ 2, Physical Review B, 34 (1986) 8141-4143.
- [14] E. Brézin, J. Le Guillou, J. Zinn-Justin, Phase transitions and critical phenomena, Academic, New York, 1976.
- [15] J. Hubbard, P. Schofield, Wilson theory of a liquid-vapour critical point, Physics Letters A, 40 (1972) 245-246.
- [16] C. Vause, J. Sak, Erratum: Non-Ising-like effects in the liquid-vapor transition: Equations of state, Physical Review A, 23 (1981) 1562.
- [17] J. Nicoll, Critical phenomena of fluids: asymmetric Landau-Ginzburg-Wilson model, Physical Review A, 24 (1981) 2203-2219.

- [18] G. Parisi, Statistical field theory, Addison-Wesley, 1988.
- [19] D. Amit, Field theory, The Renormalization Group and Critical Phenomena, 2nd edn, World Scientific, Singapore, (1984).
- [20] Z. Chen, P. Albright, J. Sengers, Crossover from singular critical to regular classical thermodynamic behavior of fluids, *Physical Review A*, 41 (1990) 3161-3177.
- [21] Z. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. Sengers, Global thermodynamic behavior of fluids in the critical region, *Physical Review A*, 42 (1990) 4470-4484.
- [22] J. Nicoll, J. Bhattacharjee, Crossover functions by renormalization-group matching: $O(\epsilon^2)$ results, *Physical Review B*, 23 (1981) 389-401.
- [23] C. Bagnuls, C. Bervillier, Nonasymptotic critical behaviour from field theory for Ising like systems in the homogeneous phase: theoretical framework, *Journal de Physique Lettres*, 45 (1984) 95-100.
- [24] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. Meiron, B. Nickel, Erratum: Nonasymptotic critical behavior from field theory at $d=3$. II. The ordered-phase case [*Phys. Rev. B* 35, 3585 (1987)], *Physical Review B*, 65 (2002) 149901.
- [25] V. Dohm, General relation between the specific heat above and below a second-order phase transition, *Physical Review Letters*, 53 (1984) 1379-1382.
- [26] R. Schloms, V. Dohm, Minimal renormalization without ϵ -expansion: Critical behavior in three dimensions, *Nuclear Physics B*, 328 (1989) 639-663.
- [27] A.Z. Patashinskiĭ, V.L. Pokrovskiĭ, Fluctuation theory of phase transitions: covering second-order phase transitions, scale and conformal invariance, algebras of fluctuating quantities, degenerate systems, critical dynamics, epsilon expansions, renormalization group, and applications, Pergamon, 1979.
- [28] D.R. Nelson, E. Domany, Equations of state for bicritical points. I. Calculations in the disordered phase, *Physical Review B*, 13 (1976) 236-250.
- [29] P. Albright, J. Sengers, J. Nicoll, M. Ley-Koo, A crossover description for the thermodynamic properties of fluids in the critical region, *International Journal of Thermophysics*, 7 (1986) 75-85.
- [30] J.V.S. J. M. H. Levelt Sengers, In *Perspectives in Statistical Physics*, (1981) 239.
- [31] J. Nicoll, P. Albright, Background fluctuations and Wegner corrections, *Physical Review B*, 34 (1986) 1991-1996.
- [32] G.A. Chapela, J.S. Rowlinson, Accurate representation of thermodynamic properties near the critical point, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 70 (1974) 584-593.

- [33] P. Albright, A description of the crossover from the critical to the classical behavior of the thermodynamic properties of fluids (Ph. D. Thesis), University of Maryland., College Park, (1985).
- [34] Z. Chen, Crossover from nonclassical to Ornstein-Zernike behavior for the order-parameter correlation function, *Physical Review B*, 40 (1989) 4656-4663.
- [35] S. Tang, J. Sengers, Z. Chen, Nonasymptotic critical thermodynamical behavior of fluids, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 179 (1991) 344-377.
- [36] A. Rizi, A. Abbaci, A thermodynamic equation of state for the critical region of argon, *Journal of Molecular Liquids*, 171 (2012) 64-70.
- [37] A. Abbaci, Global Thermodynamic Behavior of Fluids and Fluid Mixtures in the Critical Region (Ph. D. Thesis), University of Maryland., College Park, (1991).
- [38] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. Meiron, B. Nickel, Nonasymptotic critical behavior from field theory at $d=3$. II. The ordered-phase case, *Physical Review B*, 35 (1987) 3585-3607.
- [39] C. Bervillier, C. Godrèche, Critical exponents from a regularized field theoretical model, *Journal de Physique*, 43 (1982) 243-250.
- [40] M. Ley-Koo, M. Green, Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point, *Physical Review A*, 23 (1981) 2650-2659.
- [41] F. Zhang, R. Zia, A correction-to-scaling critical exponent for fluids at order ϵ^3 , *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 15 (1982) 3303-3305.
- [42] J.F. Nicoll, P.C. Albright, Proceedings of the Eighth Symposium on Thermophysical Properties, (1982).
- [43] S.S. Leung, R.B. Griffiths, Thermodynamic properties near the liquid-vapor critical line in mixtures of He 3 and He 4, *Physical Review A*, 8 (1973) 2670-2683.
- [44] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1976) 59-64.
- [45] L. Cailletet, E. Mathias, Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées, *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 5 (1886) 549-564.
- [46] E.A. Guggenheim, The Principle of Corresponding States, *Journal of Physical and Chemical* (1945) 253 -261.
- [47] J. Weiner, K.H. Langley, N. Ford Jr, Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter, *Physical Review Letters*, 32 (1974) 879-881.
- [48] M. Ley-Koo, M.S. Green, Revised and extended scaling for coexisting densities of SF₆, *Physical Review A*, 16 (1977) 2483-2487.

- [49] M. Pestak, R.E. Goldstein, M. Chan, J.R. de Bruyn, D. Balzarini, N. Ashcroft, Three-body interactions, scaling variables, and singular diameters in the coexistence curves of fluids, *Physical Review B*, 36 (1987) 599-614.
- [50] M. Burton, D. Balzarini, Lorentz–Lorenz Coefficient of Ethane, *Canadian Journal of Physics*, 52 (1974) 2011-2013.
- [51] D. Balzarini, M. Burton, The critical exponent β for ethane, *Canadian Journal of Physics*, 57 (1979) 1516-1517.
- [52] B. Widom, Surface tension and molecular correlations near the critical point, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 3892-3897.
- [53] N. Mermin, Solvable model of a vapor-liquid transition with a singular coexistence-curve diameter, *Physical Review Letters*, 26 (1971) 169-172.
- [54] A. Abbaci, Relationships between rectilinear diameter amplitudes and molecular polarizabilities of fluids near their critical points, *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering*, 12 (2011) 280-288

Chapitre II

Types d'équations d'état

II.1 Equations d'état de Van der Waals généralisées et équations d'état cubiques

Introduction :

Le terme " équation d'état " est utilisé pour désigner un modèle empirique développé pour calculer les propriétés des fluides. Les équations d'état sont largement utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques et les équilibres de phase des composants purs et des mélanges dans l'industrie et la recherche. Une connaissance précise de ces propriétés sur une large gamme de température, de pression et la composition est nécessaire pour la conception et l'optimisation d'un large domaine de processus dans divers secteurs industriels tels que le pétrole et le gaz, des produits chimiques, y compris les polymères, les produits pharmaceutiques, cosmétiques et pour le contrôle environnemental [1].

La classe la plus utilisée des équations d'état sont les cubiques qui proviennent des équations d'état de Van der Waals. Ce chercheur a proposé son équation d'état en 1873 [2] et il a été le premier modèle thermodynamique applicable à la fois aux états gaz et liquide des fluides. L'équation de Van der Waals a été la base pour des centaines d'équations d'état au cours des dernières 137 années. Les extensions et les modifications des modèles ont été dirigées vers un intervalle étendu de température et de pression pour inclure les conditions supercritiques, et au voisinage du point critique des fluides.

Les équations d'état cubiques ont été introduites à l'industrie du pétrole et du gaz depuis 1960 et 1970 avec le développement des premiers simulateurs de processus industriels. Ils ont attiré l'intérêt des comités scientifiques en raison de:

- leur relative simplicité en terme de formulation mathématique
- leur incertitude raisonnable pour la corrélation et prédiction des propriétés thermodynamiques et les équilibres de phase pour les composants purs et des mélanges.

L'évolution des statistiques appliquées au cours des années 1980 et les avancées dans les équations d'état cubiques par l'introduction de termes répulsives et attractives plus précises, les règles plus approchées, raffinées pour calculer d'autres paramètres. La base des concepts physiques dans le développement de ces équations d'état sont les mêmes que ceux de van der Waals et de sorte que ces modèles sont souvent caractérisés comme généralisés de l'équation d'état de van der Waals.

L'augmentation considérable de la puissance de calcul a donné lieu à plus de procédés simulateurs avec des applications à l'industrie chimique, et plus récemment, aux produits pharmaceutiques et cosmétiques. A ce stade, le modèle thermodynamique est souvent une équation d'état cubique avec les modifications appropriées afin d'être applicable aux systèmes de fluides d'intérêt [3-6].

II.1.1 Les équations d'états cubiques :

II.1.1.1 L'équation d'état de Van der Waals :

L'histoire des équations d'état commence en 1662 avec Boyle qui a conclu que pour un gaz donné à une température fixée ; le produit de la pression et du volume, PV est une constante. En 1873, au cours de sa thèse de doctorat, van der Waals [2] a proposé son équation d'état, selon laquelle la pression P , la température T et le volume molaire, V_m , d'un fluide (gaz ou liquide) sont reliés entre eux selon l'expression :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{II, 1})$$

Où (R) est la constante des gaz parfaits, (a) paramètre d'attraction et (b) paramètre de répulsion. Dans le côté droit de l'équation (II.1), le premier terme représente l'effet de répulsions et le second terme l'effet d'attraction à la pression du fluide, respectivement.

Pour les applications d'ingénierie avec les fluides réels, les paramètres (a) et (b) sont calculés en imposant les conditions critiques ponctuelles dans l'équation d'état qui sont les suivants:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II, 2})$$

Il en résulte :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (\text{II, 3})$$

et

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (\text{II, 4})$$

Où l'indice (c) indique la valeur de la propriété au point critique. Les équations (II.1, II.3 et II.4) fournissent seulement une description qualitative de propriétés PVT et équilibre vapeur

- liquide (*VLE*) des fluides réels. Cette inefficacité du modèle a conduit à de nombreux ajouts et amélioration de l'équation de Van der Waals au cours du siècle dernier. On présente ici les plus innovantes et les plus largement utilisées des équations d'état cubiques.

II.1.1.2 L'équation d'état de Redlich et Kwong:

Au début de l'histoire du développement des équations d'état, on a réalisé que le paramètre(a) dans l'équation d'état de Van der Waals devrait être dépendant de la température afin de corrélérer avec précision les propriétés *PVT* des gaz.

En dehors des dizaines de modifications proposées dans la première moitié du 20^{em} siècle, le plus connu, était l'équation proposée par Redlich et Kwong en 1949 [7]. L'équation d'état de Redlich-Kwong est écrite:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{II, 5})$$

Avec

$$\alpha = \frac{1}{T^{0.5}} \quad (\text{II, 6})$$

En appliquant les conditions critiques ponctuelles Eq (II.2), les paramètres a et b sont calculés à partir des propriétés critiques du fluide comme suit:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{II, 7})$$

et

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II, 8})$$

Un accord amélioré est obtenu entre les données expérimentales et modèles de calcul si les coefficients Ω_a et Ω_b deviennent dépendants de la substance. En outre, en faisant dépendant de la température à Ω_a et Ω_b la précision du modèle est encore améliorée. Walas [8] a fourni une liste de 16 approches différentes en ce qui concerne l'ajustement de l'un des paramètres a et b dans l'équation de Redlich-Kwong. Une limitation importante de l'équation, et son incapacité à corrélérer les propriétés thermodynamiques en phase liquide et par conséquent,

prédire VLE. Des équations d'état cubique ultérieures présentées ci-dessous apportent une amélioration à cet égard.

II.1.1.3 L'équation d'état de Soave - Redlich et Kwong:

Soave a proposé une amélioration significative de l'équation Redlich – Kwong par l'introduction d'une dépendance à la température plus complexe au paramètre d'attraction qui est également une fonction du facteur acentrique. L'équation Soave- Redlich - Kwong [9] est donnée par (II.5) où a et b sont donnés respectivement par (II.7) , (II.8) et

$$\alpha = [1 + (1 - T_r^{0.5})(0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)]^2 \quad (\text{II, 9})$$

$$\text{Où } T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{II, 10})$$

La forme fonctionnelle de α dans l'équation (II.9) a été formulée afin de fournir un meilleur ajustement à la pression de vapeur d'hydrocarbures. Soave a montré que la nouvelle équation d'état cubique était une amélioration importante par rapport à Redlich - Kwong pour les VLE des hydrocarbures purs et des mélanges. Le nouveau modèle de Soave a reçu une grande attention par le milieu universitaire et de l'industrie (principalement du pétrole et du gaz). Outre l'incertitude plus élevée, le développement de l'équation d'état de Soave- Redlich - Kwong a également coïncidé avec l'introduction des premiers simulateurs de processus de production qui avaient un besoin pour les modèles robustes et précis pour l'estimation des propriétés thermodynamiques.

II.1.1.4 L'équation d'état de Peng et Robinson :

Après 1970 l'équation d'état cubique est considérée en tant que équation cubique «moderne». La plus célèbre modification réputée a été attribuée à Peng et Robinson [10], cette équation utilise une expression différente pour le dénominateur du terme attractif et une forme fonctionnelle différente pour les paramètres a et b . L'équation d'état de Peng-Robinson [9] est donnée comme suit :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (\text{II, 11})$$

Où

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II, 12})$$

$$\alpha = [1 + (1 - T_c^{0.5})(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)]^2 \quad (\text{II, 13})$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II, 14})$$

Les équations d'état cubiques de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong sont les plus fréquentes. Elles sont largement utilisées pour calculer les propriétés des composants purs et des mélanges binaires, ternaires et multi composants, y compris à la fois basse et haute pression pour *VLE*, et équilibre liquide-liquide (*LLE*) et d'une seule phase.

II.1.1.5 L'équation d'état de Patel et Teja (PT) :

Toutes les équations d'état cubiques qui présentent deux paramètres jusqu'à présent sont généralement appelées équations d'état. A cet égard, chacun d'eux prévoit un facteur de compressibilité constant au point critique $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$, quel que soit la nature du composé : pour Van der Waals $Z_c = 0.375$, pour Redlich-Kwong et Soave - Redlich - Kwong $Z_c = 0.333$ et Peng - Robinson $Z_c = 0.307$.

Pour corriger cette lacune, un certain nombre d'auteurs ont proposé trois ou quatre paramètres ajustables à l'équation d'état cubique. L'équation la plus utilisée à trois paramètres a été proposée par Patel et Teja [11] est donnée par:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b) + c(V_m - b)} \quad (\text{II, 15})$$

Où les paramètres a , α , b et c sont des fonctions de T_c et P_c et de deux nouveaux paramètres ajustables F et ε^c , pour lesquels des corrélations généralisées par rapport au facteur acentrique ω ont été proposés.

II.1.1.6 Translation de Volume :

Afin d'améliorer la précision du modèle, une translation de volume a pu être introduite [4]. Peneloux et al [12] ont proposé une introduction d'un paramètre de volume de translation (t) pour l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. L'équation d'état est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V_m + t - b} - \frac{a\alpha}{(V_m + t)(V_m + t + b)} \quad (\text{II, 16})$$

Où t est un paramètre dépendant de la substance. Une corrélation par rapport à T_c , P_c et le facteur de compressibilité de Rackett, Z_{RA} a été proposé [12]. La translation du volume a entraîné presque une diminution d'ordre de grandeur de l'écart relatif entre les données expérimentales et les prédictions des densités liquides saturées de Soave - Redlich - Kwong pour 233 composants [12]. Au même temps, il n'a pas d'effet sur les prédictions pression-vapeur. La translation du volume peut être appliquée à toutes les équations d'état cubiques [4]. L'application à l'équation Peng-Robinson a également entraîné une amélioration de l'incertitude des propriétés thermodynamiques prédites [13].

II.1.1.7 L'équation d'état d'Elliott, Suresh et Donohue (ESD) :

Grace au développement des méthodes de simulation moléculaire au cours des années 1960, les effets de différentes interactions sur les propriétés thermodynamiques d'un fluide ont été quantifiés. Un terme répulsif plus précis a été proposé par Elliott et al. [14] et a été ajouté dans une équation d'état cubique qui tient également compte de la forme (non - sphéricité) de la molécule. L'équation d'état d'Elliott - Suresh - Donohue est donnée par:

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{4cV^*}{V_m - 1.9V^*} \right) - \frac{RT}{V_m} \frac{9.49qV^*Y}{V_m + 1.7745V^*Y} \quad (\text{II, 17})$$

Où (c) est le facteur de forme, V^* est le paramètre caractéristique de la taille, q est l'effet de la forme sur la partie attractive de l'équation, Y est un paramètre d'énergie.

Elliott et al. [14] ont corrélé c , q , V^* et Y avec T_c , P_c et ω . Les différents termes dans l'équation (II, 17) étaient fondés sur la mécanique statique avec des simplifications appropriées afin de conserver la nature cubique de l'équation d'état. Pour les fluides purs, l'incertitude des estimations obtenues à partir de l'équation d'état d'Elliott-Suresh-Donohue est similaire à celle obtenue à partir de l'équation d'état de Soave- Redlich – Kwong [9].

II.2 L'équation d'état multi-paramètres :

Les propriétés thermodynamiques des fluides avec des faibles incertitudes sont nécessaires pour le développement scientifique et industriel. Pour calculer les propriétés des fluides tels que ceux rapportés par Jacobsen et al. [15] et Span et al. [16], l'équation est basée sur les relations fondamentales: l'énergie interne en fonction du volume et de l'entropie; enthalpie en fonction de la pression et de l'entropie; et l'énergie de Helmholtz en fonction de la masse volumique et de la température.

Ce type d'équation d'état est valable pour les gaz et les liquides, et comprennent des états supercritiques au-dessus du point critique. Les limites du modèle choisis doivent être mutuellement comprises par le corrélateur et l'utilisateur pour l'optimisation de système efficace des travaux connexes.

II.2.1 L'équation d'état de Benedict - Webb - Rubin :

Une équation d'état qui peut être étendue à des densités élevées était développée par Benedict et al. [17] en 1940. L'équation d'état de Benedict - Webb - Rubin (BWR) est donnée par la relation suivante :

$$p = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + \alpha \rho^6 + \left(\frac{c\rho^3}{T^2} \right) (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (\text{II, 18})$$

Cette équation empirique a huit constantes : $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ et γ .

Les valeurs de ces constantes ont été rapportées par Benedict et al. [17] pour 12 hydrocarbures.

L'équation (BWR) a été la première équation d'état qui a utilisé un terme exponentiel de densité pour étendre les capacités d'expansion de simple polynôme est donc considérée comme l'ancêtre de presque toutes les équations d'états modernes.

En 1962, Strobridge [18] a étendu l'équation d'état (BWR) avec 16 paramètres (n_i) ajustables en utilisant la forme:

$$p = \rho RT + \left(n_1 RT + n_2 + \frac{n_3}{T} + \frac{n_4}{T^2} + \frac{n_5}{T^4} \right) \rho^2 + (n_6 RT + n_7) \rho^3 + n_8 T \rho^4 + \rho^3 \left(\frac{n_9}{T^2} + \frac{n_{10}}{T^3} + \frac{n_{11}}{T^4} \right) \exp(-n_{16} \rho^2) + \rho^5 \left(\frac{n_{12}}{T^2} + \frac{n_{13}}{T^3} + \frac{n_{14}}{T^4} \right) \exp(-n_{16} \rho^2) + n_{15} \rho^6 \quad (\text{II, 19})$$

En 1973, Starling [19] a publié un autre travail avec des modifications de l'équation connue de Benedict - Webb - Rubin avec 11 coefficients ajustables.

L'équation (*BWR*) et ses simples modifications donnent des représentations suffisamment précises de la surface thermodynamique pour des typiques applications techniques en phase gazeuse et en phase supercritique à faible et moyenne densités. Ces équations simples sont incapables de fournir des estimations précises pour ce qu'on appelle à la fois applications scientifique et techniques avancées.

II.2.2 L'équation d'état de Bender:

En 1970, Bender [20] a développé une équation d'état avec une forme modifiée de Benedict - Webb-Rubin donnée par :

$$P = \rho T [R + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + F\rho^5 + (G + H\rho^2)\rho^2 \exp(-a_{20}\rho^2)] \quad (\text{II, 20})$$

Où les coefficients *B, C, D, E, F, G et H* représentent chacun un polynôme en *T* qui exige 19 paramètres ajustables supplémentaires pour un total de 26 coefficients. Bender a publié les coefficients pour plusieurs fluides cryogéniques, y compris l'argon, l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone et le méthane. L'équation de Bender était utilisée par Maurer et al. au cours des années 1980 pour décrire une grande variété de substances techniquement concernées. Les travaux de Polt [21] et Platzer et Maurer [22] contiennent l'équations de Bender pour plus de 50 substances .

L'équation Bender a été l'une des premières modifications de Benedict - Webb- Rubin qui a été spécifiquement conçue pour décrire la phase d'équilibre vapeur-liquide ainsi que des propriétés énergétiques dans la phase liquide avec des résultats qui représentent les valeurs mesurées avec une incertitude appropriée pour des applications techniques.

II.2.3 L'équation d'état de Jacobsen - Stewart :

En 1973, Jacobsen et Stewart [23] ont développé ce qu'on appelle une forme avancée d'une équation d'état (*BWR*) modifiée qui a donné le nom *MBWR* est de la forme :

$$p = \sum_{n=1}^9 a_n \rho^n + \exp(-\gamma\rho^2) \sum_{n=10}^{15} a_n \rho^{2n-17} \quad (\text{II, 21})$$

Ou $\gamma = \frac{1}{\rho_c^2}$ et chaque a_n est en fonction de la température comme suit :

$$\begin{aligned} a_1 &= RT & a_9 &= b_{19}T^{-2} \\ a_2 &= b_1T + b_2T^{1/2} + b_3 + b_4T^{-1} + b_5T^{-2} & a_{10} &= b_{20}T^{-2} + b_{21}T^{-3} \\ a_3 &= b_6T + b_7 + b_8T^{-1} + b_9T^{-2} & a_{11} &= b_{22}T^{-2} + b_{23}T^{-4} \\ a_4 &= b_{10}T + b_{11} + b_{12}T^{-1} & a_{12} &= b_{24}T^{-2} + b_{25}T^{-3} \\ a_5 &= b_{13} & a_{13} &= b_{26}T^{-2} + b_{27}T^{-4} \\ a_6 &= b_{14}T^{-1} + b_{15}T^{-2} & a_{14} &= b_{28}T^{-2} + b_{29}T^{-3} \\ a_7 &= b_{16}T^{-1} & a_{15} &= b_{30}T^{-2} + b_{31}T^{-3} + b_{32}T^{-4} \\ a_8 &= b_{17}T^{-1} + b_{18}T^{-2} \end{aligned}$$

(II, 22)

Le travail original de Jacobsen et Stewart, la forme fonctionnelle donnée par les équations (II, 21) et (II, 22) a été utilisée pour décrire les propriétés thermodynamiques de l'azote par la suite utilisée par d'autres y compris Younglove et McLinden [24] et Outcalt et McLinden [25]. La formule MBWR a été utilisée pour les équations de référence pour les propriétés d'une variété de fluides, y compris les réfrigérants et les cryogéniques.

II.2.4 Les équations d'état fondamentales :

Les équations fondamentales contiennent l'état de référence des informations calorimétriques afin que les valeurs absolues des propriétés spécifiées puissent être calculées directement par différentiation sans avoir besoin d'intégration pour de simples fluides purs.

Les descriptions actuelles de l'équation d'état d'énergie de Helmholtz sont utilisées pour représenter les propriétés thermodynamiques d'un certain nombre de fluides sur de larges plages de température et de pression.

La première équation d'état qui a été formulée exclusivement en termes d'énergie de Helmholtz, publiée en 1969 par Keenan et al. [26] pour l'eau et la vapeur. En 1978, Haar et Gallagher [27] ont développé une équation d'état pour l'ammoniac, et en 1984, Haar, Gallagher et Kell [28] ont publié une équation d'état pour l'eau.

Ces données sont choisies pour illustrer à la fois la base théorique ainsi que la nature empirique de chacune.

II.2.4.1 L'équation de Schmidt et Wagner :

Au milieu des années 1980, Schmidt et Wagner [29] et Jacobsen et al. [30] ont développé des équations d'état qui peuvent être considérées comme l'origine de la plupart des récentes appelées équations d'état de référence. Dans cette approche, les algorithmes d'optimisation ont été utilisés pour la première fois pour déterminer la forme fonctionnelle des équations d'état. Celle de Schmidt et Wagner, l'énergie de Helmholtz réduite est donnée par:

$$\frac{A_m(\rho_n, T)}{RT} = \alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau) \quad (\text{II, 23})$$

Où, $\tau = \frac{T_c}{T}$ et $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$, avec T_c est la température critique, et ρ_c est la densité critique.

$\alpha^0(\delta, \tau)$ est la contribution des gaz parfaits, peut être dérivée à partir d'une double intégration d'une fonction décrivant la capacité calorifique des gaz parfaits, ce qui est une fonction de la température.

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^{13} a_i \delta^{di} \tau^{ti} + \exp(-\delta^2) \sum_{i=14}^{24} a_i \delta^{di} \tau^{ti} + \exp(-\delta^4) \sum_{i=25}^{32} a_i \delta^{di} \tau^{ti}, \quad (\text{II, 24})$$

Avec 32 paramètres ajustables. Cette équation a introduit le terme exponentiel de type $(-\delta^4)$ qui a donné lieu à des améliorations importantes en ce qui concerne la représentation des propriétés dans la région critique.

II.2.4.2 L'équation référence de Wagner :

Les nouveaux termes ont été ajoutés dans le travail effectué à l'université de Ruhr- Bochum sous la direction de Wagner [31] dans les années 1990 et 2000, la forme fonctionnelle de α^r a été modifiée pour donner:

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{k_1} n_k \delta^{dk} \tau^{tk} + \sum_{k=k_1+1}^{k_2} n_k \delta^{dk} \tau^{tk} \exp(-\delta^{lk}) + \sum_{k=k_2+1}^{k_3} n_k \delta^{dk} \tau^{tk} \exp[-\mu_k(\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k(\tau - \gamma_k)^2] \quad (\text{II, 25})$$

Qui diffère des fonctions précédentes dans le troisième terme à droite de l'équation (II, 25) où μ et β sont des paramètres ajustables.

Bibliographie

- [1] A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters, Applied Thermodynamics of Fluids, RSC of publishing, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2010.
- [2] J.D. Van der Waals, Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoestand, Sijthoff, 1873.
- [3] C. Tsonopoulos, J.M. Prausnitz, A review for engineering applications, Cryogenics, 9 (1969) 315-327.
- [4] J.J. Martin, Cubic Equations of State-Which?, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 18 (1979) 81-97.
- [5] C.-C. Chen, P. Mathias, Applied Thermodynamics for Process Modeling, 2002.
- [6] J.O. Valderrama, The State of the Cubic Equations of State, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42 (2003) 1603-1618.
- [7] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chemical Reviews, 44 (1949) 233-244.
- [8] S. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering Butterworth, Stoneham, MA, (1985).
- [9] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 27 (1972) 1197-1203.
- [10] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15 (1976) 59-64.
- [11] N.C. Patel, A.S. Teja, A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures, Chemical Engineering Science, 37 (1982) 463-473.
- [12] A. Pénélox, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, Fluid Phase Equilibria, 8 (1982) 7-23.
- [13] J.-M. Yu, B.C.-Y. Lu, A three-parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculations, Fluid Phase Equilibria, 34 (1987) 1-19.
- [14] J.R. Elliott, S.J. Suresh, M.D. Donohue, A simple equation of state for non-spherical and associating molecules, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1990) 1476-1485.
- [15] R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, E.W. Lemmon, R. Span, Multiparameter Equations of State, Chapter 18 in Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, and H. J. White, 2000.
- [16] R. Span, W. Wagner, E.W. Lemmon, R. Jacobsen, Multiparameter equations of state - recent trends and future challenges, Fluid Phase Equilibria, 183 (2001) 1-20.

- [17] M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane, *The Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 334-345.
- [18] T.R. Strohbridge, *The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 64 to 300 K between 0.1 and 200 Atmospheres*, US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1962.
- [19] K.E. Starling, *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, Gulf Pub. Co., 1973.
- [20] E. Bender, An equation of state for predicting vapour-liquid equilibria of the system N₂-Ar-O₂, *Cryogenics*, 13 (1973) 11-18.
- [21] A. Polt, B. Platzer, G. Maurer, Parameter of the Thermal Equation of State by Bender for 14 Polyatomic Pure Substances, *Chem. Tech*, 6 (1992) 216.
- [22] B. Platzer, G. Maurer, A generalized equation of state for pure polar and nonpolar fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 51 (1989) 223-236.
- [23] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, Thermodynamic Properties of Nitrogen Including Liquid and Vapor Phases from 63K to 2000K with Pressures to 10,000 Bar, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2 (1973) 757-922.
- [24] B.A. Younglove, M.O. McLinden, An International Standard Equation of State for the Thermodynamic Properties of Refrigerant 123 (2,2-Dichloro-1,1,1-Trifluoroethane), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23 (1994) 731-779.
- [25] S.L. Outcalt, M.O. McLinden, A Modified Benedict-Webb-Rubin Equation of State for the Thermodynamic Properties of R152a (1,1-difluoroethane), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25 (1996) 605-636.
- [26] J.H. Keenan, J.H. Keenan, *Steam tables: thermodynamic properties of water, including vapor, liquid, and solid phases (English units)*, 1969.
- [27] L. Haar, J.S. Gallagher, Thermodynamic properties of ammonia, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7 (1978) 635-792.
- [28] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell, *NBS/NRC steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*, 320 p, Hemisphere, Washington, DC, (1984).
- [29] R. Schmidt, W. Wagner, A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen, *Fluid Phase Equilibria*, 19 (1985) 175-200.
- [30] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, M. Jahangiri, S.G. Penoncello, A New Fundamental Equation for Thermodynamic Property Correlations, (1986) 1161-1168.

[31] J.V.S. A. R. H. Goodwin, C. J. Peters, Applied Thermodynamics of Fluids, 2010.

Chapitre III

Application au propane

PARTIE 1

***Equations d'état
et données expérimentales***

III. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales**Introduction**

Le propane est un alcane linéaire de formule brute C_3H_8 ; dérivé d'autres produits pétroliers par des processus de thermochimie de gaz ou de pétrole. Généralement le propane est vendu à l'état liquide sous forme de GPL (gaz de pétrole liquéfié), notamment un additif, l'éthanethiol, (c'est l'un de ses constituants principaux), qui est utilisé comme odorant pour signaler les fuites de gaz éventuelles [1].

- Le propane est utilisé comme carburant pour les véhicules est plus connu sous le nom de carburant (GPL) qui est en fait ,un mélange de propane, de butane, de propylène et de butylène.
- Pour les applications de chauffage (en sous le plancher ou en radiateur mural) et la cuisson domestique, mais aussi les chauffe-eaux.
- Le propane est moins utilisé pour des objectifs de réfrigération.
- Le propane trouve également quelques usages industriels : production de l'éthylène et du propène, synthèse du tétrachloroéthylène , du tétrachlorométhane, du toluène et du xylène.
- Intermédiaire pétrochimique pour la fabrication d'autres substances.
- Utile à la fracturation hydraulique et la stimulation de roche-réservoir afin d'en extraire du gaz naturel (gaz de schiste) [2].

Le propane présente également des constantes physiques et dont les différentes valeurs sont représentées par le tableau (III-1).

Tableau III-1: Constantes physiques du propane [2].

Constantes physiques du propane	Valeur
Masse molaire	44.097 g/ mol
Température de fusion	85.47 K
Température d'ébullition	231.05 K
Température critique	369.825 K
Pression critique	4.25 MPa
Masse volumique critique	218.5 kg/m ³
Température au Point triple	85.525 K

III.1. Equations d'état du propane

Divers chercheurs ont développé plusieurs équations d'état pour le propane ; nous citons celle de Teja et Singh en 1977 [3] qui se sont basés sur le type d'équation Bender, capable de calculer des propriétés thermodynamiques pour les états liquides et vapeurs.

Une des équations d'état valable pour plusieurs fluides était celle de Goodwin et Haynes en 1982 [4]; cependant, cette équation a employé une forme fonctionnelle unique qui ne peut pas être facilement mise en application dans des algorithmes d'ordinateur.

Kratzke et Muller [5] ont établi une équation d'état pour le propane liquide type Strobridge et Wagner pour des pressions de vapeur de saturation et des densités liquides, respectivement. Cette équation d'état devrait être validé seulement pour le propane liquide comprimé aux densités $\rho / \rho_c > 1.7$. En 1987 Younglove et Ely [6] ont proposé une équation modifiée de Benedict-Webb-Rubin à 32 paramètres pour le calcul de différentes propriétés thermo- physiques de plusieurs fluides.

En 1990, Kurumov et Grigoryev [7] ont développé une équation d'état généralisée pour calculer les propriétés thermodynamiques des n-alcane du méthane (CH₄) au n-nonane (C₉H₂₀) dans la région critique. L'équation est validée dans un domaine réduit de densité $0.7 \leq \rho_c \leq 1.3$ à $T = T_c$ et jusqu'à $1.2 T_c$ à $\rho = \rho_c$. L'analyse effectuée dans ce travail a confirmé la validité d'une équation d'état universelle généralisée qui est valide pour différents hydrocarbures.

Sychev et al. [8] ont édité une équation d'état en 1991 en terme de facteur de compressibilité avec 50 paramètres avec seulement des polynômes simples (sans partie exponentielle).

Trusler [9] a proposé une équation d'état pour le propane gazeux en 1997 par le développement des séries de Viriel; dont les paramètres ont été adaptés aux valeurs expérimentales de la vitesse du son dans le gaz; le modèle résultant prédit précisément les propriétés thermiques et caloriques du gaz sur une large gamme de température et de masse volumique.

Miyamoto et Watanabe [10] ont présenté une équation de 19 paramètres en 2000, formulée en terme d'énergie libre non-dimensionnelle de Helmholtz, valable pour des données d'un intervalle de la température du point triple 85,48 K à 623 K, à des pressions allant jusqu'à 103 MPa et à des masses volumiques jusqu'à 741 Kg · m⁻³.

En 2003, Span et Wagner [11] ont formulé une nouvelle classe d'équation d'état pour les fluides non-polaires tels que le propane et les fluides faiblement polaires, en utilisant l'énergie libre réduite de Helmholtz. Une partie de cette équation décrit le comportement du gaz idéal et l'autre partie décrit celui du fluide réel.

Kudelkova et al. [12] ont étudié et comparé une équation d'état de crossover type Redlich-Kwong modifiée avec une autre équation d'état classique dont le but de ce travail était de décrire le comportement des composants purs des n-alcane du C₁ au C₇ ainsi que les mélanges supercritiques d'eau et n-alcane.

Une recherche de Lee et al. [13] a pour objectif de développer une équation d'état de crossover pour les fluides. Dans cette étude l'équipe de recherche a utilisé une équation cubique de Patel -Teja (PT) [14] qui l'ont modifié ; l'équation développée est utilisée pour le calcul des propriétés thermodynamiques près et loin de la région critique pour quelques fluides y compris le propane. Bien qu'une équation d'état préliminaire soit présentée par Buecker et Wagner [15] en 2006, pour le butane, jusqu'à l'année 2009, Lemmon et McLinden [2] ont entrepris leurs travaux pour développer une équation d'état pour le propane, qui est valable dans un large intervalle de température (85.525 K– 650 K) à de hautes pressions qui atteignent 1000 MPa. La formulation peut être employée pour le calcul de toutes

les propriétés thermodynamiques, y compris la capacité calorifique, la vitesse du son, et les propriétés de saturation.

En 2013, Estela -Uribe [16] a développé un modèle d'énergie de Helmholtz qui est appliqué pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides non polaires (18 fluides) et de leurs mélanges.

III.2. Données expérimentales du propane

III.2.1 Paramètres critiques du propane

Plusieurs valeurs de pression, masse volumique et de température critiques P_c , ρ_c et T_c sont proposées dans la littérature. Hainlen [17] a été le premier à présenter des valeurs correspondantes aux paramètres critiques du propane en 1894, suivi par Beattie et al. [18], qui ont proposé des valeurs représentant un grand écart à celles de Hainlen (voir tableau III-2). Les paramètres critiques ont été rapportés par de nombreux auteurs et sont énumérés dans le tableau ci-dessous (tableau III-2), dans ce travail nous avons utilisé ceux de Thomas et Harrison et Kratzke [1, 5].

Tableau III-2: Paramètres critiques du propane

T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (Kg / m ³)	Auteurs	Références
375.124	4.914	/	Hainlen	[17]
369.934	4.256	226.23	Beattie et al	[18]
369.974	4.265	224.02	Deschner et Brown	[19]
369.679	4.288	232.495	Sage et Lacey	[20]
369.935	4.256	219.441	Matteson	[21]
369.79	4.249	225.88	Kay et Rambosek	[22]
369.784	4.248	216.972	Clegg et Rowlinson	[23]
369.725	4.353	221.60	Glowka	[24]
369.715	4.253	214.017	Mousa	[25]
369.995	4.261	226.14	Chun et al.	[26]
369.695	4.26	222.04	Barber et al.	[27]
369.825	4.247	218.515	Thomas et Harrison	[1]
369.825	4.246	218.515	Kratzke	[5]

369.83	4.248	220.01	Ambrose et Tsonopoulos	[28]
369.96	/	222.44	Abdulagatov et al.	[29]
369.948	/	220.28	Abdulagatov et al.	[30]
370.01	4.246	227.02	Higashi	[31]
369.84	4.247	216.001	Yasumoto et al.	[32]
369.818	4.26	221.823	Honda et al.	[33]
369.89	4.251	220.5	Lemmon et McLinden	[2]
369.59	4.247	205.43	Yeo et Lim	[34]

III.2.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Vu l'importance d'utilisation du propane et ces avantages en terme de pouvoir énergétique, beaucoup d'études expérimentales sur les propriétés thermodynamiques de cette substance ont été rapportées par plusieurs chercheurs, des données expérimentales choisies ont été employées pour le développement de la nouvelle formulation des propriétés thermodynamiques.

En 1934 Sage et al. [35] ont été les premiers à faire des mesures des masses volumiques, du propane pour différentes pressions et températures couvrant la région critique suivis par Burgoyne [36] avec un intervalle de température de $234 \text{ K} \leq T \leq 294 \text{ K}$, donc inférieur au point critique, d'autres mesures ont été effectuées au dessous du point critique Tomlinson [37] et Ely et Kobayashi [38], Glos et al. [39] et Perkins et al. [40] ainsi que Haynes [51] ont mesuré les masses volumiques du propane dans un intervalle de température au dessous du point critique. Les mesures de l'équipe de Warowny et al [41] et Prasad [42] étaient à partir d'une température au dessus du point critique. Par ailleurs, Seibt [43] a rapporté des résultats de mesures pour une seule température égale à 373 K dans un intervalle de pression de $0.07 \text{ MPa} \leq P \leq 29.8 \text{ MPa}$. A de hautes pressions, Reamer et al. [44] ont effectué des mesures dans un intervalle de température de $311 \text{ K} \leq T \leq 511 \text{ K}$. Puis, Dittmar et al. [45] $273 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$, suivi par Teichmann [46].

Deschner et Brown [19] ont effectué 275 mesures de la masse volumique dans un intervalle de température de $303 \text{ K} \leq T \leq 609 \text{ K}$ ainsi que celles de Thomas et Harrison [1] qui ont effectué 834 mesures dans un intervalle de température de $258 \text{ K} \leq T \leq 623 \text{ K}$.

Le nombre de données le plus élevé de 945 mesures est assigné à Defibaugh et Moldover [47] effectué dans un domaine de température de $245 \text{ K} \leq T \leq 372 \text{ K}$.

Les données de Claus [48] réalisées en 2002 dans l'intervalle de température de $340 \text{ K} \leq T \leq 520 \text{ K}$ ont été rapportées par Glos et al. [39] en 2004 entre $95 \text{ K} \leq T \leq 340 \text{ K}$. En 2005, Kayukawa et al. [49] ont mesuré 192 points expérimentaux liés à cette substance au voisinage de la région critique (P_c, ρ_c, T_c), dans un intervalle de température de $240 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$ et de pression de $0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 7 \text{ MPa}$. En 2009 McLinden et al. [50] ont aussi rajouté à la banque de donnée du propane 261 mesures dans un domaine de température de $265 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ et de pression de $0.262 \text{ MPa} \leq P \leq 35.9 \text{ MPa}$.

Les données expérimentales (P, ρ, T) pour le propane sont synthétisées dans le tableau (III-3)

Tableau III-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du propane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Sage et al.	[35]	154	294-378	0.172-20.7
Burgoyne	[36]	41	234-294	0.507-6.08
Deschner et Brown	[19]	275	303-609	0.101-14.8
Reamer et al.	[44]	306	311-511	0.1-68.9
Dittmar et al.	[45]	335	273-413	0.981-103
Tomlinson	[37]	40	278-328	1.06-13.8
Ely et Kobayashi	[38]	222	166-324	0.096-42.8
Warowny et al.	[41]	51	373-423	0.3-6.3
Teichmann	[46]	148	323-573	2.8-60.9
Thomas et Harrison	[1]	834	258-623	0.5-40.0
Prasad	[42]	111	373-423	0.177-4.66
Haynes	[51]	196	90-300	0.614-37.5
Straty et Palavra	[52]	144	363-598	0.2-34.6
Kratzke et Müller	[5]	60	247-491	2.24-60.9
Galicía -Luna et al.	[53]	60	323-398	2.5-39.5

Aalto et Liukkonen	[54]	55	334-373	3.99-6.99
Defibaugh et Moldover	[47]	945	245-372	1.2-6.51
Kayukawa et Watanabe	[55]	26	305-380	0.283-1.93
Claus et al.	[48]	130	340-520	1.99-30.2
Glos et al.	[39]	72	95-340	0.2-12.1
Kayukawa et al.	[49]	192	240-380	0.148-7.07
Kitajima et al.	[56]	38	270-425	3.66-28.7
Miyamoto et Uematsu	[57]	63 59	340-400 280-365	3.0-200 0.581-4.03
Seibt	[43]	108	373	0.07-29.8
McLinden	[50]	261	265-500	0.262-35.9
Perkins et al.	[40]	253	99.7-346	1.6-34.7

III.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Plusieurs chercheurs ont effectué des mesures de la chaleur spécifique isochorique C_v du propane, la plupart des expérimentateurs n'ont pas fait la couverture de la région critique.

Goodwin [58] a mesuré la chaleur spécifique isochorique du propane à des masses volumiques supérieures à la masse volumique critique. Anisimov et al. [59] ont effectué 52 mesures dans un intervalle de température de $270 \text{ K} \leq T \leq 374 \text{ K}$ couvrant la région critique et de masse volumique $158 \text{ Kg/m}^3 - 528 \text{ Kg/m}^3$. Différents équipes de recherche, Kitajima et al. [56] et Perkins et al. [40] ont effectué des mesures avec un bon nombre de données expérimentales mais à des intervalles de masse volumique supérieures à la masse volumique critique, ceux de Perkins sont dans l'intervalle de $440 \text{ Kg/m}^3 - 660 \text{ Kg/m}^3$.

Le groupe d'Abdulagatov et al. [29] ont réalisé les mesures d'un nombre énorme de données expérimentales de 1582 de la température ambiante jusqu'à T_c et a des masses volumiques allant de 61.88 Kg/m^3 jusqu'à 480 Kg/m^3 , d'autres mesures réalisés par la même équipe [30] avec une masse volumique constante à 222.4 Kg/m^3 et dans un domaine de température de $292 \text{ K} \leq T \leq 472 \text{ K}$.

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du propane sont représentées dans le tableau (III-4):

Tableau III-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du propane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de masse volumique (Kg /m ³)
Goodwin	[58]	70	184–337	484–616
Anisimov et al.	[59]	52	270–374	158–528
Abdulagatov et al.	[29, 30]	1582 158	298-370 292–472	61.88-480.8 222.4
Kitajima et al.	[56]	38	270-425	300.32-538
Perkins et al.	[40]	193	174–345	440–660

III.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

D'après la bibliographie, les données expérimentales des chaleurs spécifiques isobariques C_p du propane ont été mesurées en dessous du point critique. Ainsi, en 1937 Sage et al. [60] sont les premiers à faire des expériences de mesure de C_p , à une pression constante égale à 0.1 MPa et dans un intervalle de température de $94 \text{ K} \leq T \leq 444 \text{ K}$, suivis par Yesavage et al. [61] qui ont effectué 199 mesures dans un intervalle de température de $116 \text{ K} \leq T \leq 422 \text{ K}$ et de pression de $1.72 \text{ MPa} \leq P \leq 13.8 \text{ MPa}$.

Ernst et Büsser [62] ont contribué avec 36 mesures mais dans un domaine de température et de pression qui ne couvre pas la région critique.

Plus tard, Lammers et al. [63] présentent 16 points expérimentaux dans des intervalles de mesure (120 K – 260 K, 2.5 MPa – 5.1 MPa). Enfin, Van Kasteren et Zeldenrust [64] avec 24 mesures (110 K – 270 K, 2.5 MPa – 5.1 MPa). Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du propane sont représentées dans le tableau (III-5):

Tableau III-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du propane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Sage et al	[60]	10	294-444	0.1
Yesavage et al.	[61]	199	116-422	1.72-13.8
Ernst et Büsser	[62]	36	293-353	0.05-1.37
Lammers et al.	[63]	16	120-260	2.5-5.1
VanKasteren et Zeldenrust	[64]	24	110-270	2.5-5.1

III.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

La majorité des mesures expérimentales effectuées sur le propane relatives à la vitesse du son C_s ne couvrent pas la région critique. En 1956 Lacam [65] a pu mesurer 200 données dans un intervalle de température de 298 K-498 K et des pressions qui varient de (1.01 MPa-101 MPa) ; suivis en 1957 par celles de Terres et al [66] qui ont effectué une mesure de 95 points dans un intervalle de température allant de 293 K jusqu'à 448 K et de pression <11.8 MPa.

Niepmann [67]; Goodwin et Lemmon [68] ont mesuré des points qui sont considérés au dessous du point critique. Nous citons aussi les travaux de Trusler et Zarari [69] et de He et al. [70] à de basses pressions, et les travaux de Hurly [71] qui a réalisé 11 mesures à température constante ($T= 298$ K) et à des pressions allant de 0.1MPa jusqu'à 0.831 MPa .

Au cours de l'année 2012, le chercheur Meier [72] a effectué des mesures complètes et précises de la vitesse du son du propane .Les données mesurées couvrent la région critique (240 K à 420 K) et des pressions jusqu'à 100 MPa.

Les données expérimentales de la vitesse du son C_s du propane sont représentées par le tableau (III-6):

Tableau III-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s du propane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Lacam	[65]	200	298-498	1.01-101
Terres et al.	[66]	95	293-448	<11.8
Younglove	[73]	180	90-300	<35
Niepmann	[67]	227	200-340	0.02-60.58
Goodwin et Lemmon	[68]	80	265-355	0.008-1.76
Trusler et Zarari	[69]	68	225-375	0.01-0.85
He et al.	[70]	24	293-323	0.2-0.7
Hurly et al.	[71]	11	298	0.1-0.831
Meier	[72]	298	240-420	1.3-100

III.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du propane :

Comme les données de (ρ_v) ne sont pas très disponibles par rapport à ceux de (ρ_l), un ensemble de données pour la masse volumique liquide et vapeur a été sélectionné au même intervalle de température pour les deux paramètres dans la littérature.

En 1934, Sage et al. [35] ont réussi à faire 21 mesures à un intervalle de température de 294K-371 K, puis Deschner et Brown [19] en 1940 qui ont donné les résultats de 14 mesures des deux masses volumiques.

Thomas et Harrison [1] ont effectué 22 mesures de (ρ_l) à des températures de 258 K-369 K et 11 mesures de (ρ_v) dans un intervalle de température de 323K-369K. Les données (ρ_l) et (ρ_v) d'Abdulagatov et al [29] qui semblent être suffisantes dans un large domaine de température ne sont pas faites à des températures identiques.

Holcomb et al. [74] en 1995 ont travaillé sur 14 points de température variante de 313 K-364 K ; par la suite Holcomb a entrepris le travail avec Outcalt [75] en 1998 pour mesurer seulement 4 points dans un intervalle de température de 290K-350K.

En 2004, Glos et ses collaborateurs [39] ont contribué avec 24 mesures de (ρ_l) à des températures de 90 K-340 K et 27 mesures de (ρ_v) dans un intervalle de 110 K-340 K

Ces résultats sont regroupés dans le tableau (III-7).

Tableau III-7: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du propane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales (ρ_l)	Intervalle de température (K)	Nombres de données expérimentales (ρ_v)	Intervalle de température (K)
Sage et al.	[35]	21	294-371	21	294-371
Deschner et Brown	[19]	14	303-368	14	303-368
Reamer et al	[44]	10	313-370	10	313-370
Clegg et Rowlinson	[23]	9	323-370	9	323-370
Helgeson et Sage	[76]	16	278-361	16	278-361
Thomas et Harrison	[1]	22	258-369	11	323-369
Barber et al.	[27]	9	329-370	9	329-370
Abdulagatov et al.	[29]	26	305-370	11	342-370
Holcomb et al.	[74]	14	313-364	14	313-364
Holcomb et Outcalt	[75]	4	290-350	4	290-350
Glos et al.	[39]	27	90-340	24	110-340

PARTIE 2

Résultats et discussion

III. Partie 2: Résultats et discussion

Pour formuler une équation d'état puis une équation fondamentale du propane par l'application du modèle du crossover, nous avons des données expérimentales de pressions, masses volumiques et températures (P, ρ, T) , des chaleurs spécifiques isochoriques C_v , isobariques C_p et des données de vitesse du son C_s .

Il est très important aussi d'avoir les paramètres critiques de la substance, la température critique T_c , la pression critique P_c et la masse volumique critique ρ_c . Ces valeurs utilisées dans ce travail de recherche sont celles fixées par Thomas et Harrison [1] qui sont identiques à celles de Kratzke [5].

La combinaison des paramètres du système comporte: les paramètres du crossover \bar{u} et Λ , les paramètres d'échelle c , c_t , c_p et d_I , les paramètres classiques a_{05} , a_{06} , a_{14} , a_{22} et les paramètres analytiques \tilde{A}_j sont fixés par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par McLinden [50].

Une comparaison des données expérimentales (P, ρ, T) de Claus et al. [48] avec le modèle du crossover dans la région supercritique est également effectuée. Les incertitudes utilisées pour les valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température sont comme suit: $\sigma_p = 51.10^{-6} p + 2.0$ KPa, $\sigma_T = 0.004$ K, et $\sigma_\rho = 56.10^{-6} \rho + 0.0013$ Kg/m³ [50]. Toutes les données expérimentales sont présentées sous forme d'isothermes.

Pour établir une équation d'état fondamentale capable de décrire le comportement des propriétés thermodynamiques du propane, nous avons utilisé les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v d'Abdulagatov [29, 30], par contre pour les données de chaleur spécifique isobarique C_p ou la vitesse du son C_s , d'après la littérature nous n'avons pas pu avoir la gamme qui couvre la région critique.

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ sont déterminés à partir de l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v d'Abdulagatov [29, 30].

Pour étudier la coexistence liquide vapeur du propane nous avons jugé utile de comparer les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et celles de Holcomb [74] avec le modèle du crossover.

III.2. formulation d'une équation d'état

III.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

L'examen du modèle proposé donne une bonne représentation des propriétés thermodynamiques du propane (figure III-1).

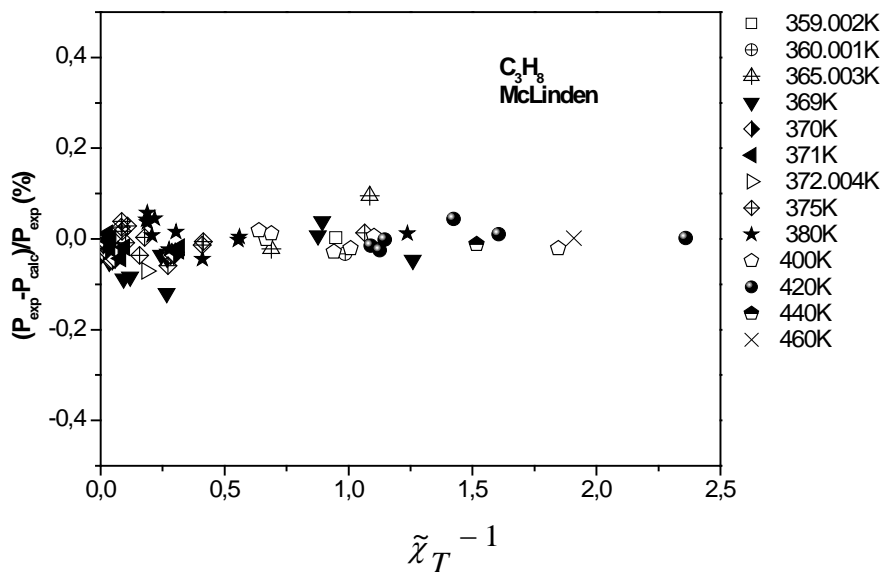


Figure III-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par McLinden et al. [50] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Le domaine de validité de l'équation proposée par ce présent modèle est:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.2 \quad (\text{III. 1})$$

Avec une plage de température définie par:

$$280 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K} \quad (\text{III. 2})$$

A une plage de masse volumique définie par:

$$85 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 350 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{III. 3})$$

La comparaison des déviations des pressions expérimentales de (P, ρ, T) rapportée par McLinden et al. [50] avec celles calculées par le modèle du crossover est présentée sur la Figure (III-1). L'examen de la figure montre que la déviation en pourcentage de la pression pour les données de McLinden [50], $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ % par rapport à l'équation d'état fournit une moyenne de déviation (AAD), $\Delta P = 0.025$ %, avec une déviation maximale de 0.119 %.

D'après ces déviations, le résultat obtenu est fiable, par conséquent notre équation est donc valable pour le domaine de température et de masse volumique ainsi considéré. En dehors de l'intervalle de température et de masse volumique défini précédemment, notre équation d'état n'est plus valable, donc d'autres équations d'états prendront le relais. Ce résultat confirme la fiabilité de notre modèle.

Concernant les données expérimentales de Claus [48], sur les 130 mesures réalisées, seuls 28 points ont été comparés avec le modèle, vu que les autres points expérimentaux sont en dehors de l'intervalle de validité des masses volumiques, au dessous ou au dessus ($85 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 350 \text{ Kg/m}^3$), ce résultat montre que notre équation est valable dans la région singulière loin du point critique. La comparaison des données de pression expérimentale de Claus et son équipe [48] avec celles calculées par le modèle du crossover a donné résultat à une déviation moyenne (AAD) de $\Delta P = 0.014\%$ et un maximum de 0.0526 %. Les déviations sont étalées dans le même intervalle de température et de l'inverse de la susceptibilité utilisée précédemment (équation obtenu par les données de McLinden), sont représentées sur la Figure (III-2).

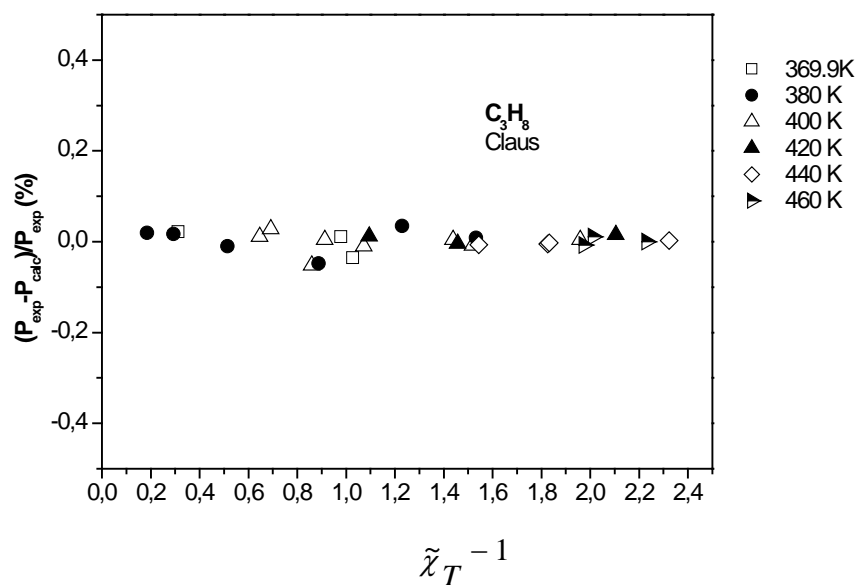


Figure III-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Claus et al. [48] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

D'après ces déviations, le résultat obtenu est acceptable. Notre équation est valide pour le domaine de température et de masses volumiques considérées.

Ce résultat confirme la fiabilité de ce modèle, et il est à noter que cette concordance a été réalisée sans ajustement des paramètres c'est à dire en utilisant directement les paramètres obtenus à partir des données de McLinden et al. [50].

Dans le tableau III-8 nous rassemblons tous les paramètres dépendants du système de modèle du crossover pour le propane.

Tableau III-8: Paramètres dépendants du système lié au propane

Paramètres critiques	$T_c = 369.825 \text{ K}$	$\rho_c = 218.5 \text{ Kg/m}^3$
	$P_c = 4.245 \text{ MPa}$	
Paramètres d'échelles	$c = -0.142$	$c_t = 2.616$
	$c_\rho = 2.309$	
Paramètres du crossover	$\bar{u} = 0.412$	$\Lambda = 2.957$
Paramètres classiques	$a_{05} = -0.0298$	$a_{06} = 0.453$
	$a_{14} = 0.373$	$a_{22} = 0.222$
Paramètres de pressions analytiques	$\tilde{A}_0 = -1$	$\tilde{A}_1 = -5.638$
	$\tilde{A}_2 = 9.666$	$\tilde{A}_3 = 2.664$
	$\tilde{A}_4 = 10.971$	$d_1 = -0.771$
Paramètres calorifiques	$\tilde{\mu}_2 = -26.969$	$\tilde{\mu}_3 = -31.826$

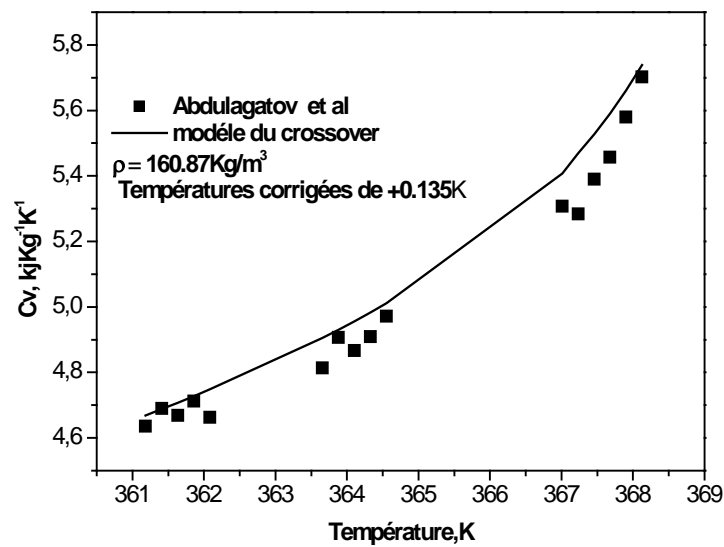
III.2.2. formulation d'une équation fondamentale

III.2.2.1. Comparaison des propriétés calorifiques (chaleur spécifique isochorique C_v)

Nous avons attribué des valeurs aux paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ par l'ajustement de la partie analytique de C_v . Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau (III-8). Ce résultat est calculé à partir de l'ajustement des données de la chaleur spécifique pour différentes masses volumiques fournies par Abdulagatov et al. [29, 30]. La comparaison de l'équation de crossover avec ces données expérimentales est présentée sur les figures III-3(a-i) qui mettent en évidence l'évolution de deux courbes théoriques et expérimentales de C_v en fonction de la température pour différents isochores.

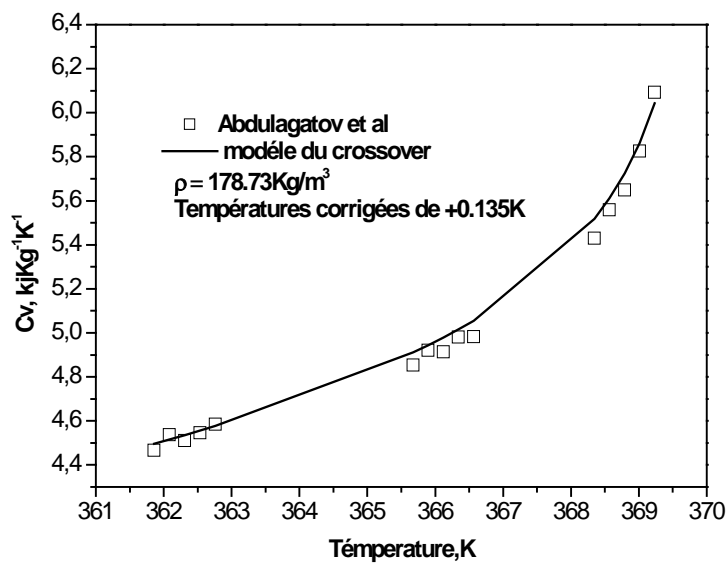
$$\begin{aligned} \rho = 160.87 \text{ kg/m}^3, & \quad \rho = 178.73 \text{ kg/m}^3, & \quad \rho = 194.06 \text{ kg/m}^3, & \quad \rho = 198.53 \text{ kg/m}^3, \\ \rho = 222.37 \text{ kg/m}^3, & \quad \rho = 222.4 \text{ kg/m}^3, & & \quad \rho = 232.02 \text{ kg/m}^3, \\ \rho = 235.85 \text{ kg/m}^3, & \quad \rho = 240.44 \text{ kg/m}^3. & & \end{aligned}$$

Les points expérimentaux sont indiqués par des symboles et les valeurs calculées à partir de l'équation de crossover sont représentées par une courbe. L'équation de crossover reproduit les données de C_v d'Abdulagatov et al. [29, 30] dans la région supercritique et subcritique et prédit des valeurs de la chaleur spécifique isochorique au voisinage du point singulier.

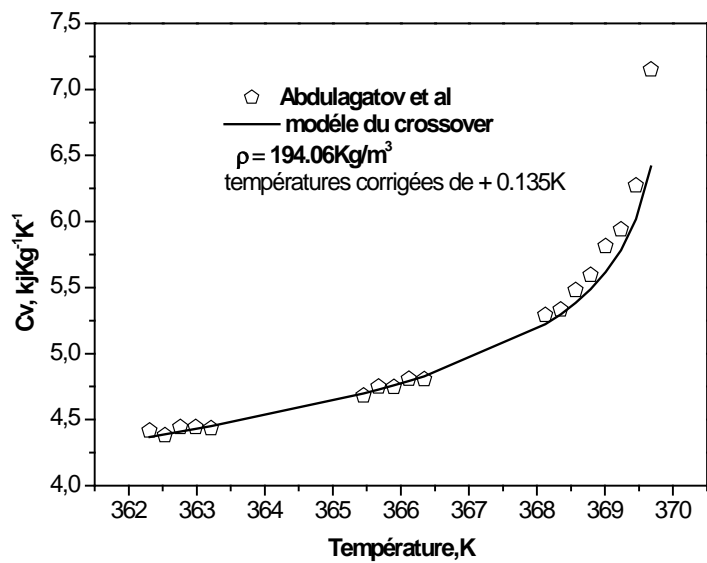


(a)

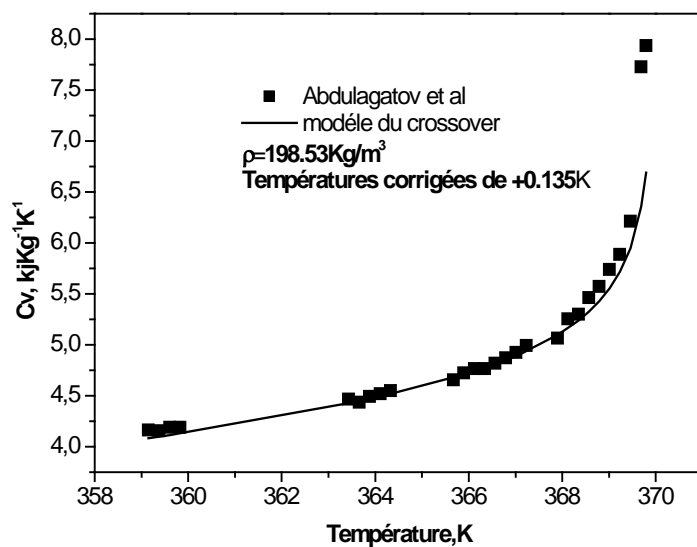
Figure III-3(a-i): Chaleur spécifique isochorique du propane en fonction des températures. Les symboles représentent les données expérimentales d'Abdulagatov et al. [29, 30] pour les masses volumiques $\rho = 160.87\text{kg/m}^3$, $\rho = 178.73\text{kg/m}^3$, $\rho = 194.06\text{ kg/m}^3$, $\rho = 198.53\text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.37\text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.4\text{ kg/m}^3$, $\rho = 232.02\text{ kg/m}^3$, $\rho = 235.85\text{kg/m}^3$, $\rho = 240.44\text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.



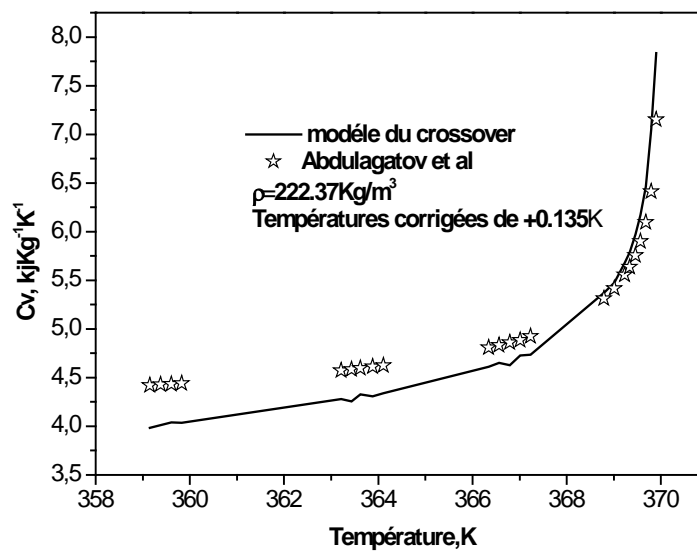
(b)



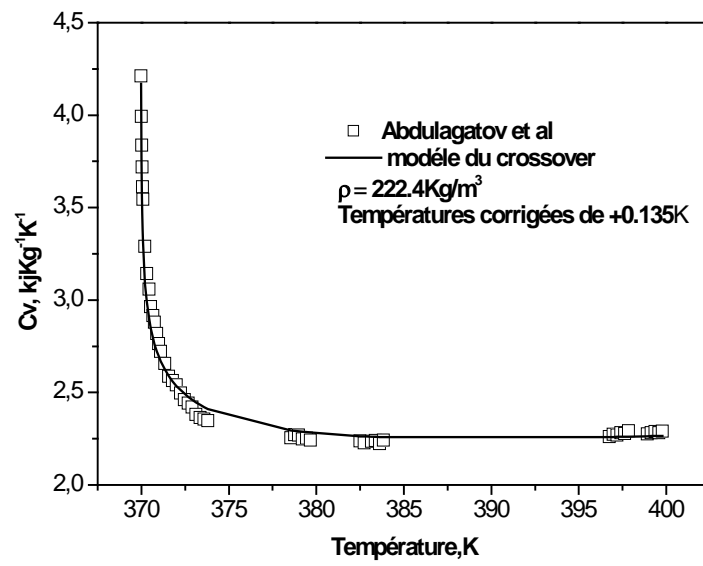
(c)



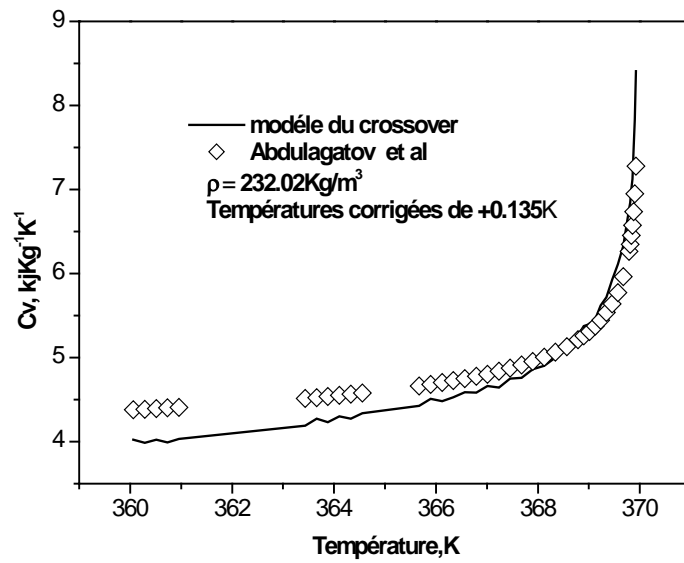
(d)



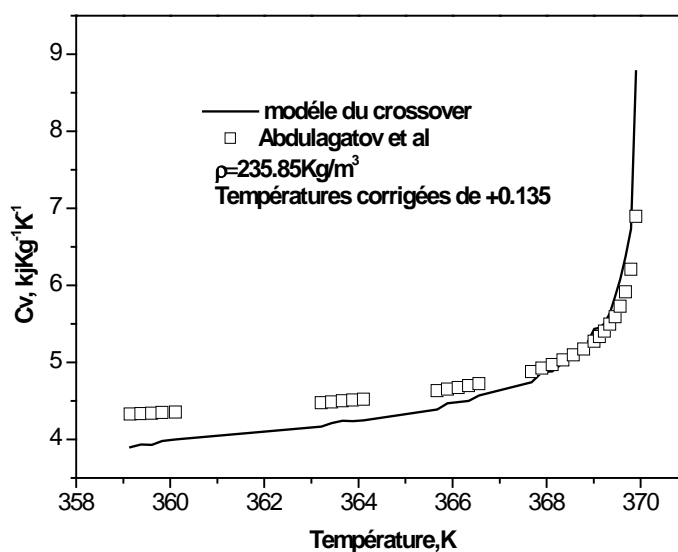
(e)



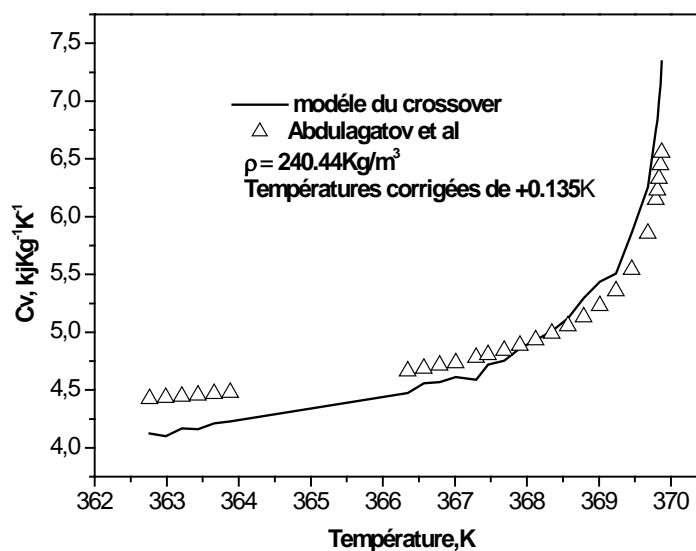
(f)



(g)



(h)



(i)

Nous avons constaté un décalage dans les C_v par rapport à la température critique comme premier résultat. Ce comportement anormal est un signe de l'existence d'une anomalie entre les paramètres critiques (T_c , P_c , ρ_c) attribués aux données de C_v et aux paramètres critiques adoptés dans l'équation d'état. Il s'avère que ce comportement physique disparaît

quand les températures expérimentales citées par Abdulagatov et al. [29, 30] sont corrigées d'une valeur de 0.0135 K.

Les figures III-3(a-i) prouvent que toutes les données de C_v pour le propane sont dans l'ensemble satisfaisantes.

III. 3. Amplitudes et rapports d'amplitudes

Les valeurs des amplitudes critiques proposées par le modèle du crossover pour le propane sont : $A^+ = 2.795$, $\Gamma^+ = 0.054$, $B = 1.724$, $\xi_0 = 0.210$ nm. Ces valeurs sont respectivement proches de celles déduites des travaux d'Abdulagatov [30] $A^+ = 3.03$, et celles de Le Neindre [77], $B = 1.568$ et $B = 1.68$ de Kiselev [78].

Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 du propane sont représentés dans le tableau (III-9) avec celles publiées ou déduites à partir d'autres travaux dans les données bibliographiques.

Tableau III-9: Amplitudes critiques du propane

A^+	Γ^+	B	D	$A^+\Gamma^+ / B^2$	$\Gamma^+DB^{\delta-1}$	ξ_0 (nm)
2.795 ^a	0.054 ^a	1.724 ^a	4.119 ^a	0.051 ^a	1.781 ^a	0.210 ^a
3.03 ^b		1.568 ^c				
		1.680 ^d				

^a : Présent travail, ^b : Abdulagatov et al [30], ^c : LeNeindre [77], ^d : Kiselev et al[78].

III.4. Etude de la coexistence liquide-vapeur du propane**III.4.1. Comparaison du diamètre de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs du propane**

La comparaison effectuée dans ce travail n'est basée sur aucun ajustement aux données expérimentales en question. Avec les paramètres dépendants du système fixés qui sont présentés dans le tableau (III-8), nous avons comparé les courbes de coexistence du propane déduites à partir des valeurs prédites par le modèle du crossover et celles obtenues directement de l'expérimentale. A cet effet, nous avons choisi les données des masses volumiques liquides ρ_l et vapeurs ρ_v à différentes températures de Thomas et Harrison [1] et celles de Holcomb [74].

La figure (III-4) illustre l'allure de la courbe de coexistence liquide-vapeur calculée par le modèle du crossover et celles de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74] en fonction de la température réduite. En revanche la figure (III-5) montre la différence entre la masse volumique liquide et vapeur en fonction de la température réduite. La figure (III-6) nous renseigne sur le diamètre rectiligne du propane en fonction de la température réduite. En fin les déviations du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle et celles de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74] sont représentées sur la figure (III-7) .

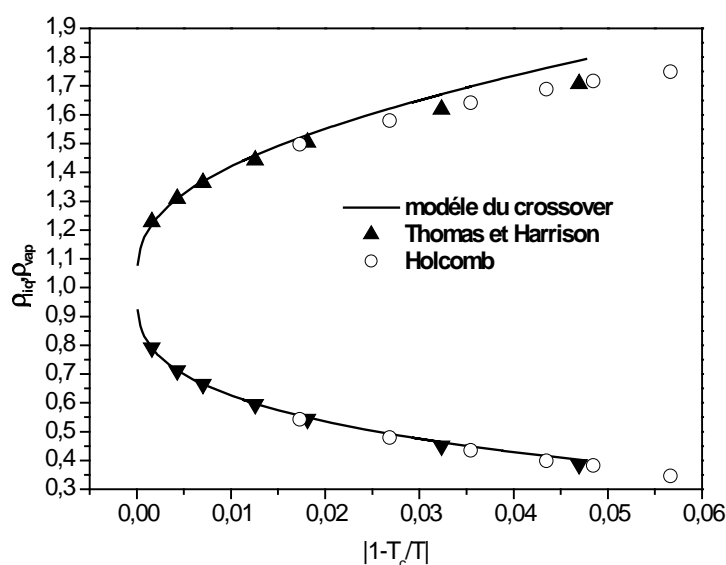


Figure III-4 : Masses volumiques liquides-vapeurs du propane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

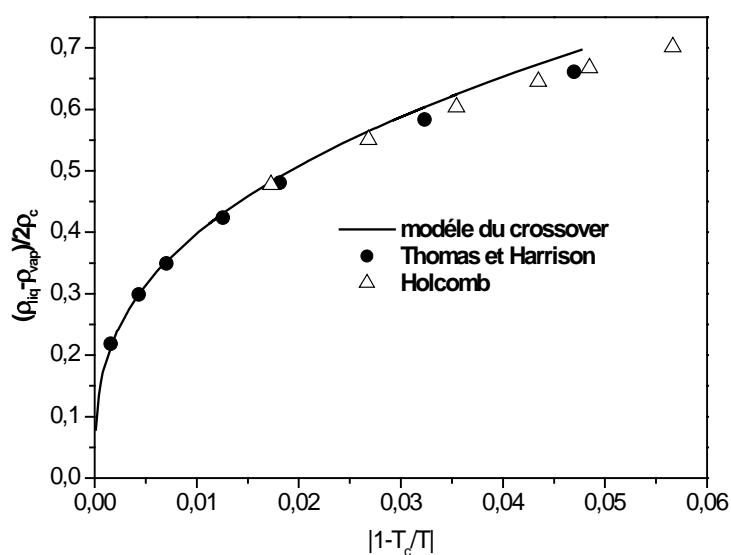


Figure III-5 : Différence des masses volumiques liquides-vapeurs du propane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

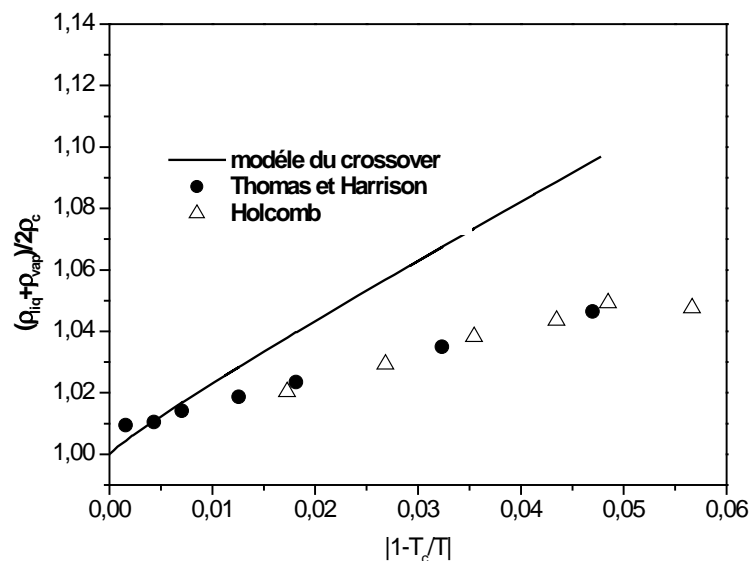


Figure III-6 : Diamètre rectiligne du propane en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

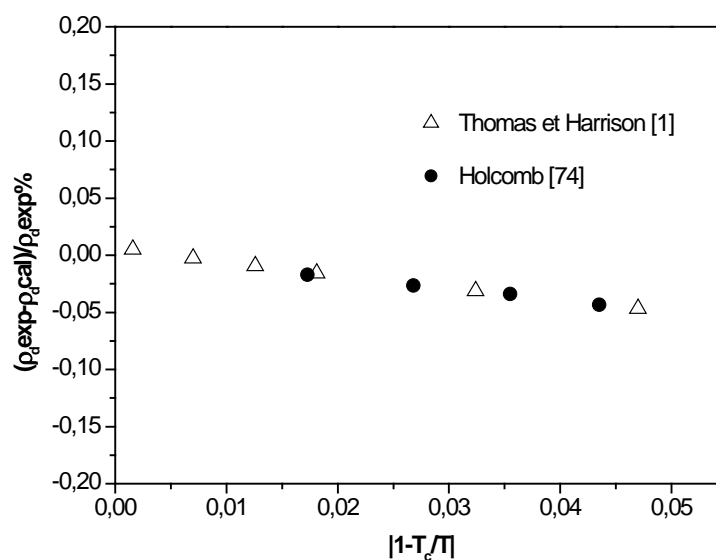


Figure III-7 : Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les triangles représentent les valeurs de Thomas et Harrison [1] et les cercles représentent ceux de Holcomb [74].

Les données rapportées par Thomas et Harrison [1] tendent vers un accord assez satisfaisant. Les six points des masses volumiques vapeurs et liquides mesurés par Holcomb et ces collaborateurs [74] sont également montrés sur les figures (III-4 /III-5/III-6). Nous remarquons que ces points sont légèrement hors de la courbe. Le décalage des données de Holcomb avec la courbe prédite à partir du modèle est due aux valeurs des masses volumique mesurées à des températures qui sont assez inférieures au point critique, valeur minimale de température égale à 351.79 K (le modèle commence à répondre à partir de $T=359.002$ K).

L'ensemble de données des courbes de coexistence sont généralement mesurés au niveau de quelques incertitudes de 0,1 %. C'est donc plus informatif pour montrer les écarts entre les valeurs prédites par le modèle et celles des deux expérimentateurs, la Figure (III-7) montre les déviations de Thomas et Harrison [1] et de Holcomb [74].

III. 5. Conclusion

Nous avons pu établir une équation d'état fondamentale valable dans un intervalle de température et de masse volumique considéré. Par l'application du modèle du crossover, qui décrit le comportement des propriétés thermodynamiques du propane.

Après l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) élaborées par McLinden [50], et celles de la chaleur spécifique isochorique C_v d'Abdulagatov et al. [29, 30] à différentes valeurs de masses volumiques, afin de fixer la combinaison des paramètres du système dépendant du propane (voir tableau III-8). Le modèle a bien reproduit les valeurs des pressions expérimentales en donnant des déviations exprimées en pourcentage $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ %, avec une moyenne $\Delta P = 0.025$ % et une déviation maximale de 0.119 % (figure III-1). La comparaison avec les données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Claus et al. [48] nous a permis d'obtenir une moyenne de déviation $\Delta P = 0.014$ % et une maximale de 0.0526 % (Figure III-2). Les déviations sont étalées dans le même intervalle de température de l'équation obtenue par McLinden [50].

L'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v d'Abdulagatov [29, 30] à différentes masses volumiques, nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifiques, ainsi les résultats illustrés par les figures III-3(a-i) montrent une concordance des points expérimentaux avec ceux calculés par le modèle du crossover. Les différentes valeurs obtenus pour les amplitudes critiques concordent avec ceux

trouvées dans la littérature [30,77, 78]. Les résultats obtenus montrent la fiabilité du modèle du crossover.

L'étude du diamètre de la courbe de coexistence liquide- vapeur a été effectuée et les résultats obtenus sont représentés sous forme de graphiques (figures III-4/III-5/III-6). Nous concluons que, dans cette approximation, le diamètre de la courbe de coexistence à une contribution singulière proportionnelle à $|\Delta\tilde{T}|^{1-\alpha}$. Le hook (courbure) caractérisé par le terme $(1-\alpha)$ du diamètre rectiligne du propane est si petit qu'il ne peut pas être remarqué. Par ailleurs le model du crossover introduit la valeur de l'amplitude de la chaleur spécifique A^+ / A_- soit environ 5 % moins que la valeur théorique, c'est le meilleur rapport obtenu à partir des calculs du groupe de renormalisation pour le modèle d'Ising [80], et l'amplitude du hook du diamètre de la courbe de coexistence est étroitement liée à l'amplitude de chaleur spécifique A^- .

Bibliographie

- [1] R.H. Thomas, R.H. Harrison, Pressure-volume-temperature relations of propane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27 (1982) 1-11.
- [2] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, W. Wagner, Thermodynamic properties of propane. III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3141-3180.
- [3] A. Teja, A. Singh, Equations of state for ethane, propane and n-butane, *Cryogenics*, 17 (1977) 591-596.
- [4] R. Goodwin, W. Haynes, Thermophysical Properties of Propane from 85 to 700 K at Pressures to 70 MPa. Revision, in, *National Standard Reference Data System*, 1982.
- [5] H. Kratzke, S. Müller, Thermodynamic quantities for propane 3. The thermodynamic behaviour of saturated and compressed liquid propane, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 16 (1984) 1157-1174.
- [6] B. Younglove, J.F. Ely, Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16 (1987) 577-798.
- [7] D. Kurumov, B. Grigoryev, A generalized scaled equation of state for n-alkanes (methane to n-nonane) in the critical region, *International Journal of Thermophysics*, 12 (1991) 549-562.
- [8] V.a.c.V. Sychev, A. Vasserman, A. Kozlov, V. Tsymarny, Thermodynamic properties of propane, (1991).
- [9] J. Trusler, Equation of state for gaseous propane determined from the speed of sound, *International Journal of Thermophysics*, 18 (1997) 635-654.
- [10] H. Miyamoto, K. Watanabe, A thermodynamic property model for fluid-phase propane, *International Journal of Thermophysics*, 21 (2000) 1045-1072.
- [11] R. Span, W. Wagner, Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids, *International Journal of Thermophysics*, 24 (2003) 41-109.
- [12] L. Kudelkova, J. Lovland, P. Vonka, Crossover EOS versus classical EOS for pure fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 218 (2004) 103-112.
- [13] Y. Lee, M.S. Shin, J.-K. Yeo, H. Kim, A crossover cubic equation of state near to and far from the critical region, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39 (2007) 1257-1263.
- [14] N. Patel, Improvements of the Patel-Teja equation of state, *International Journal of Thermophysics*, 17 (1996) 673-682.

- [15] D. Buecker, W. Wagner, Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35 (2006) 929-1019.
- [16] J.F. Estela-Urbe, An improved Helmholtz energy model for non-polar fluids and their mixtures. Part 1: Application to non-polar pure fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 350 (2013) 1-12.
- [17] A. Hainlen, Propane and ethane in the liquid state, *Justus Liebigs Ann. Chem*, 282 (1894) 229.
- [18] J.A. Beattie, C. Hadlock, N. Poffenberger, The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Ethane, *The Journal of Chemical Physics*, 3 (1935) 93-96.
- [19] W.W. Deschner, P-V-T Relations for Propane, *Industrial & Engineering Chemistry*, 32 (1940) 836-840.
- [20] B. Sage, W. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Propane-n-Pentane System1, *Industrial & Engineering Chemistry*, 32 (1940) 992-996.
- [21] R. Matteson, Physical Constants of Hydrocarbons Boiling Below 350 F, in: *Physical Constants of Hydrocarbons Boiling Below 350 F*, ASTM International, 1950.
- [22] W. Kay, G. Rambosek, Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems-Propane-Hydrogen Sulfide System, *Industrial & Engineering Chemistry*, 45 (1953) 221-226.
- [23] H. Clegg, J. Rowlinson, The physical properties of some fluorine compounds and their solutions. Part 2.—The system sulphur hexafluoride+ propane, *Transactions of the Faraday Society*, 51 (1955) 1333-1340.
- [24] S. Glowka, Liquid-vapor equilibria and thermodynamic functions of propane-sulfur dioxide and propane-dimethyl ether systems up to 300 degrees c, *bulletin de l academie polonaise des sciences-serie des sciences chimiques*, 20 (1972) 163.
- [25] A. Mousa, The physical properties of highly purified samples of propane and n-hexane, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 9 (1977) 1063-1065.
- [26] S.W. Chun, W.B. Kay, A.S. Teja, Critical states of propane-isomeric hexane mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 20 (1981) 278-280.
- [27] J. Barber, W. Kay, A. Teja, A study of the volumetric and phase behavior of binary systems. Part III. P-V-T-x data and second virial coefficients of propane-perfluorocyclobutane mixtures, *AIChE Journal*, 28 (1982) 142-147.

- [28] D. Ambrose, C. Tsonopoulos, Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. Normal alkanes, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40 (1995) 531-546.
- [29] I. Abdulagatov, L. Levina, Z. Zakaryaev, O. Mamchenkova, Thermodynamic properties of propane in the critical region, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 27 (1995) 1385-1406.
- [30] I. Abdulagatov, S. Kiselev, L. Levina, Z. Zakaryaev, O. Mamchenkova, Experimental and theoretical studies of the crossover behavior of the specific heat $C_{v,x}$ of ethane, propane, and their mixture at critical isochores, *International Journal of Thermophysics*, 17 (1996) 423-440.
- [31] Y. Higashi, Experimental determination of the critical locus for the difluoromethane (R32) and propane (R290) system, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 99-103.
- [32] M. Yasumoto, Y. Uchida, K. Ochi, T. Furuya, K. Otake, Critical properties of three dimethyl ether binary systems: dimethyl ether (RE-170)+ propane (HC-290), butane (HC-600), and 2-methyl propane (HC-600A), *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50 (2005) 596-602.
- [33] Y. Honda, T. Sato, M. Uematsu, Critical parameters for propane determined by the image analysis, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 (2008) 208-211.
- [34] I.-S. Yeo, K.-H. Lim, An extended critical-scaling equation with a nonlinear order parameter and its use for the fits to vapor/liquid equilibria, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 2984-2991.
- [35] B.H. Sage, J. Schaafsma, W.N. Lacey, *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems V. Pressure-Volume-Temperature Relations and Thermal Properties of Propane*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26 (1934) 1218-1224.
- [36] J. Burgoyne, Two-phase equilibrium in binary and ternary systems. IV. The thermodynamic properties of propane, in: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1940, pp. 280-294.
- [37] J. Tomlinson, Liquid densities of ethane, propane, and ethane-propane mixtures, in: *Natural gas processors associ., Proc. of 49th Annual Convention*, 1971, pp. 3.
- [38] J.F. Ely, R. Kobayashi, Isochoric pressure-volume-temperature measurements for compressed liquid propane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23 (1978) 221-223.
- [39] S. Glos, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement of the (p, ρ, T) relation of propane, propylene, n-butane, and isobutane in the temperature range from (95 to 340) K at pressures

- up to 12 MPa using an accurate two-sinker densimeter, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36 (2004) 1037-1059.
- [40] R.A. Perkins, J.C.S. Ochoa, J.W. Magee, Thermodynamic properties of propane. II. Molar heat capacity at constant volume from (85 to 345) K with pressures to 35 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3192-3201.
- [41] W. Warowny, P. Wielopolski, J. Stecki, Compressibility factors and virial coefficients for propane, propene and their mixtures by the burnett method, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 91 (1978) 73-87.
- [42] D. Prasad, P-V-T relations of propane in the range 373. 15–423. 15 K and 0.2–4.0 MPa, *AIChE Journal*, 28 (1982) 695-696.
- [43] D. Seibt, Schwingdrahtviskosimeter mit integriertem ein-senkkörperdichtemessverfahren für untersuchungen an gasen in größeren temperatur-und druckbereichen, VDI Verlag, 2008.
- [44] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Volumetric Behavior of Propane, *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (1949) 482-484.
- [45] P. Dittmar, F. Schulz, G. Strese, Druck/Dichte/Temperatur-Werte für Propan und Propylen, *Chemie Ingenieur Technik*, 34 (1962) 437-441.
- [46] J. Teichmann, Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit flüssigem Propan und Benzol, 1978.
- [47] D.R. Defibaugh, M.R. Moldover, Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42 (1997) 160-168.
- [48] P. Claus, G. Schilling, R. Kleinrahm, W. Wagner, The results of this report are given in the appendix of this paper., Internal Report. Ruhr-Universität Bochum, (2002).
- [49] Y. Kayukawa, M. Hasumoto, Y. Kano, K. Watanabe, Liquid-phase thermodynamic properties for propane (1), n-butane (2), and isobutane (3), *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50 (2005) 556-564.
- [50] M.O. McLinden, Thermodynamic Properties of Propane. I. P - ρ - T Behavior from (265 to 500) K with Pressures to 36 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3181-3191.
- [51] W. Haynes, Measurements of densities and dielectric constants of liquid propane from 90 to 300 K at pressures to 35 MPa, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 15 (1983) 419-424.

- [52] G. Straty, A. Palavra, Automated high temperature PVT apparatus with data for propane, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 89 (1984) 375-383.
- [53] L.A. Galicia-Luna, D. Richon, H. Renon, New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39 (1994) 424-431.
- [54] M. Aalto, S. Liukkonen, Bubble Point Pressures and Densities for the Binary Systems of Propane with Triacontane, Hexatriacontane, Tetracontane, Pentacontane, and Squalane at 353– 373 K and 4.00– 7.00 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41 (1996) 79-83.
- [55] Y. Kayukawa, K. Watanabe, P ρ T_x Measurements for Gas-Phase Pentafluoroethane+ Propane Mixtures by the Burnett Method, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46 (2001) 1025-1030.
- [56] H. Kitajima, N. Kagawa, S. Tsuruno, K. Watanabe, Isochoric heat capacities of propane+ isobutane mixtures at temperatures from 280 to 420 K and at pressures to 30 MPa, *International Journal of Thermophysics*, 26 (2005) 1733-1742.
- [57] H. Miyamoto, M. Uematsu, Measurements of Vapor Pressures from 280 to 369 K and (p , ρ , T) Properties from 340 to 400 K at Pressures to 200 MPa for Propane, *International Journal of Thermophysics*, 27 (2006) 1052-1060.
- [58] R.D. Goodwin, Specific heats of saturated and compressed liquid propane, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 83 (1978).
- [59] M. Anisimov, V. Beketov, V. Voronov, V. Nagaev, V. Smirnov, Experimental study of the isochoric heat capacity of propane in the one-and two-phase regions, *Thermophys. Prop. Subst.*, 16 (1982) 48-59.
- [60] B.H. Sage, D. Webster, W. Lacey, Phase Equilibrium in Hydrocarbon Systems, XX Isobaric Heat Capacity of Gaseous Propane, n-Butane, Isobutane, and n-Pentane, *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937) 1309-1314.
- [61] V.F. Yesavage, D.L. Katz, J.E. Powers, Thermal properties of propane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14 (1969) 197-204.
- [62] G. Ernst, J. Büsser, Ideal and real gas state heat capacities C_p of C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, CH_2ClCF_3 , $CF_2ClCFCl_2$, and CHF_2Cl , *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2 (1970) 787-791.
- [63] J. Lammers, P. van Kasteren, G. Kroon, H. Zeldenrust, Enthalpy measurements of natural gas components and mixed refrigerants with a flow calorimeter, in: *Proc. 57th Ann. Conf. Gas Proc. Assoc.*, 1978.

- [64] P.H. van Kasteren, H. Zeldenrust, A flow calorimeter for condensable gases at low temperatures and high pressures. 2. Compilation of experimental results and comparison with predictions based on a modified Redlich-Kwong Equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18 (1979) 339-345.
- [65] A. Lacam, Etude expérimentale de la propagation des ultrasons dans les fluides en fonction de la pression (1200 atmosphères) et de la température (200° C), in, impr. J. et R. Sennac, 1956.
- [66] E. Terres, W. Jahn, H. Reissmann, On the knowledge of the determination of adiabatic exponents of low boiling hydrocarbons at different pressures and temperatures by measurements of the ultrasonic velocity, *Brennst.-Chem*, 38 (1957) 129-160.
- [67] R. Niepmann, Thermodynamic properties of propane and n-butane 2. Speeds of sound in the liquid up to 60 MPa, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 16 (1984) 851-860.
- [68] A. Goodwin, E. Lemmon, Unpublished data, University of Idaho, (1995).
- [69] J. Trusler, M. Zarari, The Speed of Sound in Gaseous Propane at Temperatures between 225 K and 375 K and at Pressures up to 0.8 MPa, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28 (1996) 329-335.
- [70] M. He, Z. Liu, J. Yin, Measurement of speed of sound with a spherical resonator: HCFC-22, HFC-152a, HFC-143a, and propane, *International Journal of Thermophysics*, 23 (2002) 1599-1615.
- [71] J.J. Hurly, K.A. Gillis, J. Mehl, M.R. Moldover, The viscosity of seven gases measured with a greenspan viscometer, *International Journal of Thermophysics*, 24 (2003) 1441-1474.
- [72] K. Meier, S. Kabelac, Thermodynamic properties of propane. IV. Speed of sound in the liquid and supercritical regions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (2012) 3391-3398.
- [73] B. Younglove, Velocity of sound in liquid propane, *J. Res. Natl. Bur. Stand*, 86 (1981) 165-170.
- [74] C. Holcomb, J. Magee, W. Haynes, Density measurements on natural gas liquids, *Gas Processors Association Research Report*, (1995) 72.
- [75] C. Holcomb, S.L. Outcalt, A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters, *Fluid Phase Equilibria*, 150 (1998) 815-827.
- [76] N. Helgeson, B.H. Sage, Latent heat of vaporization of propane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12 (1967) 47-49.

Chapitre IV

Application au n-heptane

PARTIE 1

***Equations d'état
et données expérimentales***

IV. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales**Introduction**

Le n-heptane est un hydrocarbure saturé appartenant à la famille des alcanes linéaires de formule brute C_7H_{16} . C'est un liquide incolore, volatil, de faible odeur caractéristique, il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais miscible à de nombreux solvants organiques.

Le n-heptane trouve divers applications et qui se résument comme suit [1]:

- ❖ Un bon solvant des graisses, cires, résines.... [2, 3].
- ❖ Un solvant pour colles, encres, caoutchoucs et matières plastiques [4].
- ❖ Il est utilisé comme solvant d'extraction.
- ❖ Intermédiaire de synthèses chimique [1].
- ❖ C'est un fluide de référence pour des liquides saturés des densités autour de $700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ dans les applications d'étalonnage [5-7]

Cet hydrocarbure présente également des constantes physiques et dont les différentes valeurs sont représentées par le tableau IV-1

Tableau IV -1: Constantes physiques du n-heptane [1]

Constantes physiques de l'argon	Valeur
Masse molaire	100.2 g/ mol
Température de fusion	182 K
Température d'ébullition	371.4 K
Température critique	540.13 K
Pression critique	2.736 MPa
Masse volumique critique	232 kg/m^3
Température au Point triple	182.55 K

IV.1. Equations d'états du n-heptane :

En 1873, J. Willard Gibbs [8] a écrit : « il est évident que la relation entre la pression, le volume, et la température nous renseigne moins des propriétés thermodynamiques d'un système, que la relation entre l'entropie, volume, et l'énergie » pourtant pratiquement tout l'effort scientifique et d'ingénierie adressé au problème d'équation d'état, depuis lors été consacré aux équations d'état *PVT*.

Une équation d'état semi-empirique a été proposée par A.K. Doolittle en 1973 [9]; Volume-entropie-énergie (*VSE*) appliquée spécifiquement au n-heptane. Contrairement à l'équation *PVT* qui peut être utilisée pour calculer "tous imaginables" quantités thermodynamiques, y compris les chaleurs spécifiques, sans données calorimétriques supplémentaires. Cette équation est basée sur des concepts théoriques simples, nécessite dix paramètres arbitraires et une constante physique. Sept de ces paramètres sont calculés à partir des données expérimentales mais prise à trois températures: 25°, 50°C et le point d'ébullition. Deux points de données supplémentaires entre le point d'ébullition et le point critique sont utilisés pour calculer les paramètres restants.

Nous mentionnons l'équation analytique développée par Starling [10], Modified Benedict-Webb-Rubin (BWRS) pour l'étude du comportement thermodynamique du n-heptane. Le chercheur Kurumov [11] a développé une équation d'état du n-heptane dans la région critique, par la suite cette équation a été généralisée par Kurumov et Grigoryev [12] pour les n-alcanes du (méthane au n-nonane). Ces deux équations sont basées essentiellement sur le modèle paramétrique. Elles représentent bien les propriétés thermodynamiques du n-heptane pour ses intervalles limitées de température et masse volumique autour du point critique.

Les auteurs Ratanapisit et Ely [13] ont développé une équation d'état à 32-termes, Modified Benedict-Webb-Rubin (*MBWR32*) pour étudier le comportement thermodynamique du n-heptane dans une large plage de température et de pression.

Une future multi paramètre équation empirique a été formulée par Span et ses collaborateurs [14], et ils ont expliqué brièvement les fonctions les plus importantes et les algorithmes qui sont utilisés pour développer de telles formulations. Plus tard Span et Wagner [7] ont proposé une équation d'état universelle à 12 termes pour l'application d'ingénierie aux fluides polaires et apolaires.

Comme a été détaillé au chapitre précédent (chapitre III), Kudelkova et al. [15], Lee et al. [16] ont étudié et comparé une équation d'état de crossover. Le but de leurs travaux été de décrire le comportement thermodynamique pour quelques fluides y compris le n-heptane.

Alexandrov et ses collaborateurs [17] ont établi une équation d'état fondamentale généralisée. Cette équation est sous la forme de l'énergie libre réduite de Helmholtz et prend la masse volumique réduite, température réduite, et le facteur acentrique comme variables. L'équation proposée satisfait aux conditions critiques la règle de Maxwell, et permet le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques y compris l'équilibre de phase des n-alcanes à partir de n-pentane (C_5) à n-pentacontane (C_{50}) sur une plage de température allant du point triple 700 K avec des pressions allant jusqu'à 100 MPa. La nouvelle équation diffère des équations généralisées précédentes des autres auteurs par une large gamme de variation du facteur acentrique $\omega = 0,25$ à $1,8$, et de plus prévoit avec précision les propriétés thermiques.

Shen et al. [18] en 2014, ont développé une équation d'état type crossover, combinée au volume de translation (*VTSRK*) qui est utilisée pour des alcanes sélectionnés, du n-butane (C_4) au n-heptane (C_7). Le terme de translation de volume est réglé comme une constante pour assurer l'exactitude de la masse volumique du liquide saturé à faible températures réduite. La méthode améliore les prédictions des propriétés thermodynamiques dans la région critique et elle est totalement prédictive et facilement étendue à des mélanges.

L'équation d'état proposée dans ce travail de recherche couvre toujours un intervalle de température et de masse volumique autour de la région critique qui peut aussi s'étendre à la région classique loin du point critique. Par ailleurs, une banque de données la plus mise à jour nous a été communiquée.

IV.2. Données expérimentales du n-heptane :

IV.2.1. Paramètres critiques :

Les paramètres critiques tels que la pression, la masse volumique et la température critique P_c , ρ_c et T_c du n-heptane sont proposés par plusieurs auteurs. Dans ce travail de recherche, nous adoptons les paramètres critiques fixés par Gomez-Nieto et McMicking, Lemmon et Jaeschke Sch [19-22]. Les valeurs de ces paramètres sont représentées dans le tableau (IV-2) :

Tableau IV -2: Paramètres critiques du n-heptane

T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (Kg/m) ³	Auteurs	Références
540.13	2.736	232.00	Gomez -Nieto et McMicking et Lemmon et Jaeschke	Sch [19-22]
540.20	2.732	234.00	Kudchadker	[23]
540.10	2.732	234.00	Kurumov	[11]

IV.2.2. Données expérimentales (P, ρ, T) :

Une banque de données très importante du n-heptane nous a été communiquée par Eric W.Lemmon. Nous avons étudié et trié cette banque et l'ensemble des données expérimentales des différents chercheurs est représenté dans le tableau (IV.4).

En 1937, Smith et al. [24] ont été les premiers à réaliser des expériences de mesure de (P, ρ, T) d'un intervalle de température $303 \text{ K} \leq T \leq 523 \text{ K}$ et de pressions de $0.72 \text{ MPa} \leq P \leq 35.6 \text{ MPa}$. Nichols et al. [25] ont élaboré des données dans un intervalle de température $278 \text{ K} \leq T \leq 511 \text{ K}$ et de pressions de $1.38 \text{ MPa} \leq P \leq 69.1 \text{ MPa}$. A des températures inférieures à T_c Boelhouwer [26] a effectué des mesures de 60 données et à des pressions élevées jusqu'à 500 MPa. Doolittle [9] a donné des résultats dans un intervalle de température de $303 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$, suivi par Scaife et Lyons [27] et Golik et al. [28], Muringer et al. [29], Toscani et al. [30], ont eu des résultats à des températures qui ne couvrent pas la région critique.

En 1992 Susnar et al. [31] ont donné des résultats de mesure de (P, ρ, T) à une seule température égale à 294.3 K. En raison de l'analyse de l'ensemble des données (P, ρ, T) de kurumov [11], une série importante qui couvre la région critique de la région classique, autour du point singulier jusqu'à la région supercritique ($188 \text{ K} \leq T \leq 623 \text{ K}$, $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 150 \text{ MPa}$). Il s'est avéré qu'il y a quelques erreurs supposées typographiques, car ils nous ont été communiqué par I.M .Abdulagatov qui ont été répertorié dans son ouvrage [32] . Ces erreurs sont rassemblées dans le tableau (IV.3).

Tableau IV -3: Erreurs trouvées dans l'ouvrage d'Abdulagatov [32] et corrections.

	Données d'Abdulagatov		Données de Kurumov	
	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)
$\rho=270 \text{ kg/m}^3$	513.15	1.867	513.61	1.867
	539.35	2.694	539.35	2.703
	539.57	2.703	539.57	2.710
	539.82	2.710	539.82	2.720
	539.95	/	N'existe pas	/
	$\rho=232.7 \text{ kg/m}^3$	543.05	2.480	543.05
548.15		2.051	548.15	3.051
562.56		2.633	562.56	3.633
$\rho=148.6 \text{ kg/m}^3$	539.48	2.682	539.38	2.682
$\rho=128.5 \text{ kg/m}^3$	563.23	2.078	563.23	3.078

Les données expérimentales (P, ρ, T) liées au n-heptane sont présentées dans le tableau (IV-4) :

Tableau IV-4: Données expérimentales (P, ρ, T) du n-heptane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Smith et al.	[24]	46	303–523	0.72-35.6
Nichols et al.	[25]	278	278–511	1.38-69.1
Boelhouwer	[26]	64	273–393	0.1-117.7
Doolittle	[9]	60	303–573	5-500
Scaife et Lyons	[27]	232	248–373	0.1–200.1
Golik et al.	[28]	33	323–453	0.1–196.1
Zawisza et Vejrosta	[33]	59	423-573	0.2–5.45
Muringer et al.	[29]	215	198–311	0.1–263.4
Toscani et al.	[30]	96	298-373	0.1-100
Kurumov	[11]	316	188-623	0.1-150
Susnar et al.	[31]	51	294.3	0.1-34.6

IV.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v :

Nous avons constaté un manque de données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique du n-heptane dans la région critique. Amirkhanov en 1981 [34] a établi une série de données expérimentales que nous avons utilisé pour déterminer les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ et proposer une équation fondamentale qui décrit les propriétés thermodynamiques du n-heptane. Ceux d'Abdulagatov [35] semblent assez suffisant pour établir une équation fondamentale mais après une recherche, nous n'avons pas pu avoir ces données ni l'intervalle des masses volumiques utilisés, Polikhronidi et al. [36] ont effectué des mesures à trois valeurs de masses volumiques (657.9, 612.5, 571.1 Kg/m³) dans un intervalle de température

qui ne couvre pas la région critique. Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-heptane sont présentées dans le tableau (IV.5) :

Tableau IV -5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-heptane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de masse volumique (Kg /m ³)
Amirkhanov	[34]	396	374.5-693	66.6-610.87
Abdulagatov	[35]	349	374-673	/
Polikhronidi et al.	[36]	33	323-422	657.9 612.4 571.1

IV.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p :

Les chercheurs San Jose et al. [37] ont été les premiers à s'intéresser au n-heptane. Ils ont réalisé des expériences pour calculer la chaleur spécifique isobarique C_p au voisinage du point critique ($413 \text{ K} \leq T \leq 513 \text{ K}$) et à des pressions ($1.0 \text{ MPa} \leq P \leq 2.0 \text{ MPa}$).

En 1980, Kalinowska et al. [38], Zabransky et Ruzicka [39] en 1994 ont mesuré la chaleur spécifique isobarique de la substance à des températures inférieures à la température critique, et à des pressions de saturation.

Gerasimov en 2000 [40] a pu effectuer 267 mesures de C_p dans un domaine de température et de pression considérable, puis ceux de Kuznetsov [41] en 2008 dans un intervalle de température allant de 446K jusqu'à 625.69K et de pression de 0.5 à 2.5 MPa.

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-heptane sont présentées dans le tableau (IV.6):

Tableau IV-6: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-heptane

Auteurs	Références	Nombre de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
San Jose et al.	[37]	26	413-513	1.0-2.0
Kalinowska et al.	[38]	96	185-301	sat
Zabransky et Ruzicka	[39]	32	182-480	sat
Gerasimov	[40]	276	293-623	0.5-60
Kuznetsov	[41]	49	446-625.69	0.5-2.5

IV.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s :

Les premières mesures de la vitesse du son du n-heptane ont été réalisées par Kling et al. [42] en 1953. Les résultats sont au dessous de la région critique, suivi par Boelhouwer [26] mais à des pressions allant de la pression de saturation jusqu'à 49 MPa. La même observation pour Golik et al. [28], Muringer et al. [29] qui ont eu des résultats à des températures inférieures à T_c et à des hautes pressions. Ces données sont récapitulées dans le tableau (IV-7).

Tableau IV -7: Données expérimentales de la vitesse du son C_s du n-heptane

Auteurs	Références	Nombre de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Kling et al.	[42]	23	293-373	0.1-49
Boelhouwer	[26]	60	253-453	sat-49
Golik et al.	[28]	68	313-453	0.1-196
Muringer et al.	[29]	113	186-311	0.1-263.4

IV.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du n-heptane :

Peu de travaux de chercheurs pour des mesures de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du n-heptane ont été réalisés ; nous citons ceux d' Artyukhovskaya et al [43] en 1973 qui ont effectué un nombre des données expérimentales de 15 pour les (ρ_l) et (ρ_v) à des températures qui varient de 534 K à 539 K, en suite le travail de Stephan et Hildwein [44] en 1987 avec des résultats abondantes, 70 données de (ρ_l) et 74 données de (ρ_v) entre des températures de 182 K-535 K.

Kurumov [45] a effectué des mesures de 20 données pour les (ρ_l) dans un intervalle de température de 188 K-539 K et seulement 9 données pour les (ρ_v) à des températures entre 423K-540K, suivi par Abdulagatov [32] avec 15 mesures des deux masses volumiques à différentes températures. Enfin en 2003 Kahl et al. [46] ont pu faire des mesures uniquement pour les (ρ_l) dans un domaine de température très bas par rapport à T_c , de 278 K jusqu'à 333 K. Toutes ces données sont mentionnées dans le tableau (IV.8).

Tableau IV -8: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) du n-heptane

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales (ρ_l)	Intervalle de température (K)	Nombres de données expérimentales (ρ_v)	Intervalle de température (K)
Artyukhovskaya et al.	[43]	15	534-539	15	534-539
Stephanet Hildwein	[44]	70	182-535	74	182-540
Kurumov	[45]	20	188-539	9	423-540
Abdulagatov	[32]	15	413.15-540.13	15	508.27-540.13
Kahl et al.	[46]	12	278-333	/	/

PARTIE 2

Résultats et discussion

IV. Partie 2: Résultats et discussion

IV.1. Application au n-heptane

Pour l'obtention d'une équation d'état du n-heptane, nous avons utilisé les paramètres critiques (P_c, ρ_c, T_c) mesurés par plusieurs chercheurs avec des valeurs identiques [19-22].

L'application du modèle du crossover, nécessite les paramètres dépendant du système qui sont représentés précédemment dans le chapitre III. Ces paramètres sont fixés par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Kurumov [11].

Les incertitudes relatives aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température n'ont pas été quottées dans la littérature [11].

Pour déterminer une équation fondamentale, nous avons fixé les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ à partir de l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique C_v d'Amirkhanov [34] au modèle du crossover le long de différents isochores.

Selon la bibliographie, la série de mesure effectuée par Amirkhanov [34] est la seule série de la chaleur spécifique isochorique disponible, celles de Polikhronidi et al. [36], ne couvrent pas la région singulière.

En ce qui concerne la chaleur spécifique isobarique C_p ou la vitesse du son C_s ; les données collectées de la littérature ne couvrent pas la région critique donc ne peuvent satisfaire nos intérêts de calcul.

La coexistence liquide vapeur du n-heptane a été étudiée. A cet effet nous avons utilisé les données expérimentales d'Artyukhovskaya et al. [43] et celles d'Abdulagatov [32].

IV.2. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

Nous avons comparé les valeurs calculées à partir du modèle du crossover aux données expérimentales de Kurumov [11]. Deux valeurs de déviation semblent écartées notablement des autres: à $T=538.250$ K ; $\Delta P = -2.412\%$ et à $T=540.120$ K ; $\Delta P = 1.554\%$.

Une attitude classique, que l'on rencontre trop souvent, consiste à éliminer ces valeurs en les considérant comme aberrantes.

Dans ce cas, il faut avoir recours à un test statistique permettant de justifier l'élimination de la valeur aberrante avec une probabilité. Le test de Dixon, que nous avons utilisé, permet de réaliser cela.

D'après ce teste la valeur de $\Delta P = 1.553\%$ on peut la gardée, par contre la valeur de $\Delta P = -2.412\%$ est a éliminé.

La comparaison des déviations des pressions expérimentales rapportées par Kurumov [11] à celles calculées par le modèle du crossover est présentée sur la figure (IV-1)

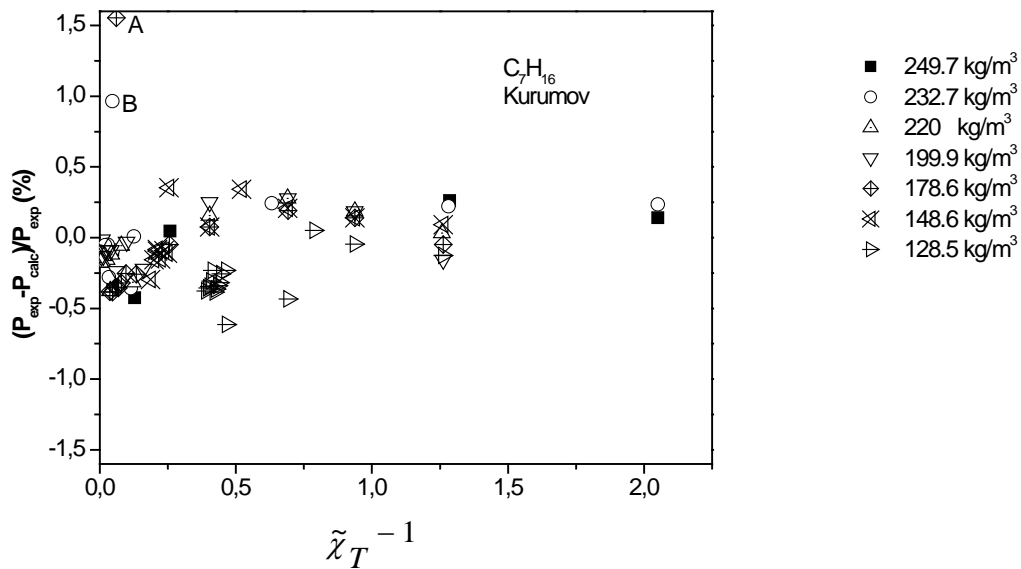


Figure IV-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov [11] et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Le domaine de validité de l'équation proposée par notre modèle est comme suit:

L'inverse de la susceptibilité est limité à :

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5 \quad (\text{IV}, 1)$$

L'intervalle de température est défini par:

$$513 \text{ K} \leq T \leq 550 \text{ K} \quad (\text{IV}, 2)$$

et une plage de masse volumique de :

$$89 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 250 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{IV}, 3)$$

La déviation relative à la pression $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}} \%$ par rapport à l'équation d'état fournit une valeur moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.219\%$, avec un maximum de 1.553 %.

Nous observons deux points avec des déviations élevées par rapport aux autres points de la figure (VI-1); à $\rho = 178.6 \text{ kg/m}^3$: A (0.061, 1.553) et à $\rho = 232.7 \text{ kg/m}^3$: B (0.047, 0.963). Ce résultat est probablement dû aux erreurs typographiques soit à une imprécision des mesures expérimentales. Si nous éliminons ces deux points, la valeur moyenne de déviation (AAD) va diminuer à $\Delta P = 0.195\%$, avec un maximum de 0.614 %.

Un élargissement de l'échelle nous a permis de mieux observer l'éloignement des points (A et B) la figure (IV-2) dans un intervalle de $0 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.1$.

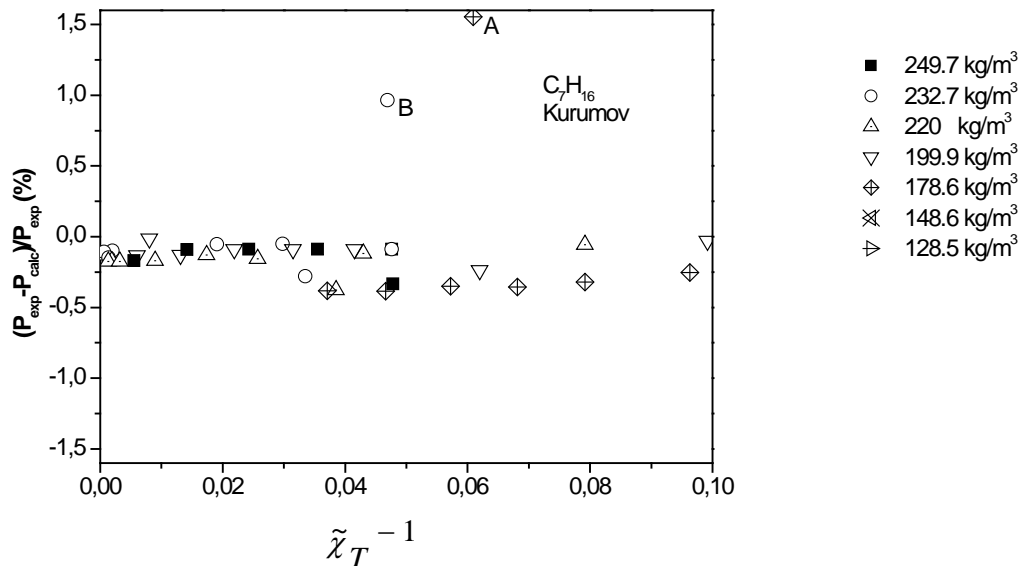


Figure IV-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov [11] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.1$.

Dans le tableau (IV-9) nous rassemblons tous les paramètres dépendants du système du modèle du crossover pour le n-heptane.

Tableau IV -9: Paramètres dépendants du système lié au n-heptane

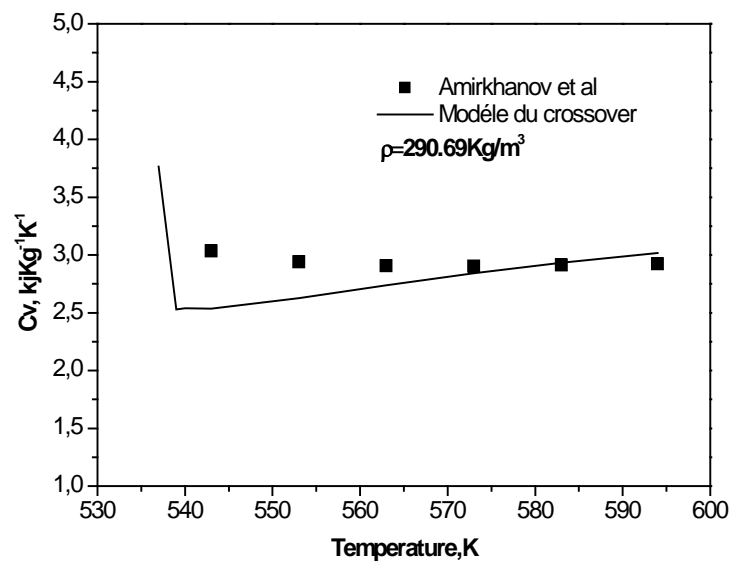
Paramètres critiques	$T_c = 540.13 \text{ K}$	$\rho_c = 232 \text{ Kg/m}^3$
	$P_c = 2.736 \text{ MPa}$	
Paramètres d'échelles	$c = -0.009$	$c_t = 2.541$
	$c_\rho = 2.259$	
Paramètres du crossover	$\bar{u} = 0.464$	$\Lambda = 1.734$
Paramètres classiques	$a_{05} = -0.013$	$a_{06} = 0.246$
	$a_{14} = 1.483$	$a_{22} = 1.345$
Paramètres de pressions analytiques	$\tilde{A}_0 = -1$	$\tilde{A}_1 = -7.147$
	$\tilde{A}_2 = 10.119$	$\tilde{A}_3 = 5.582$
	$\tilde{A}_4 = -1.340$	$d_1 = -0.964$
Paramètres calorifiques	$\tilde{\mu}_2 = -66.28$	$\tilde{\mu}_3 = -77.02$

IV.3. Comparaison des propriétés calorifiques

IV.3.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

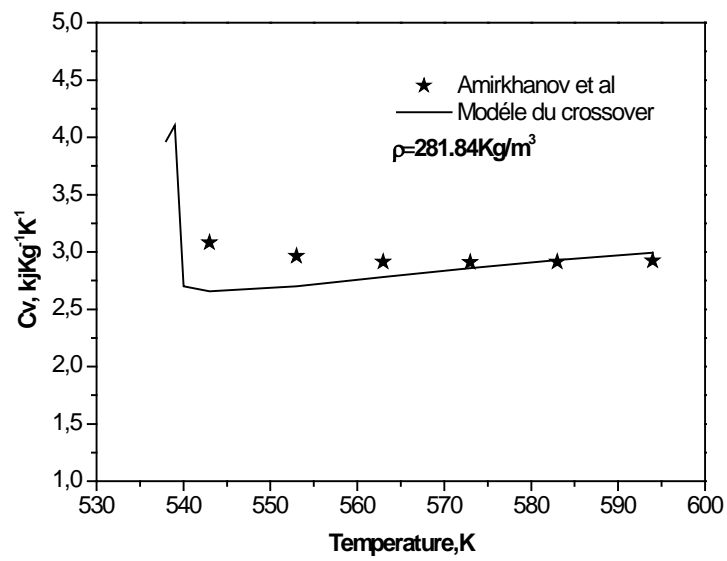
La chaleur spécifique isochorique est caractérisée par des coefficients $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$, obtenus par l'ajustement de la partie analytique de C_v . Les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau (IV-9). Ce résultat est calculé à partir de l'ajustement des données de la chaleur spécifique pour différentes masses volumiques fournies par Amirkhanov et al. [34]. La comparaison de l'équation de crossover avec les données expérimentales de C_v d'Amirkhanov et al. [34] sont présentées sur les figure IV-3 (a-j) qui décrivent la chaleur spécifique C_v en fonction de la température pour plusieurs isochores: $\rho = 235.02 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 290.69 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 281.84 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.22 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 211.41 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 128.70 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 166.66 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 111.73 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 94.6 \text{ kg/m}^3$.

Les points de repères expérimentaux sont indiqués par des symboles et les valeurs calculées à partir de l'équation de crossover sont représentées par une courbe; il a été constaté un décalage entre les valeurs expérimentales et calculées voir figure IV-3(a-f), du point de vue physique les résultats d'Amirkhanov [34] donnent une courbe de bonne allure. Par manque de données au voisinage de la région critique nous avons attribué des valeurs aux C_v , pour la prédiction de ces derniers par notre modèle. Cependant, sur ce décalage plusieurs suppositions peuvent être faites (fiabilité des mesures, erreurs calorimétriques...), tandis que pour les figures IV-3(g-j) l'équation de crossover reproduit bien les données de C_v d'Amirkhanov et al. [34].

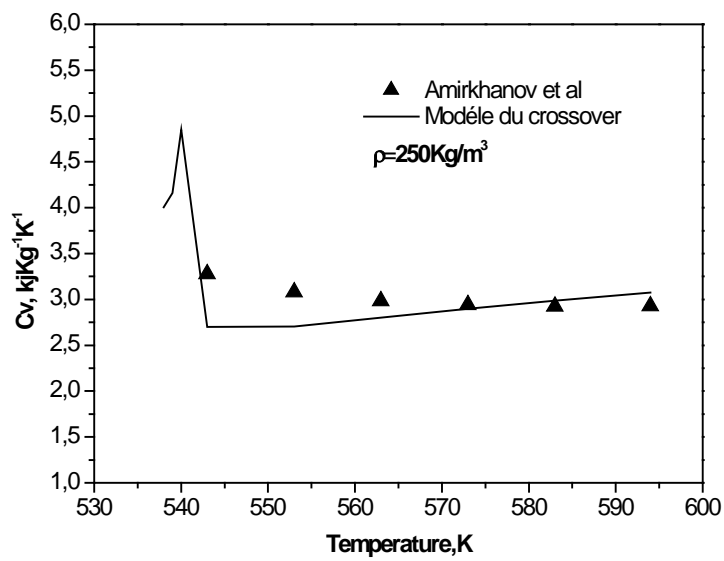


(a)

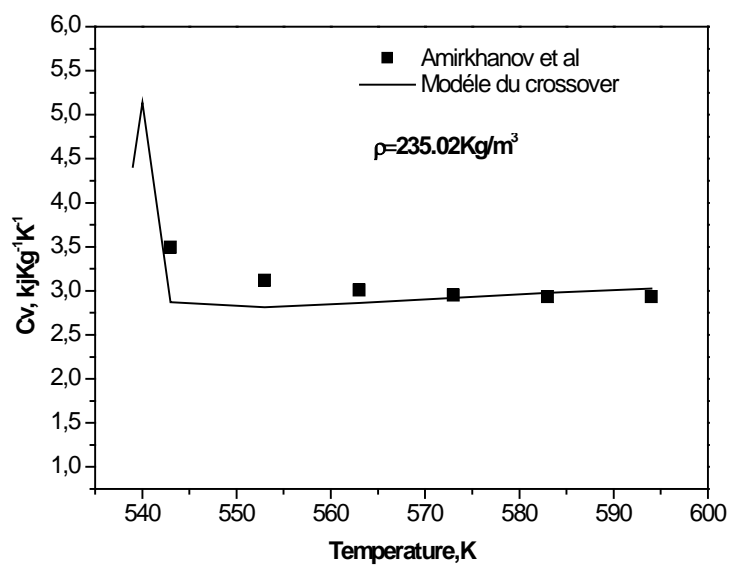
Figure IV-3(a-j): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-heptane. Les symboles représentent les données expérimentales d'Amirkhanov et al. [34] à des masses volumiques : $\rho = 235.02 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 290.69 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 281.84 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.22 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 211.41 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 128.70 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 166.66 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 111.73 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 94.6 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.



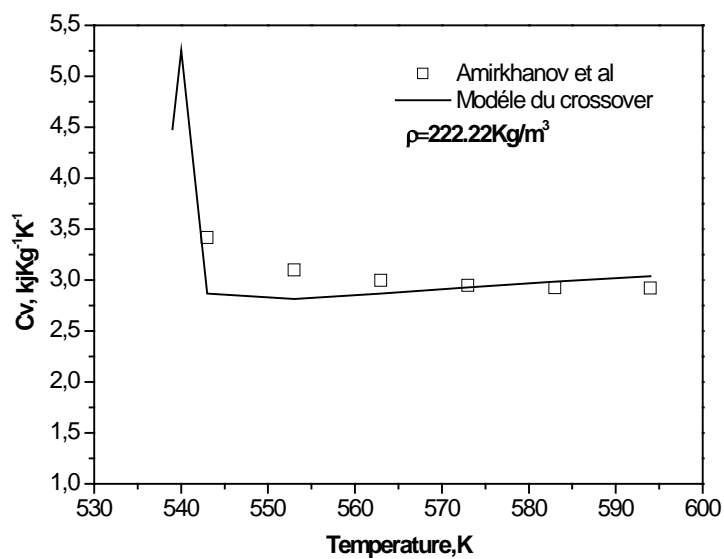
(b)



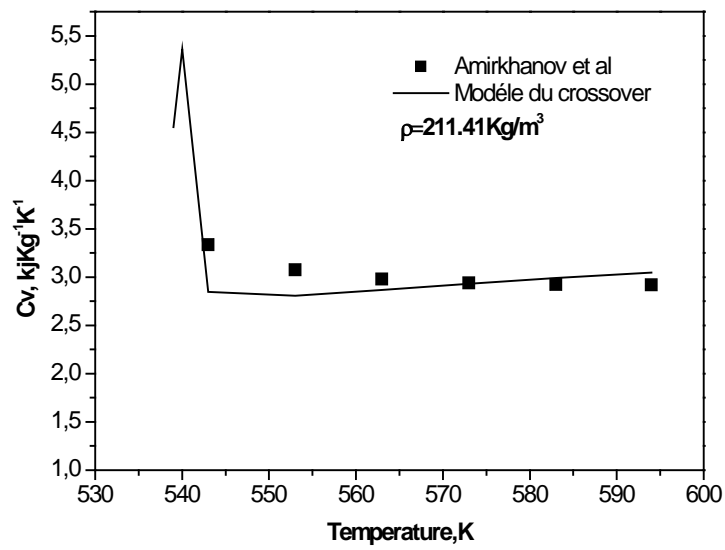
(c)



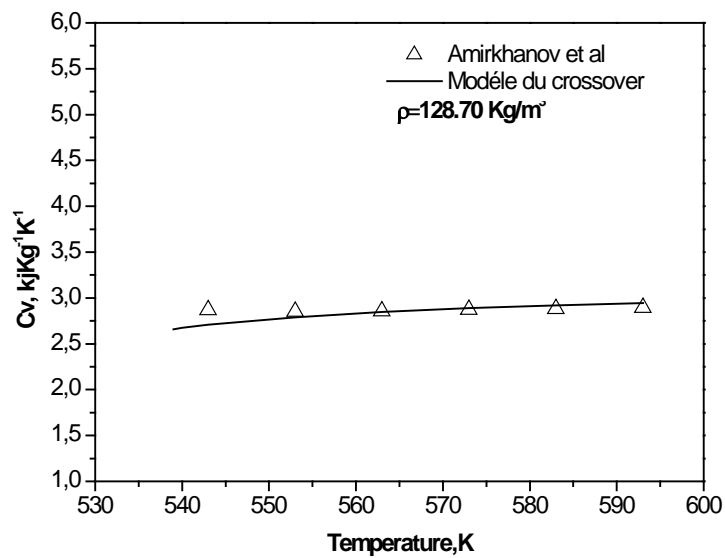
(d)



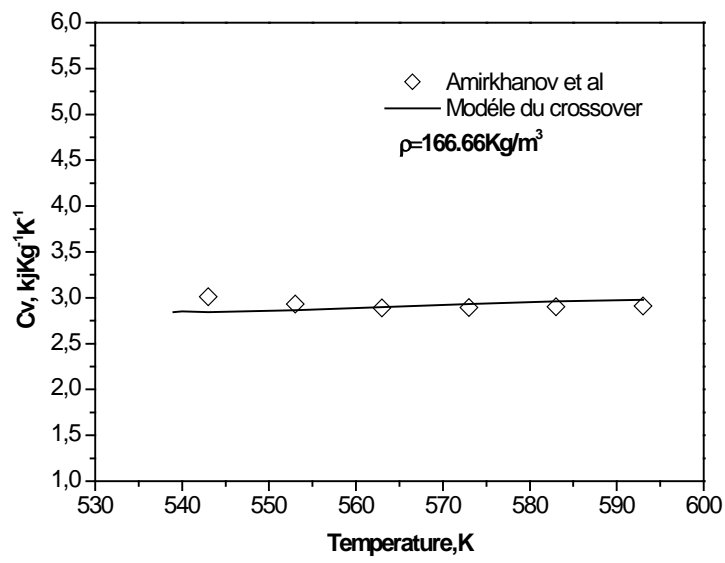
(e)



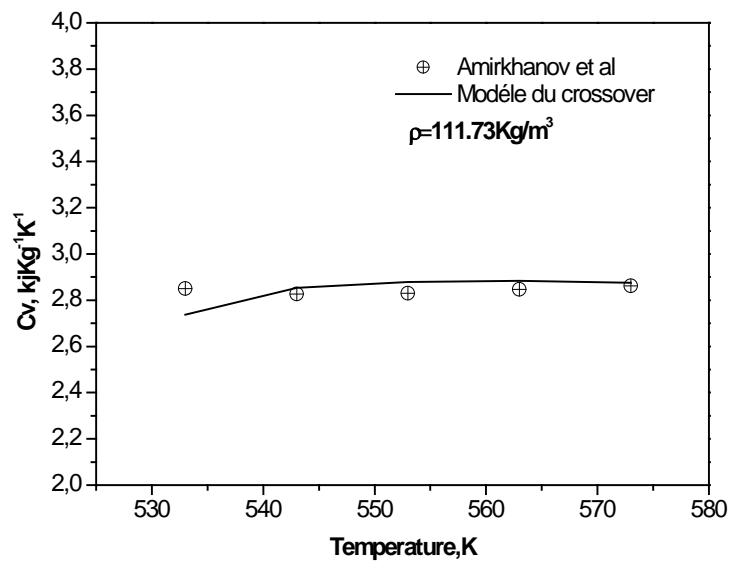
(f)



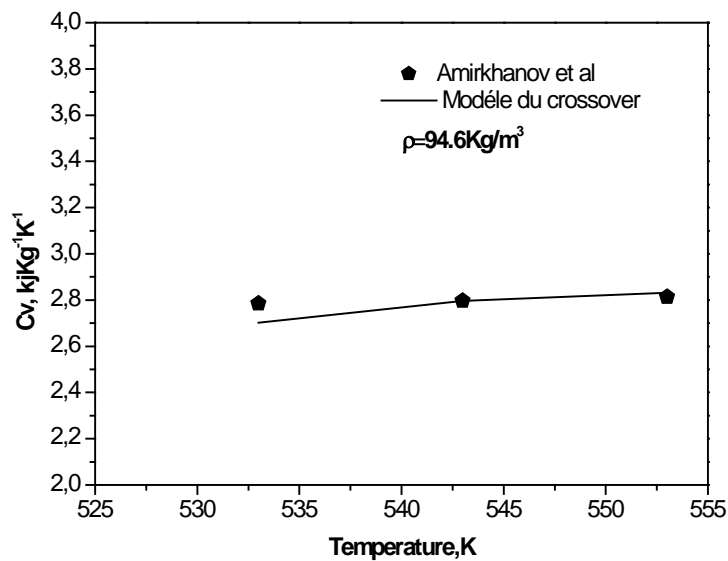
(g)



(h)



(i)



(j)

IV.4. Amplitudes et rapports d'amplitudes

Les expressions relatives aux amplitudes critiques et les rapports d'amplitudes sont rapportées au chapitre I. Les valeurs des amplitudes critiques proposées par le modèle du crossover pour le n-heptane sont : $A^+ = 2.605$, $\Gamma^+ = 0.048$, $B = 1.834$, $D = 3.480$, $\xi_0 = 0.279$ nm. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de $A^+ = 3.723$, $\Gamma^+ = 0.050$, $B = 1.824$, $D = 3.385$, $\xi_0 = 0.299$ nm, calculées à partir des paramètres dépendant du système de l'équation d'état obtenu par Kurumov [11], la valeur de l'amplitude B de la courbe de coexistence, calculée par Le Neindre [47] est égal à 1.690, les écarts entre les deux ensembles de valeurs B n'est pas assez élevé, car il est bien connu que la valeur asymptotique de l'amplitude B de la courbe de coexistence est différente de la valeur calculée lorsque des masses volumiques couvrant une large gamme de température sont considérées. La valeur de l'amplitude $\xi_0 = 0.22$ nm est calculée par Younglove et al. [48].

Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 du n-heptane sont représentées dans le tableau (IV-10):

Tableau IV -10: Amplitudes critiques du n-heptane

A^+	Γ^+	B	D	$A^+\Gamma^+ / B^2$	$\Gamma^+ DB^{\delta-1}$	ξ_0 (nm)
2.605 ^a	0.048 ^a	1.834 ^a	3.480 ^a	0.037 ^a	1.694 ^a	0.279 ^a
3.723 ^b	0.050 ^b	1.824 ^b	3.385 ^b	0.056 ^b	1.681 ^b	0.299 ^b
		1.690 ^c				0.220 ^d

^a: Présent travail.

^b: calcul directe a partir des paramètres de l'équation d'état de Kurumov [11].

^c: Le Neindre [47].

^d: Younglove [48].

IV.5. Etude de la coexistence liquide-vapeur du n-heptane

IV.5.1. Comparaison du diamètre de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs du n-heptane

Comme cela été expliqué au chapitre précédent (chapitre III), en utilisant les paramètres dépendants du système fixé (tableau IV-9), nous avons comparé les courbes de coexistence du n-heptane déduites à partir des valeurs prédites par le modèle du crossover et celles obtenues directement de l'expérimentale. Nous avons choisi les données des masses volumiques liquides ρ_l et vapeurs ρ_v à différentes températures d'Arthyukhovskaya et al. [43] et celles d'Abdulagatov [35].

La figure (IV-4) décrit l'enveloppe de la courbe de coexistence liquide, vapeur calculée par le modèle du crossover et d'Arthyukhovskaya et al. [43] et celle d'Abdulagatov [35] en fonction de la température réduite. Tandis que la figure (IV-5) montre la différence entre la masse volumique liquide et vapeur dans la région critique à une échelle réduite. La figure (IV-6) affiche la courbe du diamètre rectiligne du n-heptane en fonction de la température réduite. En fin les déviations du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle et celles d'Arthyukhovskaya et al. [43] et d'Abdulagatov [32] sont représentées sur la figure (IV-7).

Nous remarquons dans la figure (IV-6) que les points sont hors de la courbe. Le décalage des données d'Arthyukhovskaya et al. [43] avec la courbe prédite à partir du modèle au fait est due que ces données de masses volumiques ont été obtenus à partir des mesures de l'indice de réfraction, les données de ce dernier ont été converties en masses volumiques, en utilisant les valeurs de la formule Lorentz-Lorentz. Cependant, il est bien connu que cette formule est seulement valable à faible masses volumiques.

Le diamètre du fluide (n-heptane) est organisé dans l'ordre d'augmentation des températures, (figure IV-6), et encore certaines propriétés varient systématiquement. La pente du diamètre est déterminée loin de la température critique (T_c) du fluide, l'anomalie (le "hook" ou la courbure) dans les données, est détectée près de $t = 0$. On note également que la singularité est caractérisée par le terme $(1-\alpha)$.

La proximité de $(1-\alpha)$ à l'unité rend la singularité très difficile à détecter, mais des expériences précoces de plusieurs chercheurs voir (chapitre I) ont trouvé preuve plutôt convaincante de son existence. Les déviations d'Arthyukhovskaya et al. [43] et d'Abdulagatov [32] reproduites avec le modèle du crossover montrées sur la figure (IV-7) sont avec un écart types de 0,006 %.

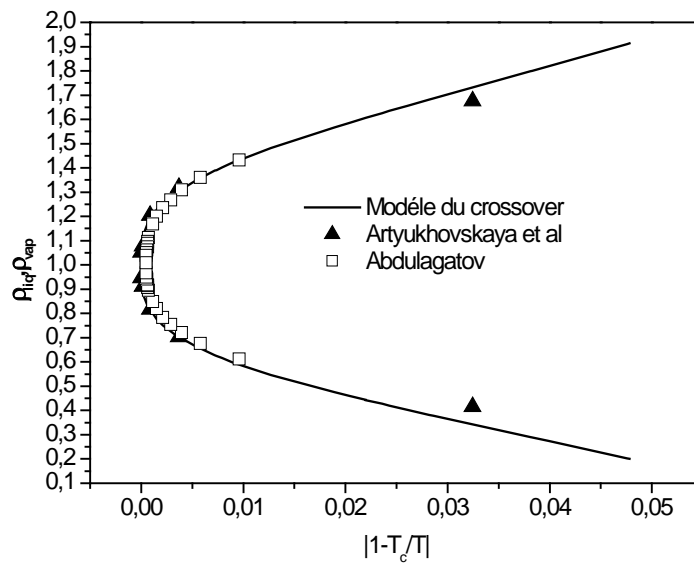


Figure IV-4: Masses volumiques liquides-vapeurs du n-heptane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al. [43] et d'Abdulagatov [32]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

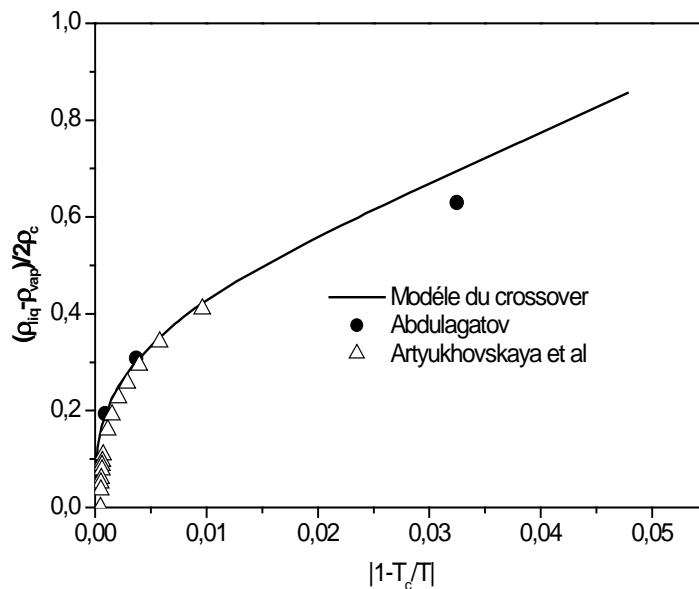


Figure IV-5: Différence des masses volumiques liquides-vapeurs du n-heptane en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al. [43] et d'Abdulagatov [32]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

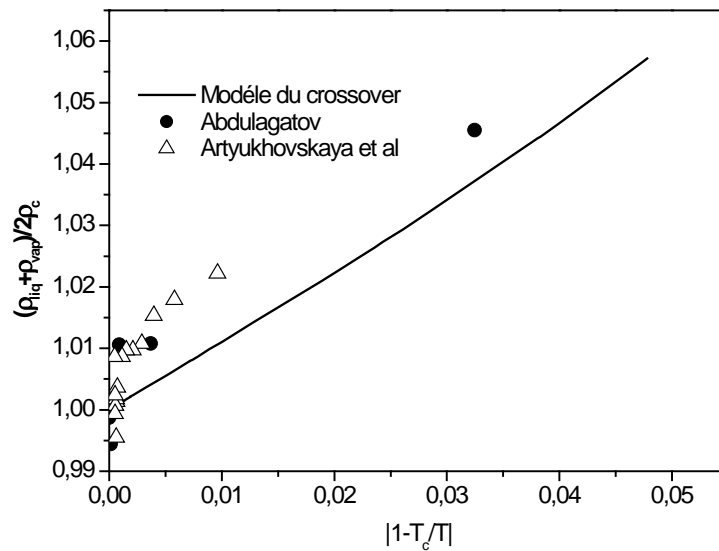


Figure IV-6: Diamètre rectiligne du n-heptane en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales d'Arthyukhovskaya et al [43] et d'Abdulagatov [32]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover

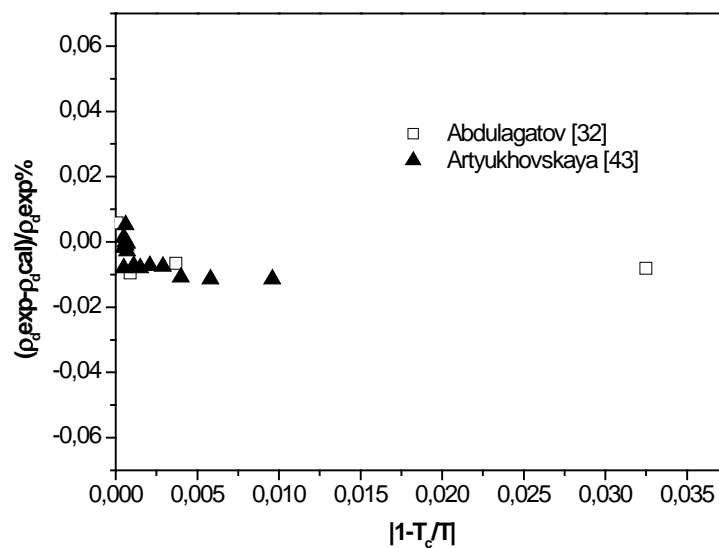


Figure IV-7: Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les triangles représentent les valeurs d'Arthyukhovskaya et al [43] et les carrés représentent celles d'Abdulagatov [32].

IV.6. Conclusion

En conclusion on peut dire que l'application du modèle du crossover pour le n-heptane s'est révélée être une tâche très différente par rapport à d'autres fluides purs, en revanche, le n-heptane présente une pénurie de données expérimentales (P - ρ - T) précises malgré leurs abondance. Cependant les mesures ne sont disponibles que dans des limites de la région critique, par conséquent, nous recommandons d'avantage de mesures de données (P - ρ - T) qui devrait être faites dans la région critique.

Nous avons pu établir une équation d'état pour le n-heptane en appliquant le modèle du crossover. Afin de fixer les paramètres de cette équation, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Kurumov [11] (voir tableau IV-9). Nous avons obtenu des valeurs minimales de déviations des pressions, avec une valeur moyenne $\Delta P = 0.219\%$, et un maximum de 1.553 % figure (IV-1).

Nous avons établi une équation fondamentale par l'ajustement des mesures expérimentales de la chaleur spécifique C_p d'Amirkhanov et al. [34] le long de différents isochores. Cet ajustement nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifiques de la partie analytique de l'équation. Le modèle du crossover a donné des valeurs qui concordent avec les mesures expérimentales [figure IV-3 (a-j)].

Les valeurs obtenues pour les amplitudes critiques concordent avec ceux trouvées dans la littérature. Les résultats montrent la fiabilité du modèle du crossover. La singularité du diamètre rectiligne est très proche du point critique qui est reproduite en utilisant ce modèle (crossover) et les lois d'échelles [49].

Nous concluons que, dans cette approximation (au voisinage immédiat de la température critique), le terme $(1-\alpha)$ est petit par rapport à l'unité et la singularité est difficile à détecter théoriquement ; sinon pratiquement les différents diamètres rectilignes seront comparable au voisinage de la température critique.

En outre, l'équation de crossover implique une valeur du rapport de l'amplitude de chaleur spécifique A^+ / A^- d'environ 5% inférieur à la valeur théorique, déjà expliqué au chapitre précédent (chapitre III). Par conséquent, il est parfois très difficile de faire une déclaration sur l'ampleur de ce hook tant que le rapport d'amplitude n'est pas connu correctement.

Bibliographie

- [1] N. Bonnard, M. Falcy, E. Pasquier, J. Protois, Fiche toxicologique: Aldéhyde formique et solutions aqueuses, Services techniques et médicaux de l'INRS, (2008).
- [2] S.R. Clough, Heptane A2 - Wexler, Philip, in: Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Academic Press, Oxford, 2014, pp. 845-847.
- [3] M. Meijer, L. Somers, G. Kalghatgi, Characterization of n-heptane as a single component diesel surrogate fuel, Graduation Thesis, TU Eindhoven-Automotive Technology, (2010).
- [4] M. Hori, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, K. Maruta, Characteristics of n-heptane and toluene weak flames in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, Proceedings of the Combustion Institute, 34 (2013) 3419-3426.
- [5] R. Span, W. Wagner, Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids, International Journal of Thermophysics, 24 (2003) 41-109.
- [6] M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol, S.T. Taymasova, N.S. Bekturganov, Measurement of heat capacity by adiabatic calorimetry and calculation of thermodynamic functions of standard substances: copper, benzoic acid, and heptane (for calibration of an adiabatic calorimeter), Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2011) 195-204.
- [7] R. Span, Multiparameter equations of state: an accurate source of thermodynamic property data, Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] J.W. Gibbs, A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties by Means of Surfaces, Transactions of Connecticut Academy of Arts and Sciences, (1873) 382-404.
- [9] A.K. Doolittle, A VSE equation of state for normal liquids—I. n-Heptane, Journal of the Franklin Institute, 295 (1973) 217-237.
- [10] K.E. Starling, Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems, Gulf Pub. Co., 1973.
- [11] D. Kurumov, Equation of state of normal heptane in critical region, High temperature, 28 (1990) 839-843.
- [12] D. Kurumov, B. Grigoryev, A generalized scaled equation of state for n-alkanes (methane to n-nonane) in the critical region, International Journal of Thermophysics, 12 (1991) 549-562.
- [13] J. Ratanapisit, J. Ely, Application of new, modified BWR equations of state to the corresponding-states prediction of natural gas properties, International Journal of Thermophysics, 20 (1999) 1721-1735.
- [14] R. Span, W. Wagner, E.W. Lemmon, R. Jacobsen, Multiparameter equations of state—recent trends and future challenges, Fluid Phase Equilibria, 183 (2001) 1-20.

- [15] L. Kudelkova, J. Lovland, P. Vonka, Crossover EOS versus classical EOS for pure fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 218 (2004) 103-112.
- [16] Y. Lee, M.S. Shin, J.-K. Yeo, H. Kim, A crossover cubic equation of state near to and far from the critical region, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39 (2007) 1257-1263.
- [17] I. Alexandrov, A. Gerasimov, B. Grigoriev, Generalized Fundamental Equation of State for the Normal Alkanes (C₅–C₅₀), *International Journal of Thermophysics*, 34 (2013) 1865-1905.
- [18] A. Shen, Q. Liu, Y. Duan, Z. Yang, Crossover Equation of State for Selected Hydrocarbons (C₄–C₇), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22 (2014) 1291-1297.
- [19] M. Gomez-Nieto, G. Thodos, A new vapor pressure equation and its application to normal alkanes, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 16 (1977) 254-259.
- [20] J. McMicking, W. Kay, Vapor pressures and saturated liquid and vapor densities of the isomeric heptanes and isomeric octanes, *Proc. Am. Petrol. Inst., Sec. 3* (1965) 75-90.
- [21] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST reference fluid thermodynamic and transport properties–REFPROP, in, version, 2002.
- [22] M. Jaeschke, P. Schley, Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications, *International Journal of Thermophysics*, 16 (1995) 1381-1392.
- [23] A.P. Kudchadker, G.H. Alani, B.J. Zwolinski, Critical constants of organic substances, *Chemical Reviews*, 68 (1968) 659-735.
- [24] L.B. Smith, J.A. Beattie, W.C. Kay, The compressibilities of liquid and gaseous normal heptane and an equation of state for gaseous normal heptane, *Journal of the American Chemical Society*, 59 (1937) 1587-1589.
- [25] W. Nichols, H. Reamer, B. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems-Volumetric Behavior of n-Heptane, *Industrial & Engineering Chemistry*, 47 (1955) 2219-2221.
- [26] J. Boelhouwer, PVT relations of five liquid n-alkanes, *Physica*, 26 (1960) 1021-1028.
- [27] W. Scaife, C. Lyons, Dielectric permittivity and pVT data of some n-alkanes, in: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1980, pp. 193-211.
- [28] A. Golik, I. Adamenko, M. Makhno, Complex apparatus for studying the density and ultrasonic velocity of liquids in a wide interval of temperature and pressure (in Russian), *J Fiz. Zhidk. Sostoyaniya*, 10 (1982) 3.
- [29] M. Muringer, N. Trappeniers, S. Biswas, The effect of pressure on the sound velocity and density of toluene and n-heptane up to 2600 bar, *Physics and Chemistry of Liquids an International Journal*, 14 (1985) 273-296.

- [30] S. Toscani, P. Figuière, H. Szwarc, A magnetic-suspension apparatus to measure densities of liquids as a function of temperature at pressures up to 100 MPa Application to n-heptane, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 21 (1989) 1263-1277.
- [31] S. Susnar, C. Budziak, H. Hamza, A. Neumann, Pressure dependence of the density of n-alkanes, *International Journal of Thermophysics*, 13 (1992) 443-452.
- [32] I.M. Abdulagatov, V.A. Rabinovich, V.I. Dvoryanchikov, *Thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures*, Begell House, 1999.
- [33] A. Zawisza, J. Vejrosta, High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and $p(V, T, x)$ up to 573.15 K and 5.066 MPa for (heptane+ propan-1-ol), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 14 (1982) 239-249.
- [34] K.I. Amirkhanov, B. Alibekov, D. Vikhrov, V. Mirskaya, *Isochoric Heat Capacity and Other Caloric Properties of n-Alkanes*, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, (1981).
- [35] I. Abdulagatov, Experimental results for the isochoric heat capacity of n-heptane and n-octane, in, Private communication, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, 1998.
- [36] N. Polikhronidi, I. Abdulagatov, R. Batyrova, Features of isochoric heat capacity measurements near the phase transition points, *Fluid Phase Equilibria*, 201 (2002) 269-286.
- [37] J.L. San Jose, G. Mellinger, R.C. Reid, Measurement of the isobaric heat capacity of liquids and certain mixtures above the normal boiling point, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21 (1976) 414-417.
- [38] B. Kalinowska, J. Jedlinska, W. Woycicki, J. Stecki, Heat capacities of liquids at temperatures between 90 and 300 K and at atmospheric pressure I. Method and apparatus, and the heat capacities of n-heptane, n-hexane, and n-propanol, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12 (1980) 891-896.
- [39] M. Zábranský, V. Růžička Jr, Heat Capacity of Liquid n-Heptane Converted to the International Temperature Scale of 1990, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23 (1994) 55-61.
- [40] A. Gerasimov, *Caloric Properties Of Normal Alkanes and Multi-Component Hydrocarbon Mixtures in a Liquid and Gas Phases, Including a Critical Region* (Ph. D. Thesis) ., Technical University, Kaliningrad State, Russia, (2000).

- [41] M. Kuznetsov, The Entropies of n-Heptane, n-Octane, n-Nonane, and n-Undecane over a Wide Range of the Liquid and Gaseous States, *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 82 (2008) 145-153.
- [42] R. Kling, E. Nicolini, J. Tissot, Application of ultrasonics in the study of the elastic properties of hydrocarbons over a wide field of temperature and pressure. Application des ultrasons a l'etude des proprietes elastiques d'hydrocarbures dans un domaine etendu de temperatre et de pression, *Rech. Aeronaut.*, 31 (1953) 31.
- [43] L. Artyukhovskaya, E. Shimanskaya, V. Shimanskii, The coexistence curve of heptane near the critical point, *Sov. Phys. JETP*, 36 (1973) 1140-1142.
- [44] K. Stephan, H. Hildwein, Recommended data of selected compounds and binary mixtures, *Scholium Intl*, 1987.
- [45] D.S. Kurumov, Thermal Properties of n-Alkanes and Fractions of Mangyshlak Oil in Liquid and Gaseous States in, Grozny Petroleum Institute, Russia, 1991.
- [46] H. Kahl, T. Wadewitz, J. Winkelmann, Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48 (2003) 580-586.
- [47] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled equations for the coexistence curve, the capillary constant and the surface tension of n-alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 198 (2002) 165-183.
- [48] B.A. Younglove, M.O. McLinden, An International Standard Equation of State for the Thermodynamic Properties of Refrigerant 123 (2,2-Dichloro-1,1,1-Trifluoroethane), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23 (1994) 731-779.
- [49] Z. Chen, P. Albright, J. Sengers, Crossover behavior from singular critical to regular classical thermodynamic behavior of fluids, (1990).

Chapitre V

Application à l'argon

PARTIE 1

***Equations d'état
et données expérimentales***

Partie 1: Equations d'état et données expérimentales**Introduction**

L'argon est l'élément chimique de numéro atomique 18, de symbole Ar. Il appartient au groupe des gaz nobles, depuis sa découverte en 1893, cette substance a été le sujet de nombreuses investigations expérimentales et théoriques. En raison de l'utilisation répandue de l'argon dans toutes les applications scientifiques et industrielles et l'intérêt particulier de ses propriétés thermodynamiques. Le comportement chimiquement inerte et le faible cout du marché résultant de sa grande présence de 0.934 % par volume d'air.

L'argon est prédestiné pour la génération des atmosphères protectrices dans des applications industrielles, par exemple, comme bouclier de gaz rare pour la soudure à l'arc électrique et le découpage ou comme couverture pour la production du titane et d'autres éléments réactifs.

D'un point de vue thermodynamique la grande importance de l'argon se situe dans sa simplicité moléculaire. La molécule est monoatomique, non polaire et complètement sphérique. Ce gaz est utilisé généralement comme fluide de référence pour établir et examiner des approches moléculaires pour la prévision des propriétés thermodynamique et pour le calibrage de nouveaux appareils pour des mesures thermodynamiques [1].

A l'échelle industrielle, il est employé entre les carreaux des fenêtres en verre thermiques de haute qualité dans différents types d'opérations de soudure des mélanges divers de gaz. En médecine, des lasers à argon sont utilisés en ophtalmologie dans les photothérapies rétinienne pour les diabétiques [2].

L'argon est également utilisé dans la conservation de la viande dans l'industrie agro-alimentaire et aussi en plongée sous-marine pour gonfler la combinaison étanche. Cette pratique est liée à ses propriétés d'isolant thermique non-réactif.

Les constantes physiques de l'argon sont résumées dans le tableau suivant (tableau V-1)

Tableau V -1: Constantes physiques de l'argon [1]

Constantes physiques de l'argon	Valeur
Masse molaire	39.9486 g/ mol
Température de fusion	83.78 K
Température d'ébullition	87.29 K
Température critique	150.687 K
Pression critique	4.863 MPa
Masse volumique critique	535.6 kg/m ³
Température au Point triple	83.805 8 K

V.1. Equations d'état de l'argon :

En 1972 Angus et al. [3] ont préparé les tables de l'union internationale de chimie appliquée (IUPAC) pour les propriétés thermodynamiques de l'argon et aucune équation d'état avait existé couvrant la région critique. A cet effet, les tables ont été donc construites en employant différentes équations avec un domaine de validité précis. Angus et al ont choisi les équations développées par Gosman et al. [4] en 1969 qui ont employé la structure mathématique à l'origine développée par Benedict, Web, et Rubin (*BWR*) et modifiée par Strobidge. Vassermann et Rabinovich [5] et Vasserman [6] ont aussi développé des équations choisies par Angus et al. [3]

L'équation développée par Bender [7] en 1970 était la première équation d'état pour l'argon qui pourrait être employée pour le calcul direct des données des équilibres de phase, mais sa validité est seulement pour des pressions allant jusqu'à 50 MPa.

Dans les années 1981 /1982 les équations d'état les plus récentes pour l'argon ont été développées par Stewart et ces collaborateurs [8]. Plus tard l'équation a été publiée par Jacobsen et al. [9] en 1986 et depuis la deuxième publication par les deux chercheurs Stewart et Jacobsen [10] en 1989, leurs équation a été largement admise comme référence internationale pour l'argon. En 1994, Tiesinga et al. [11] ont formulé une équation d'état pour la description des propriétés thermodynamiques de l'argon dans la région critique type crossover. L'équation est limitée au point critique et en raison de sa structure mathématique complexe elle n'a pu être très commode pour des applications pratiques.

En 1999, Tegeler et al. [1] ont présenté une équation d'état pour l'argon qui surmonte les inconvénients des corrélations existantes. L'équation décrit la surface thermodynamique de l'argon dans un large domaine de température et de masse volumique. Ce développement est devenu possible selon le développement d'un nouvel algorithme d'optimisation non linéaire.

En 2012, Rizi et Abbaci [2] ont formulé une équation d'état unifiée (modèle du crossover) qui décrit les propriétés thermodynamiques de l'argon dans la région classique et singulière, ainsi une comparaison avec l'équation développée par Stewart et Jacobsen a été faite.

V.2. Données expérimentales de l'argon

V.2.1 Paramètres critiques pour l'argon

La majorité des mesures des paramètres critiques de l'argon ont été effectuées seulement pour deux paramètres. Nous citons ceux d'Olszewski [12], Ramsay et Travers [13], Crommelin [14] qui ont donné résultats pour T_c et P_c et ceux de Voronel et al [15], Shavandrin et al. [16], leurs mesures été limités a T_c et ρ_c . Excepté les données de Michels et al. [17], de Levelt Sengers [18], et de Gilgen et al. [19] qui ont réussi a avoir les trois paramètres. Les résultats sont tabulés ci-dessous (tableau V-2)

Tableau V -2: Paramètres critiques de l'argon

T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (Kg / m ³)	Auteurs	Références
152.15	5.13	/	Olszewski	[12]
155.6	5.36	/	Ramsay et Travers	[13]
150.71	4.863	/	Crommelin	[14]
150.88	4.898	535.8	Michels et al.	[17]
150.77	4.877	535.76	Levelt Sengers	[18]
150.677	/	531.0	Voronel et al.	[15]
150.66	/	534.5	Shavandrin et al.	[16]
150.687	4.863	535.6	Gilgen et al.	[19]

V.2.2. Données expérimentales (P, ρ, T)

De nombreux travaux de recherches ont été réalisés pour déterminer les mesures de (P, ρ, T) de l'argon. Plusieurs chercheurs ont donné résultats parfois à des intervalles de températures supérieures au point critique ou bien inférieur ,et à des pressions élevées. Nous avons sélectionné quelques uns tabulés ci-dessous (tableau V-3). A titre d'exemple Ramsay et Travers [13] ont pu établir des mesures mais à des intervalles de température et de pression ne couvrant pas la région critique (284 K–546 K) et (3.1 MPa–9.5 MPa). Par la suite en 1910 Onnes et Crommlin [20] leurs mesures sont dans un intervalle de pression et de température couvrant la région critique , Walker [21], Michels et al. [22], Rogovaya et Kaganer [23], Crain et Sonntag [24] , ont édité plusieurs données à des hautes pressions.

En 1973 Gielen et al. [25] ont réussi à faire 53 mesures de masses volumiques à des températures de 149 K jusqu'à 153 K et de pression de 4.6 à 5.3MPa. En fin, Gilgen et al. [19] ont effectué des expériences avec des résultats satisfaisants de 638 données dans un domaine de température de 90 à 340 K et de pression de 0.21 à 12 MPa.

Tableau V -3: Données expérimentales (P, ρ, T) de l'argon

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Ramsay et Travers	[13]	35	284–546	3.1–9.5
Onnes et Crommlin.	[20]	125	124–293	1.4–6.3
Holborn et Schultze	[26]	41	273–473	1.8–10
Walker	[21]	283	91.9–221	1.7–53
Michels et al.	[17]	295	118–248	0.6–104
Rogovaya et Kaganer	[23]	74	90.1–248	2.5–20
Crain et Sonntag	[24]	78	143–273	0.2–52

Verbeke et al.	[27]	315	87.1–202	0.2–15
Gielen	[25]	53	149–153	4.6–5.3
Gilgen et al.	[19]	638	90-340	0.21-12

V.2.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Plusieurs expériences de mesures des chaleurs spécifiques isochoriques (C_v) ont été élaborées par plusieurs chercheurs ; en 1928 Eucken et Hauck [28] ont réussi à travailler sur un intervalle de température variant de 90.0 K–190 K mais le nombre de C_v mesuré a été limité à 11. Voronel et ses collaborateurs [29] ont effectué des mesures de 89 données dans un intervalle de température entre 133 K–153 K et de masse volumique de 530 Kg/m³–538 Kg/m³, deux années après Voronel et Chashkin [15] presque dans le même domaine de température étudié précédemment et de pression entre 504–666 Kg/m³ ont donné résultat à 153 mesures. En 1973 Voronel et ses collaborateurs [30] ont entrepris leurs travaux pour donner d'autres résultats de mesures de 191 données de C_v dans les mêmes conditions de températures mais à une seule valeur de masse volumique égale à 531 Kg/m³.

Anisimov et al [31] ont réalisé des expériences pour mesurer les C_v dans un intervalle de température de 151–263 K et de masse volumique de 496–532 Kg/m³, dans l'année qui a suivi une autre équipe d'Anisimov [32] a donné aussi des résultats satisfaisants, une autre équipe d'Anisimov [33] a obtenu de bons résultats dans un large domaine de température et de masse volumique. Le tableau (V-4) récapitule l'ensemble de données disponibles des C_v de l'argon.

Tableau V -4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de l'argon

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de masse volumique (Kg/m ³)
Eucken et Hauck	[28]	11	90.0–190	976–1389
Voronel et al.	[29]	89	133–153	530–538
Voronel et Chashkin	[15]	153	139–154	504–666
Voronel et al.	[30]	191	136–152	531
Anisimov et al.	[31]	108	151–263	496–532
Anisimov et al.	[32]	152	84.1–263	295–693
Anisimov et al.	[33]	507	130–267	310–1022

V.2.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Peu de recherches ont été effectuées pour mesurer la chaleur spécifique isobarique. Nous avons donc sélectionné quelques travaux qui ont réussi à faire ce type d'expérience; en 1956 Walker [21] a obtenu un bon résultat de 204 mesures de C_p dans un domaine de température et de pression couvrant la région critique, puis de même ceux de Kim [34].

A des hautes pressions, Roder et al [35] ont donné résultats de mesure de C_p dans un intervalles de température allant de 113 à 324 K et de pression de 0.6–68 MPa; en fin, en 1991 Perkins et al [36] ont réussi à mesurer 84 données de C_p , dans un intervalle de température de 103–324 K et de pression de 0.3–11 MPa. Les informations sur l'ensemble de données éditées pour la capacité de chaleur spécifique isobarique de l'argon sont résumées dans le tableau (V-5).

Tableau V -5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'argon

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Walker	[21]	204	92.6–176	1.0–9.1
Kim	[34]	209	116–378	2.0–14
Roder et al.	[35]	232	113–324	0.6–68
Perkins et al.	[36]	84	103–324	0.3–11

V.2.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Plusieurs expériences de mesure de la vitesse du son C_s ont été réalisées ; mais la majorité n'est pas effectuée dans le bon intervalle désiré de température et de pression, c'est-à-dire ne couvrant pas la région critique. Nous avons sélectionné quelques auteurs qui ont travaillé sur cet axe de recherche. Les données de Bowman et al. [37] sont dans le domaine de température inférieure à T_c . En 1969, Thoen et al. [38] ont donné résultats à des températures allant jusqu'à T_c et à des hautes pressions, puis en 1971 le même groupe a réussi de fournir des résultats satisfaisants de 187 données de C_s , entre des températures variant de 121–169 K et de pression de 0.3–6.9 MPa.

Les données de Streett et Costantino [39] sont mesurées à hautes pressions, cependant, Boyes [40], a obtenu un nombre élevé de résultats (152), mais à des températures supérieures à T_c . Les mesures d'Estrada-Alexander et Trusler [41] semblent satisfaisantes dans un large domaine de température et de pression, les données expérimentales de la vitesse du son sont mentionnées dans le tableau (V-6).

Tableau V -6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s de l'argon

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales	Intervalle de température (K)	Intervalle de pression (MPa)
Bowman et al.	[37]	47	86.2–147	0.4–6.6
Thoen et al.	[38]	171	100–150	0.8–52
Thoen et al.	[42]	187	121–169	0.3–6.9
Streett et Costantino	[39]	234	90.1–160	0.1–345
Boyes	[40]	152	252–350	0.05–10
Estrada - Alexanders et Trusler	[41]	236	110–450	0.01–19

V.2.6. Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) de l'argon :

Les données pour la masse volumique liquide sont riches dans la littérature à différents intervalles de température pour l'Argon, seulement 7 ensembles de données de masse volumique vapeur sont disponibles et qui coïncident avec des températures identiques à ceux des liquides.

En 1912 Mathias et al. [43] ont réalisé des mesures de 8 données d'un intervalle de température de 90 K jusqu'à 148 K, Michels et al en 1958 [17] ont eu le même nombre de mesures de Mathias de 90 K à 148 K.

Anisimov et al. [33] ont effectué un même nombre de résultat pour les deux paramètres et au même intervalle de température. Shavandrin et al. [16] ont mesuré 20 données de (ρ_l) et 32 de (ρ_v) entre 101 K-150.6 K, Voronel et al. [30] ont travaillé dans un intervalle de température limité (très proche du point critique) de 148 K-150.7 K mais le nombre de données été très abondant dans cet intervalle.

Les valeurs expérimentales les plus précises sont éditées par Gilgen et al. [19] en 1994, néanmoins ces données ont été assignées pour des températures de 84 K jusqu'à 150.7 K.

Les données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur (ρ_v) de l'Argon sont représentées dans le tableau (V-7):

Tableau V -7: Données expérimentales de la masse volumique liquide (ρ_l) et vapeur(ρ_v) de l'argon

Auteurs	Références	Nombres de données expérimentales(ρ_l)	Intervalle de température (K)	Nombres de données expérimentales(ρ_v)	Intervalle de température (K)
Mathias et al.	[43]	8	90-148	8	90-148
Michels et al.	[17]	12	117-150.7	11	120-150.7
Voronel et al.	[30]	66	148-150.7	49	148-150.7
Shavandrin et al.	[16]	20	101-150.6	32	102-150.6
Anisimov et al.	[33]	25	134.150.7	26	148-150.7
Gilgen et al.	[19]	27	84-150.7	27	84-150.7

PARTIE 2

Résultats et discussion

Partie 2: Résultats et discussion

V.1. Application à l'argon

Dans un travail de recherche récent de A. Rizi et A. Abbaci, et al. [2] une équation d'état globale a été formulée, elle décrit les propriétés thermodynamiques de l'argon dans la région critique classique. Les constantes dépendantes du système ont été déterminées d'un ajustement aux données (P, ρ, T) rapporté par Gilgen et al. [19] à des températures de $144\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$ et un intervalle de masses volumiques définie par : $210\text{Kg}/\text{m}^3 \leq \rho \leq 690\text{Kg}/\text{m}^3$, l'intervalle de l'inverse de la susceptibilité est de $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.15$. Les paramètres critiques adoptés pour ce travail sont ceux mesurés par Gilgen [19], $T_c=150.687\text{ K}$, $P_c= 4.863\text{ MPa}$, $\rho_c = 535.60\text{ Kg}/\text{m}^3$ avec des incertitudes attribuées aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température [19]: $\sigma_P = 30\text{Pa}$, $\sigma_\rho = 0.0015\%$, $\sigma_T = 0.003\text{ K}$.

Les valeurs des paramètres dépendants du système adopté pour l'argon sont présentées dans le tableau (V.8). Les déviations de pressions définies par une différence de pourcentage entre les valeurs expérimentales des pressions et celles calculées à partir du modèle avec une valeur moyenne (AAD) $\Delta P = 0.014\%$. L'équation reproduit les données dans les précisions expérimentales estimées.

Suite à la comparaison des chaleurs spécifiques expérimentales C_v et les chaleurs spécifiques calculées par le modèle du crossover, il a été conclu que la température critique T_c associée aux mesures expérimentales C_v de Voronel et Chashkin et Voronel et al. [15, 29] ne coïncident pas avec T_c associées aux mesures expérimentales (P, ρ, T) [19]. Un tel comportement non physique est habituellement un signe de l'existence d'un écart entre la température critique adoptée dans l'ajustement de l'équation d'état et la température critique attribuée aux données expérimentales C_v . Il semble que ce comportement disparaît lorsque les températures expérimentales citées par Voronel et Chashkin et Voronel et al. [15, 29] sont décalées de +0,2 K. Ainsi corrigée, les résultats sont comparés aux valeurs calculées à partir du modèle du crossover. L'équation reproduit les données C_v de Voronel et Chashkin [15] et Voronel et al. [29] dans la précision expérimentale. Ces résultats sont confirmés aussi par les données de la vitesse du son en utilisant les données de Thoen et al. [42].

Tableau V -8: Paramètres dépendants du système lié à l'argon

Paramètres critiques	$T_c = 150.687\text{K}$ $\rho_c = 535.60 \text{ Kg/m}^3$ $P_c = 4.863\text{MPa}$
Paramètres d'échelles	$c = -0.00357$ $c_t = 1.336$ $c_\rho = 2.576$
Paramètres du crossover	$\bar{u} = 0.343$ $\Lambda = 1.059$
Paramètres classiques	$a_{05} = -0.0036$ $a_{06} = 0.766$ $a_{14} = 0.469$ $a_{22} = 0.633$
Paramètres de pression analytiques	$\tilde{A}_0 = -1$ $\tilde{A}_1 = -4.89$ $\tilde{A}_2 = 3.52$ $\tilde{A}_3 = 0.935$ $\tilde{A}_4 = -1.63$ $d_1 = -0.409$
Paramètres calorifiques	$\tilde{\mu}_2 = -7.474$ $\tilde{\mu}_3 = -3.465$ $\tilde{\mu}_4 = 1.496$

Dans ce présent travail de recherche, la coexistence liquide- vapeur de l'argon est étudiée en utilisant l'équation d'état formulée par Rizi et al. [2]. Plus précisément, un potentiel thermodynamique croisé est utilisé pour décrire la singularité du diamètre rectiligne très proche du point critique.

L'objectif du travail de recherche étudie une comparaison du formalisme du crossover avec le diamètre de la courbe de coexistence liquide - vapeur de l'argon et décrit le comportement de phases de ce dernier basé sur une équation d'état publiée précédemment pour l'argon [2].

V.2. Etude de la coexistence liquide-vapeur de l'argon

IV.2.1. Comparaison du diamètre de coexistence des masses volumiques liquides et vapeurs de l'argon

La comparaison effectuée dans ce travail pour l'argon n'est pas basée sur un ajustement de données expérimentales analysées en phases d'équilibre de l'argon, c'est simplement une application précédemment publiée par Rizzi et Abbaci [2] et aux masses volumiques liquide - vapeur de l'argon. Avec la fixation des paramètres dépendants du système présentés dans le tableau (V-1) ; une comparaison de l'équation du modèle du crossover avec les données expérimentales liquide-vapeur pour l'argon, comme rapportées par Gilgen et al. [19] ainsi que Voronel et al. [15] sont utilisées pour ces calculs.

La figure (V-1) montre l'enveloppe de la courbe de coexistence liquide- vapeur calculée par le modèle du crossover et comparé avec les données de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15] en fonction de la température réduite. Tandis que la figure (V-2), montre les différences entre les masses volumiques liquides et vapeurs au voisinage de la région critique à une échelle réduite. La figure (V-3), montre la courbe du diamètre rectiligne de l'argon en fonction de la température réduite. Par ailleurs, la figure (V- 3), est à une échelle qui ne nous permet pas de faire des conclusions près du point critique, il a été difficile d'observer l'allure de la courbe du diamètre rectiligne. Ainsi, il a été nécessaire de zoomer la zone désirée sur la figure (V-3-1). En fin les déviations du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle et celles de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15] sont rapportées sur la figure (V-4).

Étant donné que l'amplitude du hook du diamètre de la courbe de coexistence est étroitement liée à l'amplitude de la chaleur spécifique A^- . Il est donc impossible de présenter une affirmation sur la grandeur de ce hook tant que le rapport d'amplitude A^+ / A^- n'est pas connu correctement [2].

L'ensemble de données de Gilgen et al. [19] ainsi que ceux de Voronel et al. [15] et les courbes de coexistence sont généralement mesurées d'une incertitude de quelques dixième de pour cent. Il est donc plus approprié et même plus instructif de montrer les parcelles d'écart

(déviations). Nous montrons dans la figure (V-4), les déviations de Gilgen et al. [19] ainsi que celles de Voronel et al. [15] à partir des valeurs calculées du modèle du crossover.

Il est évident que les travaux de Rizzi et Abbaci (EOS), reproduisent bien les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et celles de Voronel et al. [15].

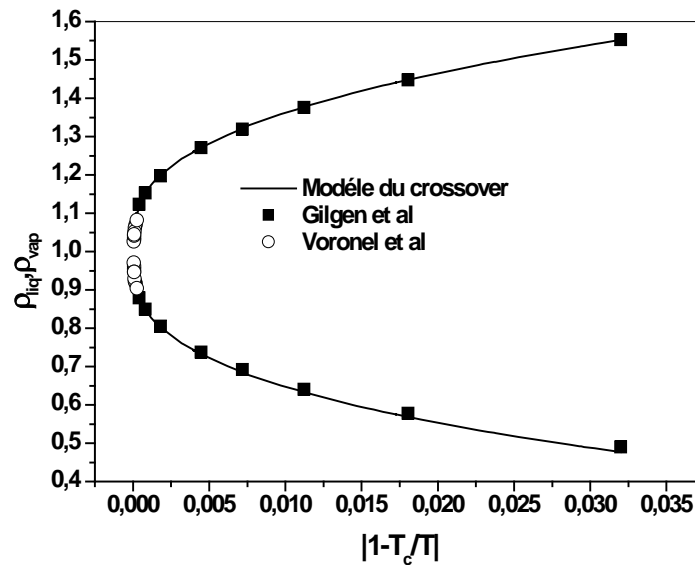


Figure V-1: Masses volumiques liquides-vapeurs de l'argon en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

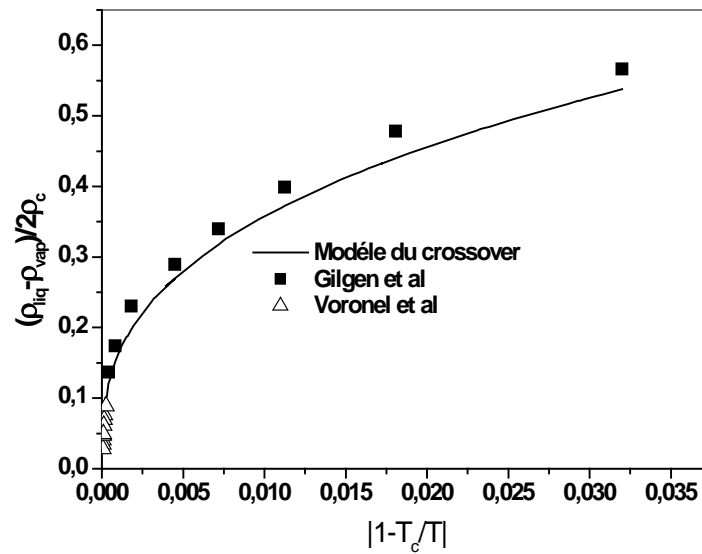


Figure V-2 : Différence des masses volumiques liquides-vapeurs de l'argon en fonction des températures réduites. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

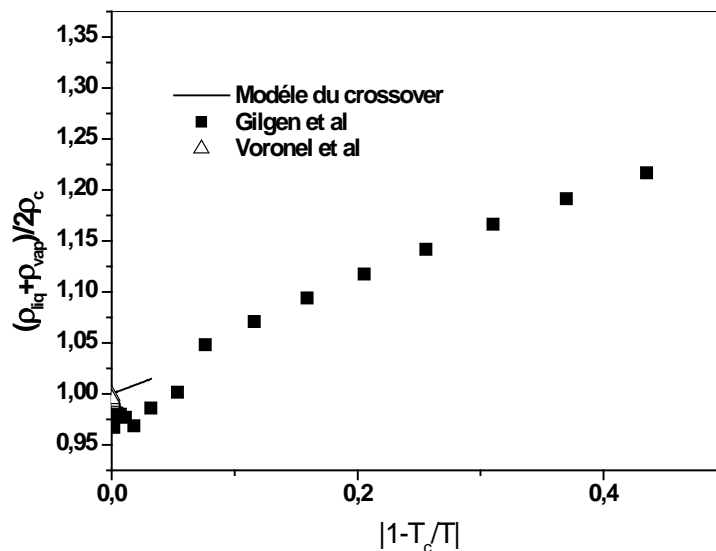


Figure V-3 : Diamètre rectiligne de l'argon en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

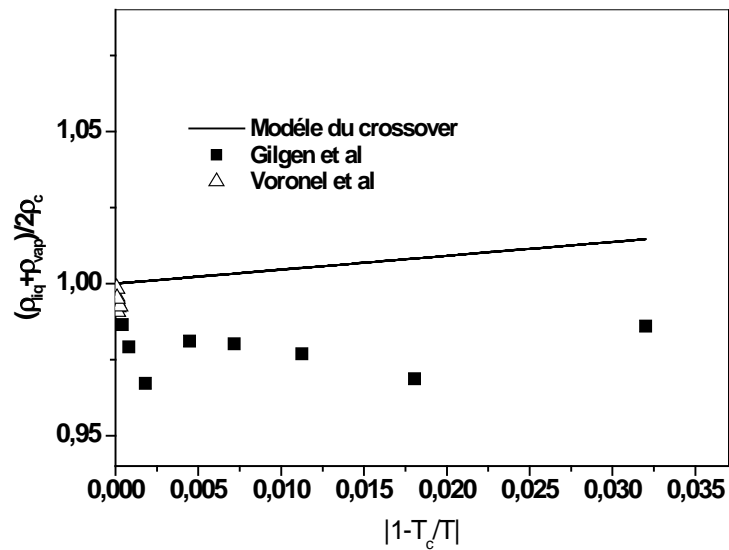


Figure V-3-1 : Un zoom sur le diamètre rectiligne de l'argon en fonction de la température réduite. Les symboles représentent les données expérimentales de Gilgen et al. [19] et de Voronel et al. [15]. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

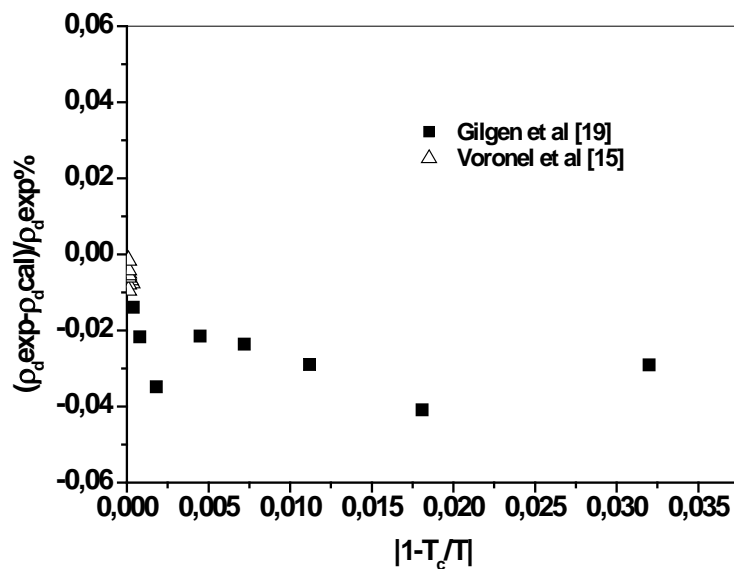


Figure V-4 : Pourcentage de déviation du diamètre rectiligne entre les valeurs calculées par le modèle du crossover et les valeurs expérimentales. Les carrés représentent les valeurs de Gilgen et al. [19] et les triangles représentent ceux de Voronel et al. [15].

V.3.Conclusion

Dans les travaux de recherche de Rizi et Abbaci [2], ou ils ont réussi à établir une équation d'état globale capable d'interpréter le comportement des propriétés thermodynamiques de l'argon. Dans ce travail, nous avons étudié la coexistence liquide-vapeur de l'argon en se basant sur les résultats des paramètres dépendant du système publiés par Rizi et Abbaci [2]. Comme montré dans le tableau (V-1). Bien que la discussion ait porté sur l'application du modèle du crossover au diamètre de la courbe de coexistence liquide - vapeur, ce travail peut également être étendu à d'autres propriétés thermodynamiques.

La comparaison du diamètre rectiligne nous a permis de déduire que le hook qui se caractérise par le terme $|\Delta T|^{(1-\alpha)}$, où l'indice $(1-\alpha)$ est proche de l'unité ($\alpha = 0.11$) dans le diamètre rectiligne de l'argon est si petit qu'il ne peut être remarqué. L'équation d'état de Rizi et Abbaci [2] suggère une valeur du rapport d'amplitude de chaleur-spécifique A^+ / A^- soit environ 5 % inférieur à la valeur théorique (voir résultats au chapitre III).

Bibliographie

- [1] C. Tegeler, R. Span, W. Wagner, A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28 (1999) 779-850.
- [2] A. Rizzi, A. Abbaci, A thermodynamic equation of state for the critical region of argon, *Journal of Molecular Liquids*, 171 (2012) 64-70.
- [3] S. Angus, B. Armstrong, K. de Reuck, W. Featherstone, M. Gibson, Ethylene. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State-2*, in, Butterworths, London, 1972.
- [4] A. Gosman, R.D. McCarty, J.G. Hust, Thermodynamic properties of argon from the triple point to 300 K at pressures to 1000 atmospheres, in, *National Standard Reference Data System*, 1969.
- [5] A.A. Vasserman, V.A. Rabinovich, Thermophysical properties of liquid air and its components, *Israel Program for Scientific Translations*, 1970.
- [6] A.A. Vasserman, Y.Z. Kazavchinskii, V.A. Rabinovich, Thermophysical Properties of Air and Air Components (*Teplofizicheskie Svoistva Vozdukha i ego Komponentov*), *National Standard Reference Data System*, 1971.
- [7] E. Bender, Equations of state exactly representing the phase behavior of pure substances, in: *Proceedings of the Fifth Symposium on Thermophys. Prop.*, ASME, New York, 1970, 227-235.
- [8] D. Stewart, B. Sage, W. Lacey, Volumetric behavior of n-hexane in liquid phase, *Industrial & Engineering Chemistry*, 46 (1954) 2529-2531.
- [9] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, M. Jahangiri, Thermodynamic Properties of Nitrogen from the Freezing Line to 2000 K at Pressures to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15 (1986) 735-909.
- [10] R.B. Stewart, R.T. Jacobsen, Thermodynamic properties of argon from the triple point to 1200 K with pressures to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18 (1989) 639-798.
- [11] B. Tiesinga, E. Sakonidou, H. Van den Berg, J. Luettmmer-Strathmann, J. Sengers, The thermal conductivity of argon in the critical region, *The Journal of Chemical Physics*, 101 (1994) 6944-6963.
- [12] K. Olszewski, W. Ramsay, S. Young, The liquefaction and solidification of argon, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*, 186 (1895) 253-259.
- [13] W. Ramsay, M.W. Travers, Argon and its Companions, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 197 (1901) 47-89.

- [14] C. Crommelin, Isotherms of Monatomic Substances and Their Binary Mixtures—IV. Remarks on the Preparation of Argon—V. Vapour Pressures Above— 140° C, Critical Temperature and Critical Pressure of Argon, CPL, 115 (1910).
- [15] A. Voronel, Y.R. Chashkin, Specific Heat C_v of Argon as a Function of Density Near the Critical Point, Soviet Physics JETP, 24 (1967) 263-267.
- [16] A. Shavandrin, N. Potapova, R. Chashkin Yu, Study of the liquid—gas coexistence curve of argon in the wide range of temperature by quasi-static thermogram method, Thermophysical Properties of Substances and Materials. Moscow: GSSSD, 9 (1976) 141-146.
- [17] A. Michels, J. Levelt, W. De Graaff, Compressibility isotherms of argon at temperatures between— 25° C and— 155° C, and at densities up to 640 amagat (pressures up to 1050 atmospheres), Physica, 24 (1958) 659-671.
- [18] J. Levelt, Scaling predictions for thermodynamic anomalies near the gas-liquid critical point, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 9 (1970) 470-480.
- [19] R. Gilgen, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa, The Journal of Chemical Thermodynamics, 26 (1994) 383-398.
- [20] H. Kamerlingh Onnes, C. Crommelin, Isotherms of Monatomic Gases and Their Binary Mixtures. VII. Isotherms of Argon Between 20 C and-150 C, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 13 (1910) 614-625.
- [21] P.A. Walker, The equation of state and the specific heat of liquid argon (Ph. D. Thesis), (1956).
- [22] A. Michels, H. Wijker, H. Wijker, Isotherms of argon between 0° C and 150° C and pressures up to 2900 atmospheres, Physica, 15 (1949) 627-633.
- [23] I. Rogovaya, M. Kaganer, The Compressibility of Argon at Low Temperatures up to 200 Atmospheres, Russ. J. Phys. Chem, 35 (1961) 1049-1050.
- [24] R. Crain Jr, R. Sonntag, The PVT behavior of nitrogen, argon, and their mixtures, Advances in Cryogenic Engineering, Springer, 11 (1966) 379-391.
- [25] H. Gielen, V. Jansoone, O. Verbeke, Application of an empirical equation of state to the critical region of methane and argon, The Journal of Chemical Physics, 59 (1973) 5763-5769.
- [26] L. Holborn, H. Schultze, Über die Druckwage und die Isothermen von Luft, Argon und Helium zwischen 0 und 200°, Annalen der Physik, 352 (1915) 1089-1111.

- [27] O.B. Verbeke, V. Jansoone, R. Gielen, J. De Boelpaep, Equation of state of fluid argon and calculation of the scaling exponents, *The Journal of Physical Chemistry*, 73 (1969) 4076-4085.
- [28] A. Eucken, F. Hauck, Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 134 (1928) 161-177.
- [29] A. Voronel, V. Snigirev, Y.R. Chashkin, Behavior of the Specific Heat c_v of Pure Substances near the Critical Point, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 21 (1965) 653.
- [30] V. AV, V. Gorbunova, V. SMffiNOV, N. Shmakov, V. Shchekochikhina, Thermodynamic quantities for pure liquids and the applicability of the asymptotic laws near the critical point, *Soviet Physics JETP*, 36 (1973) 505-513.
- [31] M. Anisimov, A. Berestov, L. Veksler, B. Koval'Chuk, V. Smirnov, Scaling theory and the equation of state of argon in a wide region around the critical point, *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 66 (1974) 742-757.
- [32] M. Anisimov, B. Koval'Chuk, B. Rabinovich, V. Smirnov, Experimental investigation of the isochoric heat capacity of argon over a wide range of parameters of state, including the critical points, *Thermophysical Properties of Matter and Substances*, 8 (1975).
- [33] M. Anisimov, B. Koval'chuk, V. Rabinovich, V. Smirnov, Experimental results on the heat capacity of argon in the single-phase and two-phase regions, *Thermophysical Properties of Materials [in Russian]*, Standartov, (1978) 86-106.
- [34] K.Y. Kim, Calorimetric studies on argon and hexafluoro ethane and a generalized correlation of maxima in isobaric heat capacity, (1974).
- [35] H. Roder, R. Perkins, C.N. De Castro, The thermal conductivity and heat capacity of gaseous argon, *International Journal of Thermophysics*, 10 (1989) 1141-1164.
- [36] R.A. Perkins, D.G. Friend, H. Roder, C.N. de Castro, Thermal conductivity surface of argon: a fresh analysis, *International Journal of Thermophysics*, 12 (1991) 965-984.
- [37] D. Bowman, C. Lim, R. Aziz, Velocity of sound in liquid argon at high pressures and temperatures, *Canadian Journal of Chemistry*, 46 (1968) 1175-1180.
- [38] J. Thoen, E. Vangeel, W. Van Dael, Sound velocity measurements in liquid argon as a function of pressure and temperature, *Physica*, 45 (1969) 339-356.
- [39] W. Streett, M. Constantino, Measurements of the velocity of sound in liquid argon from 90 to 160 K and pressures to 3400 atm, *Physica*, 75 (1974) 283-296.

[40] S.J. Boyes, The speed of sound in gases with application to equations of state and sonic nozzles (Ph. D. Thesis), University of London, (1992).

[41] A. Estrada-Alexanders, J. Trusler, The speed of sound in gaseous argon at temperatures between 110 K and 450 K and at pressures up to 19 MPa, The Journal of Chemical Thermodynamics, 27 (1995) 1075-1089.

[42] J. Thoen, E. Vangeel, W. Van Dael, Experimental investigation of the sound velocity in the critical region of argon, Physica, 52 (1971) 205-224.

[43] E. Mathias, On the rectilinear diameter for argon, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences, 15 (1912) 667-673.

***Conclusion
générale***

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons développé une équation d'état unifiée pour quelques fluides, cas du propane, n-heptane et l'argon. L'équation proposée est suffisamment précise pour calculer les propriétés thermodynamiques et le comportement de phase de ces fluides purs qui sont d'une grande importance technologique et industrielle.

Le modèle utilisé est basé sur la théorie de groupe de renormalisation des phénomènes critiques (développement de Landau à six termes de l'énergie libre de Helmholtz renormalisée) pour inclure les effets coopératifs liés aux fluctuations critiques. On est donc ramené à la détermination d'une équation capable de prédire le comportement thermodynamique des fluides dans la région critique ainsi que dans la région classique.

C'est à partir de l'ajustement de l'équation d'état des données expérimentales, nous avons déterminé les paramètres dépendants du système de chaque substance (voir liste des tableaux). Par ailleurs, le choix des données expérimentales étudiées est spécifique pour chaque substance. Ces mesures, même avec une grande abondance, doivent couvrir un intervalle de températures, de pressions et de masses volumiques le plus large possible autour du point critique (P_c, ρ_c, T_c) .

Pour la formulation des équations d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) obtenues pour chaque substance en les comparant avec les valeurs calculées par le modèle du crossover pour fixer les paramètres dépendant du système. Tandis que pour obtenir les équations d'état fondamentales, nous avons ajusté les paramètres fixés par l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique isochorique C_v , en fixant les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$. Les données de la chaleur spécifique isobarique C_p du propane et du n-heptane existent mais ne couvrent pas notre domaine d'intérêt.

L'étude de la coexistence liquide- vapeur de chaque substance, est déterminée à partir d'une équation d'état globale à proximité du point critique, la singularité du diamètre rectiligne très proche du point critique est reproduite à l'aide de ce modèle et des lois d'échelles.

- ❖ Les résultats obtenus sont représentés sous forme de graphiques et tableaux.

- ❖ Le modèle du crossover, correspond à une concordance satisfaisante avec les résultats expérimentaux pour les différentes substances.
- ❖ Pour les incertitudes des données expérimentales: σ_T , σ_ρ et σ_P liées respectivement à la température, à la masse volumique et à la pression ne sont pas toujours quottées dans la littérature.
- ❖ Les valeurs des amplitudes et leurs rapports calculés pour chaque substance dans ce travail sont en accord avec celles trouvées dans la littérature.
- ❖ Pour le propane, nous avons utilisé les paramètres critiques de Thomas et Harrison [1] et de Kratzke [2]. $T_c = 369.825 \text{ K}$, $\rho_c = 218.5 \text{ Kg/m}^3$, $P_c = 4.245 \text{ MPa}$

Pour formuler l'équation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P , ρ , T) de McLinden [3] avec une moyenne de déviation (AAD) de $\Delta P = 0.025 \%$ et une déviation maximale de 0.119% .

La comparaison avec les données expérimentales (P , ρ , T) rapportées par Claus et al [4] nous a permis d'obtenir une moyenne de déviation $\Delta P = 0.014 \%$ et une maximale de 0.0526% . Les déviations sont étalées dans le même intervalle de température de l'équation obtenue par McLinden [3].

L'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v d'Abdulagatov [5, 6] à différentes masses volumiques, nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifique $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ afin d'obtenir une équation fondamentale relative au propane. Nous avons constaté un décalage dans les C_v par rapport à la température critique comme premier résultat. Ce comportement anormal est un signe de l'existence d'une anomalie entre les paramètres critiques (T_c , P_c , ρ_c) attribués aux données de C_v et aux paramètres critiques adoptés dans l'équation d'état. Il s'avère que ce comportement physique disparaît quand les températures expérimentales citées par Abdulagatov et al. [5, 6] sont corrigées d'une valeur de 0.0135 K .

Pour étudier la coexistence liquide-vapeur du propane nous avons jugé utile de comparer les données expérimentales de Thomas et Harrison [1] et celles de Holcomb [7] avec le modèle du crossover.

La comparaison effectuée dans ce travail n'est basée sur aucun ajustement aux données expérimentales en question (pour toutes les substances étudiées) avec les paramètres dépendants du système fixe (voir liste des tableaux).

- ❖ Pour le n-heptane, nous avons utilisé les paramètres critiques fixés par plusieurs chercheurs [8-11] avec des valeurs identiques. $T_c = 540.13 \text{ K}$, $\rho_c = 232 \text{ Kg/m}^3$, $P_c = 2.736 \text{ MPa}$

:

Nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Kurumov [12] pour l'obtention d'une équation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.219 \%$ et une déviation maximale de 1.553 %.

Nous avons établi une équation fondamentale par l'ajustement des mesures expérimentales de la chaleur spécifique C_v d'Amirkhanov et al. [13] le long de différents isochores. Cet ajustement nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifiques de la partie analytique de l'équation. Il a été constaté un décalage entre les valeurs expérimentales et calculées voir figure IV-3(a-f), du point de vue physique les résultats d'Amirkhanov [13] donnent une courbe de bonne allure. Cependant, sur ce décalage plusieurs suppositions peuvent être faite (fiabilité des mesures, erreurs calorimétriques...), et par manque de données aux voisinage de la région critique nous avons attribué des valeurs aux C_v pour la prédictions de ces derniers par notre modèle, tandis que pour les figures IV-3 (g-j) l'équation de crossover reproduit bien les données de C_v d'Amirkhanov et al. [13].

La coexistence liquide-vapeur du n-heptane a été étudiée. A cet effet nous avons utilisé les données expérimentales d'Artyukhovskaya et al. [14] et celles d'Abdulagatov [15].

- ❖ Concernant l'argon une équation d'état globale a été formulée par Rizi et Abbaci [16], qui décrit les propriétés thermodynamiques de l'argon dans la région critique classique, donc nous avons entrepris leurs travaux pour étudier le diamètre de la courbe de coexistence liquide – vapeur.

Les paramètres critiques utilisés sont ceux mesurés et fixés par Gilgen et al. [17] sont :

$$T_c = 150.687 \text{ K} , \rho_c = 535.60 \text{ Kg/m}^3 , P_c = 4.863 \text{ MPa}$$

Les constantes dépendantes du système ont été déterminées d'un ajustement aux données (P, ρ, T) rapporté par Gilgen et al. [17] avec une moyenne de déviation de $\Delta P = 0.014 \%$.

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2$ et $\tilde{\mu}_3$ ont été déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant C_v de Voronel et Chashkin et Voronel et al. [18, 19]. Ces résultats sont confirmés aussi par les données de la vitesse du son en utilisant les données de Thoen et al. [20].

Une comparaison de l'équation du modèle du crossover avec les données expérimentales de masses volumiques liquide-vapeur pour l'argon rapporté par Gilgen et al. [17] ainsi que celles de Voronel et al. [19] a été faite.

En perspective nous envisageons:

- Application du modèle de calcul sur les données expérimentales de la vitesse du son C_s et les chaleurs spécifiques à pression constantes C_p pour chaque fluide afin d'améliorer les résultats que nous avons obtenus.
- Nous recommandons d'avantage des mesures de données C_p et C_s pour le propane et le n-heptane qui devraient être faites dans la région critique.
- Amélioration des paramètres d'ajustement pour obtenir des valeurs des déviations minimales entre les valeurs calculées par notre modèle et celles mesurées.
- Application du modèle du crossover aux mélanges binaires.

Bibliographie

- [1] R.H. Thomas, R.H. Harrison, Pressure-volume-temperature relations of propane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27 (1982) 1-11.
- [2] H. Kratzke, S. Müller, Thermodynamic quantities for propane 3. The thermodynamic behaviour of saturated and compressed liquid propane, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 16 (1984) 1157-1174.
- [3] M.O. McLinden, Thermodynamic Properties of Propane. I. P - ρ - T Behavior from (265 to 500) K with Pressures to 36 MPa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3181-3191.
- [4] P. Claus, G. Schilling, R. Kleinrahm, W. Wagner, The results of this report are given in the appendix of this paper., Internal Report. Ruhr-Universität Bochum, (2002).
- [5] I. Abdulagatov, L. Levina, Z. Zakaryaev, O. Mamchenkova, Thermodynamic properties of propane in the critical region, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 27 (1995) 1385-1406.
- [6] I. Abdulagatov, S. Kiselev, L. Levina, Z. Zakaryaev, O. Mamchenkova, Experimental and theoretical studies of the crossover behavior of the specific heat $C_{v,x}$ of ethane, propane, and their mixture at critical isochores, *International Journal of Thermophysics*, 17 (1996) 423-440.
- [7] C. Holcomb, J. Magee, W. Haynes, Density measurements on natural gas liquids, *Gas Processors Association Research Report*, (1995) 72.
- [8] M. Gomez-Nieto, G. Thodos, A new vapor pressure equation and its application to normal alkanes, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 16 (1977) 254-259.
- [9] J. McMicking, W. Kay, Vapor pressures and saturated liquid and vapor densities of the isomeric heptanes and isomeric octanes, *Proc. Am. Petrol. Inst., Sec, 3* (1965) 75-90.
- [10] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST reference fluid thermodynamic and transport properties–REFPROP, version 9.1, 2002.
- [11] M. Jaeschke, P. Schley, Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications, *International Journal of Thermophysics*, 16 (1995) 1381-1392.
- [12] D. Kurumov, Equation of state of normal heptane in critical region, *High temperature*, 28 (1990) 839-843.
- [13] K.I. Amirkhanov, B. Alibekov, D. Vikhrov, V. Mirskaya, Isochoric Heat Capacity and Other Caloric Properties of n-Alkanes, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, (1981).
- [14] L. Artyukhovskaya, E. Shimanskaya, V. Shimanskii, The coexistence curve of heptane near the critical point, *Sov. Phys. JETP*, 36 (1973) 1140-1142.

- [15] I.M. Abdulagatov, V.A. Rabinovich, V.I. Dvoryanchikov, Thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures, Begell House, 1999.
- [16] A. Rizi, A. Abbaci, A thermodynamic equation of state for the critical region of argon, *Journal of Molecular Liquids*, 171 (2012) 64-70.
- [17] R. Gilgen, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 26 (1994) 383-398.
- [18] A. Voronel, V. Snigirev, Y.R. Chashkin, Behavior of the Specific Heat c_v of Pure Substances near the Critical Point, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 21 (1965) 653.
- [19] A. Voronel, Y.R. Chashkin, Specific Heat C_v of Argon as a Function of Density Near the Critical Point, *Soviet Physics JETP*, 24 (1967) 263-267.
- [20] J. Thoen, E. Vangeel, W. Van Dael, Experimental investigation of the sound velocity in the critical region of argon, *Physica*, 52 (1971) 205-224.

Annexe

Annexe 1

A. Relations Thermodynamiques

A.1. Quantités Thermodynamiques Réduites

$$\tilde{T} = -\frac{T_c}{T}, \quad \tilde{\mu} = \frac{\mu\rho_c T_c}{TP_c}, \quad \tilde{P} = \frac{PT_c}{TP_c}, \quad (\text{A.1})$$

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad \tilde{A} = \frac{AT_c}{VTP_c}, \quad \tilde{U} = \frac{U}{VP_c}, \quad (\text{A.2})$$

$$\tilde{S} = \frac{ST_c}{VP_c}, \quad \tilde{H} = \frac{HT_c}{VTP_c}, \quad \tilde{\chi} = \left[\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{\mu}} \right]_T, \quad (\text{A.3})$$

$$\tilde{C}_v = \frac{C_v T_c}{VP_c}, \quad \tilde{C}_p = \frac{C_p T_c}{VP_c}, \quad \tilde{W} = W \left[\frac{\rho_c T_c}{P_c T} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.4})$$

où T est la température, ρ est la masse volumique, P est la pression, μ est le potentiel chimique, A est l'énergie libre de Helmholtz, U est l'énergie interne, S est l'entropie, C_v la capacité de la chaleur spécifique isochorique, C_p est la capacité de la chaleur spécifique isobarique et W est la vitesse du son.

A.2. Relations différentielles

Les relations différentielles sont

$$d\tilde{A} = -Ud\tilde{T} + \tilde{\mu}d\tilde{\rho}, \quad (\text{A.5})$$

$$d\tilde{P} = Ud\tilde{T} + \tilde{\rho}d\tilde{\mu}, \quad (\text{A.6})$$

$$d\tilde{S} = -\tilde{T}d\tilde{U} - \tilde{\mu}d\tilde{\rho}, \quad (\text{A.7})$$

$$d\tilde{H} = -\tilde{T}d\tilde{U} + \tilde{\rho}d\tilde{\mu}, \quad (\text{A.8})$$

avec

$$\tilde{P} = \tilde{\mu}\tilde{\rho} - \tilde{A}, \quad (\text{A.9})$$

$$\tilde{S} = -\tilde{T}\tilde{U} - \tilde{A}, \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{H} = \tilde{P} - \tilde{T}\tilde{U}, \quad (\text{A.11})$$

A.3. Equations d'état

Les équations d'état sont

$$\Delta\tilde{T} = \tilde{T} + 1, \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta\tilde{\rho} = \tilde{\rho} - 1, \quad (\text{A.13})$$

$$\tilde{A} = \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) + \tilde{A}_0(\tilde{T}) + \Delta\tilde{A}, \quad (\text{A.14})$$

avec

$$\tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1} \tilde{A}_j (\Delta\tilde{T})^j, \quad (\text{A.15})$$

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=0} \tilde{\mu}_j (\Delta\tilde{T})^j, \quad (\text{A.16})$$

Le terme $\Delta\tilde{A}$ dans (A.14) est la partie de crossover de l'énergie libre comme spécifié ci-dessus.

A.4. Quantités des Dérivées Thermodynamiques

Les quantités des dérivées thermodynamiques sont

$$\tilde{\mu}_0 = \Delta\tilde{\mu} + \tilde{\mu}_0(\tilde{T}), \quad (\text{A.17})$$

$$\Delta\tilde{\mu} = \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho}} \right]_{\Delta\tilde{T}}, \quad (\text{A.18})$$

$$\tilde{\chi}^{-1} = \left[\frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho}^2} \right], \quad (\text{A.19})$$

$$\tilde{U} = -\frac{d\tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} - \tilde{\rho} \frac{d\tilde{\mu}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} - \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{T}} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\left[\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right]_{\tilde{\rho}} = -\frac{d\tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} + \tilde{\rho} \frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho} \partial \Delta\tilde{T}} - \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{T}} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\tilde{C}_v}{T^2} = -\frac{d^2 \tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}^2} - \tilde{\rho} \frac{d^2 \tilde{\mu}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}^2} - \left[\frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \tilde{T}^2} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + \frac{\tilde{\chi}}{\tilde{\rho}^2} \left\{ \tilde{P} - \tilde{T} \left[\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right]_{\tilde{\rho}} \right\}^2, \quad (\text{A.23})$$

$$\tilde{W} = \left[\frac{\tilde{\rho} \tilde{C}_p}{\tilde{\chi} \tilde{C}_v} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.24})$$

B. Equations de Landau à six-Terme du modèle du crossover

B.1. Equations de crossover

Les équations fondamentales sont les suivantes

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{1}{4!}u_0M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU \\ & + \frac{a_{06}}{6!}M^6 + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4TD^2U^{1/2} + \frac{1}{2!2!}a_{22}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Les fonctions d'échelles T , D , U , K , et V sont définies par

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l), \quad (\text{B.2})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l), \quad (\text{B.3})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l), \quad (\text{B.4})$$

$$K(l) = K_0[Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1], \quad (\text{B.5})$$

$$V(l) = Y^{(2\omega_a-1)/2\omega}, \quad (\text{B.6})$$

La fonction de crossover Y est obtenue à partir de l'équation suivante

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l^*), \quad (\text{B.7})$$

avec

$$\begin{aligned} K^2 = & tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2DU + \frac{a_{05}}{6}M^3D^{3/2}VU + \frac{a_{06}}{24}M^4D^2U^{3/2} \\ & + \frac{a_{14}}{2}tM^2TDU^{1/2} + \frac{a_{22}}{2}t^2T^2U^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

B.2. Dérivées Thermodynamiques

Les dérivées thermodynamiques sont

$$\left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M, \quad (\text{B.9})$$

$$\left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t, \quad (\text{B.10})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}^2} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.11})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}^2} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_M}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.12})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p} \partial \Delta \tilde{T}} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho c_t \frac{\left\{ \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) - c \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t \right] \right\}}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.13})$$

B.3. Quantités des Dérivées Thermodynamiques de premier ordre dans c

Les dérivées thermodynamiques de premier ordre dans c sont

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}^2} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta t^2} \right]_M \left(1 + 2c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] \right), \quad (\text{B.14})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}^2} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta M^2} \right]_t \left(1 + 2c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] \right), \quad (\text{B.15})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p} \partial \Delta \tilde{T}} \right] = c_\rho c_t \left\{ \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] + c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right]^2 + c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial t^2} \right]_M \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M^2} \right]_t \right\} \quad (\text{B.16})$$

B.4. Dérivées de la fonction de crossover

Les dérivées de la fonction de crossover sont

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial t} \right]_M = F_1(t, M) T, \quad (\text{B.17})$$

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial M} \right]_t = F_1(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.18})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial t} \right]_M = F_2(t, M) T, \quad (\text{B.19})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial M} \right]_t = F_2(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.20})$$

$$F_1 = \frac{1}{1 + f_1 f_2}, \quad (\text{B.21})$$

$$F_2 = f_1 Y F_1, \quad (\text{B.22})$$

$$f_1 = \left[\frac{\Lambda^2}{2k^4} \right] \left[1 + \frac{\Lambda^2}{k^2} \right]^{-1} \left[\frac{1}{\omega} + \frac{(1-\bar{u})Y^{-1}}{1-(1-\bar{u})Y} \right], \quad (\text{B.23})$$

$$f_2 = - \left[\left(\frac{2-v^{-1}}{\omega} \right) tT + UD \left(\frac{1-\eta}{\omega} \right) u \Lambda M^2 \right], \quad (\text{B.24})$$

Annexe 2

Programmes informatiques pour des fluides d'un composant

Cette annexe constitue les programmes informatiques en Fortran pour évaluer les propriétés thermodynamiques des fluides, tel que la pression, la chaleur spécifique isochorique, la chaleur spécifique isobarique, et la vitesse du son. Ce programme est constitué de plusieurs sous-routines:

MAIN : C'est le programme principal.

RANGE : ceci donne :

- la gamme de validité de l'équation d'état.

THERMO : calcul les propriétés suivantes :

- la pression : les mêmes unités que la pression critique
- La chaleur spécifique isochorique $C_v : \text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- La chaleur spécifique isobarique $C_p : \text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- La vitesse du son $C_s : \text{m.s}^{-1}$.

COEX : calcul :

- Les masses volumiques réduites de coexistence liquide – vapeur.

COEXSY : calcul :

- La première conjecture pour les masses volumiques de coexistence.

DIFF : calcul :

- L'énergie libre de Helmholtz.
- Les premiers et deuxièmes dérivés de l'énergie libre de Helmholtz.

XOVER : calcul :

- Les fonctions de crossover.

1- RANGE :

FUNCTION RANGE (TEMP, DENS)

C -----

C THIS FUNCTION GIVES 2ND DERIVATIVE OF THE FREE ENERGY, AND THUS

C SUPPLIES "CHI⁽⁻¹⁾"= THE INVERSE OF THE COMPRESSIBILITY THAT

C JUDGES THE RANGE OF VALIDITY OF THE EQUATION.

C -----

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,O-Z)

COMMON /COEFFS/ A(20),Q(20)

C -----

P3=A(2)

W=q(2)

P2=A(4)

P1=A(5)

UBAR=A(1)

USTAR=Q(01)

COET=A(14)

COED=A(15)

CC=A(7)/COET/COED

P11=A(8)

TCNEW=Q(4)

RHCNEW=Q(5)

T=TEMP/TCNEW-1.D0

TSTAR=1.D0+T

TTILDE=1.D0-1.D0/TSTAR

RT=TTILDE/COET

RHSTAR=DENS/RHCNEW

DRHO=RHSTAR-1.-P11*TTILDE

AM=DRHO/COED

C -----

C THIS SECTION CAL. THE COEXISTENCE PROPERTY

```

HISING=0.0
IF(RT.LT.0.0) THEN
C   CALL COEX (AMCOEX, DADT, AACOEX, RT, CHIR)
   CALL COEX (AML, AMR, DADTL, DADTR, HISING, PXOVER, T,
CHIRL, CHIRR,
   + DADTML, DADTMR)
432 AML=AML-CC*DADTL
   AMR=AMR-CC*DADTR
   IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LT.AML) GOTO 400
   RANGE=CHIRL/COED/COED*(1.+2.*CC*DADTML)

IF(AM.GT.0.0D0)RANGE=CHIRR/COED/COED*(1.+2.*CC*DADTMR)
   RETURN
   END IF
400 CONTINUE
C   -----
C   THIS SECTION DO MIXING
   CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RT, AM, B1, B2, B32)
C   H0 AND SISING ARE THE ZERO ORDER APPROX. OF MIXING
   SISING=-DER1
   H0=DER2
C   AMMIX AND RTMIX ARE MIXED VARIABLES
   AMMIX=AM-CC*SISING
   RTMIX=RT+CC*H0
DO 117 J=1,20
   CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RTMIX, AMMIX, B1, B2, B3, 1)
   RTMIX1=RT+CC*DER2
   AMMIX1=AM+CC*DER1
   ERT=ABS (RTMIX1-RTMIX)
   ERM=ABS ((AMMIX1-AMMIX)/AMMIX)
   RTMIX=RTMIX1
   AMMIX=AMMIX1
   IF (ERT.LE.0.002.AND.ERM.LE.0.5D-4) GOTO 644

```

117 CONTINUE

C -----

644 CALL DIFF(SS0,HISING,AISING,RTMIX,AMMIX,B1,B2,RR,2)

RANGE=(1.+2.*CC*B2)*RR/COED/COED

C -----

RETURN

END

2- THERMO

```

SUBROUTINE THERMO (TEMP, DENS, PRESS, CV, CP, CS,
+          ENERGY, ENTHPY, SUS, NF, JC)
C -----
C  THIS FUNCTION CALCULATES THE PRESSURE WITH THE
XOVER FUNCTION
C  INPUT: TEMP (IN K),
C  DENS (IN ANY UNIT BUT SHOULD BE THE SAME AS THE
CRITICAL DENSITY. )
C  OUTPUT: PRESS, CP, CV, CS (SPEED OF SOUND), ENERGY,
ENTHALPY
C  WHEN NF=1    PRESS IS CALCULATED
C    NF=2    PRESS AND CV ARE CALCULATED
C    NF=3    PRESS, CV, CP AND CS ARE CALCULATED
C  WHEN JC=0    POINT IS OUTSIDE TWO PHASE REGION
C  WHEN JC=1    POINT IS INSIDE TWO PHASE REGION
C -----
IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)
COMMON /COEFFS/ A(20), Q(20), JAA(20)
C  PARAMETER (WMOL=44.009D03)
C  WMOL= MOLECULAR WEIGHT OF CO2
C -----
C  P's ARE THE BACKGROUND CONSTANT IN THE ANALYTIC
FUNCTION A0 (T)
C  THE RELATION THAT EXSITS BETWEEN A's AND P's IS Ai=-Pi,
P4=A(3)
P3=A(2)
P2=A(4)
P1=A(5)
C  COET AND COED USED HERE ARE IN FACT THE INVERSE OF
THE REAL
C  COET, AND COED. (i.e) COET(-1)=A(14), AND COED(-1)=A(15)

```

```

COET=A(14)
COED=A(15)
C  CC=MIXING CONSTANT IN SUITABLE "UNIT"
C  P11=THE CONSTANT D11 IN OUR PAPER
   CC=A(7)/COET/COED
   P11=A(8)
C  NOW TRY TO GET A REDUCED (BUT UNMIXED)
TEMPERATURE AND DENSNSITY...
C  CRITICAL PARAMETERS TC, RHC, PC ARE:
   TC=Q(4)
   RHC=Q(5)
   PC=Q(6)
   T=TEMP/TC-1.D0
   TSTAR=1.D0+T
   TTILDE=1.D0-1.D0/TSTAR
c  IF(DABS(TTILDE).LE.10D-9)TTILDE=1.0D-7
   RT=TTILDE/COET
   RHSTAR=DENS/RHC
   DRHO=RHSTAR-1.-P11*TTILDE
   AM=DRHO/COED
   JC=0
C  -----
C  THIS SECTION CAL. THE COEXISTENCE PROPERTY
C  MIXING OF THE FIELD VARIABLES rt AND am VARIABLES
FOR t<0...
   HISING=0.0D0
   RTI=RT
   IF(RT.LT.0.0) THEN
   DO 430 J=1,20
   CALL COEX (AMCXL, AMCXR, DADTL, DADTR, HISING,
PXOVER,
+  RTI, CHIRL, CHIRR, DATMR, DATML)

```

```

C   THE NEXT TWO LINE GIVES THE LIQUID AND VAPOR
DENSITIES
C   AT A GIVEN TEMPERTAURE.
      RHO1=Q(5)*(1.0+p11*Ttilde + (amcxl-CC*DADTL)*COED)
      RHO2=Q(5)*(1.0+p11*Ttilde + (amcxr-CC*DADTR)*COED)
c   PRINT *,temp,(temp-q(4))/temp,rho1/q(5),rho2/q(5)
c   + ,(-rho1+rho2)/q(5)/2.0d0,(rho1+rho2)/q(5)/2.0d0
      RTI1=RT+HISING*CC
      ERT=ABS ((RTI1-RTI)/RTI)
      RTI=RTI1
      IF(ERT.LE.1.0D-6)GOTO 432
430 CONTINUE
432 AML=AMCXL-DADTL*CC
      AMR=AMCXR-DADTR*CC
      IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LE.AML) GOTO 400
      IF(NF.EQ.3) THEN
        PRINT *, ' *** WARNING: THE POINT IS INSIDE THE CRITICAL
POINT'
        PRINT *, ' *** UNABLE TO CALCULATE CP AND SPEED OF
SOUND'
        NF=2
        GOTO 336
      END IF
      JC=1
336 IF (NF.EQ.1) GOTO 665
C   WE NEED NUMERICAL DERIVATIVE FOR CV
      K=0
      H=1.0D-4
      IF (DABS(RT).LT.0.5D-4)H=H*1.0D-2
120 RTI=RT
      DO 1430 J=1,120
        CALL COEX (AMCXL, AMCXR, DADTL, DADTR, HISING,
PXOVER,

```

```

+ RTI, CHIRL, DDADMM, DATML, DATMR)
  RTI1=RT+HISING*CC
  ERT=ABS ((RTI1-RTI)/RTI)
  RTI=RTI1
  IF (ERT.LE.1.0D-8) GOTO 1432
1430 CONTINUE
1432 IF(K.EQ.1) GOTO160
    IF(K.EQ.2) GOTO180
    AML=AMCXL-DADTL*CC
    AMR=AMCXR-DADTR*CC
    IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LE.AML) GOTO 400
140 K=1
    H0=HISING
    P0=PXOVER
    RT=RT-H
    GOTO 120
160 K=2
    HMN=HISING
    PMN=PXOVER
    RT=RT+2.0D0*H
    GOTO 120
180 DHDT=(HISING-HMN)/2.0D0/H/COED/COET
    DDHDTT=(HISING-2.0*H0+HMN)/H/H/COED/COET/COET
    DDPDTT=(PXOVER-2.0*P0+PMN)/H/H/COET/COET
    CVXOVR=DDPDTT+2.0*P11*DHDT-DRHO*DDHDTT
    GOTO 665
    END IF
C-----
400 CONTINUE
C  ABOVE CRITICAL TEMERATURE OR NOT INSIDE THE COEX
CURVE ...
C-----
C  THIS SECTION DO MIXING

```

```

CALL DIFF (DER1,DER2,AA,RT,AM,B1,B2,B3,1)
C  H0 AND SISING ARE THE ZERO ORDER APPROX. OF MIXING
SISING=-DER1
H0=DER2
C  AMMIX AND RTMIX ARE MIXED VARIABLES
AMMIX=AM-CC*SISING
RTMIX=RT+CC*H0
DO 117 J=1,20
CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RTMIX, AMMIX, B1, B2, B3, 1)
RTMIX1=RT+CC*DER2
AMMIX1=AM+CC*DER1
ERT=ABS (RTMIX1-RTMIX)
ERM=ABS ((AMMIX1-AMMIX)/AMMIX1)
RTMIX=RTMIX1
AMMIX=AMMIX1
IF (ERT.LE.0.25D-2.AND.ERM.LE.0.5D-4) GOTO 664
C  THE ERROR TOL HERE ARE CONSISTENT WITH H2O DATA I
HAVE. YOU MAY
C  CHANGE IT.
117 CONTINUE
C  -----
C  NOW CAL THE PRESSURE
664 CALL DIFF
(SS0,HISING,AISING,RTMIX,AMMIX,DDADTT,DDADTM,
+   DDADMM,2)
C  NEXT LINE PXOVER IS THE SINGULAR PART OF THE
PRESSURE.
PXOVER=HISING*AMMIX-AISING
C  NOW THE PRESSURE BACKGROUND PART.
665 RHODI=1.0d0+P11*TILDE
PBACK=1.D0+HISING/COED*RHODI+TILDE*(P1+TILDE*(P2+TIL
DE*P3))

```

```

+   +P4*TTILDE**4
C   REDUCED TOTAL PRESSURE.
    PTILDE=PXOVER+PBACK
    PRESS=PC*TSTAR*PTILDE
    IF (NF.EQ.1) RETURN
C   -----
C   NOW CAL THE CV
C   THE CALORIC BACKGROUND ARE:
    AMU4=A(20)
    AMU2=A(10)
    AMU3=A(11)
    AMU5=A(12)

    IF (JC.EQ.1) GOTO 1665
C   D2ADT2, D2ADTM. D2ADM2 ARE MIXED RESULTS
    D2ADT2=DDADTT*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COET/COET
    D2ADTM=DDADTM/COET/COED+CC*(DDADTM*DDADTM+D
DADTT*DDADMM)/
+   COET/COED
    D2ADM2=DDADMM*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COED/COED
    CVXOVR=- (D2ADT2-P11*2.0*D2ADTM+P11*P11*D2ADM2)
1665 CVBACK=2.0d0*(P2-RHSTAR*AMU2) + 6.0d0*(P3-
RHSTAR*AMU3)*TTILDE
+   +12.0D0*(P4-RHSTAR*AMU4)*TTILDE*TTILDE
+   +20.0D0*(P5-RHSTAR*AMU5)*TTILDE*TTILDE*TTILDE
    CVTILD=(CVXOVR+CVBACK)/TSTAR**2
    CV=CVTILD*PC/TC/DENS*1.0D3
    IF (NF.EQ.2) RETURN
C-----
C   NOW CALULATE THE ISOBARIC SPECIFIC HEAT CP AND SPEED
OF SOUND CS
    DPDT=P1+P2*2.0D0*TTILDE+P3*3.0D0*TTILDE**2+RHSTAR*D
2ADTM

```

```

+   -P11*D2ADM2*RHSTAR-SS0/COET+P11*HISING/COED
+   +P4*4.0D0*TTILDE**3
      CPTILD=CVTILD+1.0D0/D2ADM2/RHSTAR/RHSTAR* (
+   PTILDE+DPDT/TSTAR)**2
      CP=CPTILD*PC/TC/DENS*1.0D3
      CSSQ=PC/RHC*TEMP
+   /TC*CPTILD/CVTILD*RHSTAR*D2ADM2
      CS=DSQRT(CSSQ)*1.0D3

C-----
C   NOW CALULATE THE ENTHPY H, AND THE ENERGY U,DPD.
      DP0DT=P1+2.0D0*P2*TTILDE+3.0D0*P3*TTILDE*TTILDE
+
      +4.0D0*P4*TTILDE**3
      DMU0DT=AMU1+2.0D0*AMU2*TTILDE+3.0D0*TTILDE*TTILD
E*AMU3
+   +4.0D0*AMU4*TTILDE**3.0D0+5.0D0*AMU5*TTILDE**4.0D0
      SUS=DDADMM*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COED/COED
      ENGY=DP0DT-RHSTAR*DMU0DT+P11*HISING/COED-
SS0/COET
      ENERGY=ENGY* PC/TC/DENS*1.0D3
      ENTHPY=PTILDE+TC/TEMP*ENGY
      ENTHPY=ENTHPY*PC/TC/DENS*1.0D3*TEMP
RETURN
      END

```

3- COEX

SUBROUTINE COEX (AML, AMR, DADTL, DADTR, AMU, PP, TEMP,
DHDML, DHDMR,

+ DATML, DATMR)

C-----

C THIS ROUTINE CAL. THE COEXISTENT DENSITY XMCOEX BY
INPUTTING

C THE TEMPERATURE(NEGATIVE).

C AMR=COEX DENSITY AT LIQ. SIDE

C AML=COEX DENSITY AT GASE SIDE

C AMU=CHEM. POTENTIAL

C PP =VAPOR PRESSURE

C DADT,DHDM: DERIVATIVES OF HELMHOLTZ FREE ENERGY AND
CHEMICAL POTENTIAL

C-----

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)

COMMON/COEFS/A(20), Q(20)

C-----

CALL COEXSY(X0, TEMP, A4)

Y0=-X0

C THIS IS THE FIRST GEUSS OF THE COEX. DENSITY.

C-----

DO 100 i=1,50

CALL DIFF (DADTR, F2X0, AAX0, TEMP, X0, DAT, DATMR,
A21, 2)

CALL DIFF (DADTL, F2Y0, AAY0, TEMP, Y0, DAT, DATML,
A22N, 2)

A22=-A22N

F1X0=F2X0*X0-AAX0

F1Y0=F2Y0*Y0-AAY0

B1=F1Y0-F1X0

B2=F2Y0-F2X0

```
A11=X0*A21
A12=Y0*A22
DET=A12*A21-A22*A11
X=X0 + (B2*A12-B1*A22)/DET
Y=Y0 + (B1*A21-B2*A11)/DET
c WRITE (6,*) X0, Y0
c WRITE (6,*) F2X0, F2Y0, F2X0*X0-AAX0, F2Y0*Y0-AAAY0
  IF (DABS ((X-X0)/X).LE.1.0D-6)go to 30
  IF (DABS ((Y-Y0)/Y).LE.1.0D-6)go to 30
  X0=X
  Y0=Y
100 CONTINUE
20 FORMAT (' NOT CONVERGE IN COEX. ERRER=', E10.4)
30 AMR=X
  AML=Y
  AMU=F2X0
  PP=AMU*X0-AAX0
  DHDMR=A21
  DHDML=A22N
C -----
  RETURN  END
```

4- COEXSY

```

SUBROUTINE COEXSY (XMCOEX, TEMP, A4)

```

```

C -----

```

```

C THIS ROUTINE CALCULATES THE COEXISTENCE DENSITY
XMCOEX BY

```

```

C INPUTTING THE TEMPERATURE (BELOW TC). A NEWTON
METHOD HAS BEEN

```

```

C USED PROVIDED A FIRST GUESS FOR THE COEXISTENCE
DENSITY IS GIVEN.

```

```

C -----

```

```

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)

```

```

COMMON/COEFFS/A(20), Q(20)

```

```

EQUIVALENCE (W, Q(2)),

```

```

(UBAR,A(1)),(USTAR,Q(1)),(ETA,Q(8))

```

```

PARAMETER (H=1.D-5)

```

```

C -----

```

```

ALPHA=0.11

```

```

BETA=0.3255

```

```

ANU= (2.-ALPHA)/3.

```

```

C ANU IS THE EXPONENT OF THE CORRELATION LENGTH.

```

```

U0=UBAR*USTAR

```

```

C -----

```

```

XM0=1.29*DSQRT(3./U0)*2.**BETA*ABS(TEMP)**BETA*

```

```

+ (UBAR*A(6)**(W/2.))**((1.-2.*BETA)/W)

```

```

C THIS IS THE FIRST GUESS OF THE COEXISTENCE DENSITY.

```

```

C -----

```

```

C NOW ITERATIONS

```

```

DO 10 J=1,50

```

```

CALL DIFF (DADT, HH0, AA0, TEMP, XM0, A3, A4, DHDM, 2)

```

```

XM2=XM0-HH0/DHDM

```

```

ERRER=DABS ((XM2-XM0)/XM2)

```

```

IF(ERRER.LE.1.D-2)GOTO 30

```

```

XM0=XM2

```

```
10 CONTINUE
    WRITE(6,20) ERRER
20  FORMAT (' NOT CONVERGE IN COEX. ERRER=', E10.4)
30  XMCOEX=XM2
C  -----
    RETURN
    END
```

5- DIFF

SUBROUTINE DIFF (DADT, DADM, AA, RT, XM, DDADTT, DDADMT, DDADMM, J)

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)

COMMON/COEFFS/A(20), Q(20)

EQUIVALENCE (A(1), UBAR),(Q(1),USTAR),(A(6),XLMD2),

+ (Q(2),W),(Q(8),ETA)

+ ,(A05,A(16)),(A06,A(17)),(A14,A(18)),(A22,A(19))

C -----

C

C CRITICAL EXPONENTS, WHERE VV IS THE RECIPROCAL

C OF THE CRITICAL EXPONENT OF THE CORRELATION

C LENGTH.

C

ALPHA=0.11

VV=3./(2.-ALPHA)

C U0 IS THE SYSTEM DEPENDENT COUPLING CONSTANT

U0=UBAR*USTAR*DSQRT (A(6))

C Ai's ARE THE CONTANTS FORMED OF A COMBINATION OF
CIRICAL EXPONENTS.

A1=(2.-VV)/W

A2=(1.0-ETA)/W

A3=(2.0-VV-ETA)/W

A4=(1.-2.*ETA)/W

A5=ALPHA*VV/W

A6=(1.D0-2.D0*.325D0)*A5/ALPHA

A7=2.0D0*0.325D0*VV/W

EE1=(0.25D0-0.5D0*ETA)/W

EE2=(1.5D0-VV)/W

E05=((2.0D0-ALPHA-5.0D0*0.325)*VV+2.1)/W

E06=6.0D0*EE1

E14=4.0D0*EE1+EE2

E22=2.0D0*(EE1+EE2)

```

C -----
C THIS SUBROUTINE IS CALLED TO PROVIDE THE CROSSOVER
FUNCTIONS
      CALL XOVER(TT,DD,UU,YY,XKK,XKP2,RT,XM)
C -----
C DYYDM AND DYYDT ARE DERIVATIVES OF XOVER FUNCTN
WITH W.R.T. TO
C THE FIELD VARIABLES XM AND RT
C F1,F2,F3 AND F4 ARE THE FUNCTNS NEEDED TO CALCULATE
THE DERIVATIVES.
      F1=UBAR*XLMD2/XKP2/XKP2*(1.D0+XLMD2/XKP2)**(W/2.-1.)
+   *W/2.
      F2=-RT*A1*TT*YY-U0*XM*XM/2.*UU*DD*YY*A2
      F3=F1/(1.D0+F1*F2)
      S1=(1.D0+XLMD2/XKP2)**(1./2.)
      FN1=(UBAR-1.D0)-UBAR/W*S1*UU/YY
      FN2=-2.0D0*XKP2*XKP2*S1/(XLMD2*UBAR*UU)
      R2=-F2/(YY*YY)
      XLK1=(FN1*FN2/R2-1.0D0)
      XM1=UU/YY
      TERM1=A05*YY**E05*XM**3
      TERM2=A06*YY**E06*XM**4
      TERM3=A14*YY**E14*XM**2
      TERM4=A22*YY**E22
      F4=0.5*RT*XM*XM*A3*TT*DD/YY
+   +U0*XM**4/24.*A4*DD*DD*UU/YY
+   +A5*RT*RT/2.*Q(10)*YY**(-1.-A5)
+   +E05*TERM1/YY*XM*XM/120.0
+   +E06*TERM2/YY*XM*XM/720.0
+   +E14*TERM3/YY*XM*XM*RT/24.0
+   +E22*TERM4/YY*XM*XM*RT*RT/4.0D0
*
      DYYDT=TT/R2/XLK1

```

```

      DYYDM=U0*XM*UU*DD/R2/XLK1
C   WRITE(6,*)Q(10)
C   -----
C   NOW THE HELMHOLTZ FREE ENERGY AND ITS
DERIVATIVES...
      AA=0.5*RT*XM*XM*TT*DD+U0/24.*XM**4*UU*DD*DD
+   -RT*RT/2.*XKK
C   FIRST DERIVATIVES.....
+   +TERM1*XM*XM/120.0D0
+   +TERM2*XM*XM/720.0D0
+   +TERM3*XM*XM*RT/24.0D0
+   +TERM4*XM*XM*RT*RT/4.0D0
DADM=RT*XM*TT*DD+U0/6.*XM**3*UU*DD*DD+F4*DYYDM
+   +TERM1*XM/24.0
+   +TERM2*XM/120.0D0
+   +TERM3*XM*RT/6.0D0
+   +TERM4*XM*RT*RT/2.0D0
DADT=0.5*XM*XM*TT*DD-RT*XKK+F4*DYYDT
+   +TERM3*XM*XM/24.0D0
+   +TERM4*XM*XM*RT/2.0D0
C   -----
      IF(J.EQ.1)RETURN
C   -----
C   NOW CALCULATE THE 2ND DERIVATIVES IF DESIRED.
C   G1 AND G2 ARE THE FUNCTIONS TO BE USED
      G1=(2.D0+(1.D0+W/2.D0)*XLMD2/XKP2)/XKP2/(1.D0+XLMD2/X
KP2)
      G2=A1*(A1-1.D0)*RT*TT+A2*(A2-1.D0)*U0*XM*XM*UU*DD/2.
*
      DKP2DT=TT+R2*DYYDT
      DKP2DM=U0*XM*UU*DD+R2*DYYDM
      DS1DT=-0.5D0*XLMD2/XKP2/XKP2/S1*DKP2DT
      DS1DM=-0.5D0*XLMD2/XKP2/XKP2/S1*DKP2DM

```

$$\begin{aligned} \text{DXM1DT} &= (1.-W)/W/YY * \text{DYYDT} \\ \text{DXM1DM} &= (1.-W)/W/YY * \text{DYYDM} \\ \text{DF1DT} &= -\text{UBAR}/W * (\text{DS1DT} + \text{DXM1DT} * \text{S1}) * \text{UU}/YY \\ \text{DF1DM} &= -\text{UBAR}/W * (\text{DS1DM} + \text{DXM1DM} * \text{S1}) * \text{UU}/YY \\ \text{DF2DT} &= (-2.\text{D0} * \text{XKP2}) / (\text{XLMD2} * \text{UBAR}) * (\text{DS1DT} * \text{XKP2} + \\ + \quad & 2.\text{D0} * \text{S1} * \text{DKP2DT}) / \text{UU} - (\text{FN2} / (W * YY)) * \text{DYYDT} \\ \text{DF2DM} &= (-2.\text{D0} * \text{XKP2}) / (\text{XLMD2} * \text{UBAR}) * (\text{DS1DM} * \text{XKP2} + \\ + \quad & 2.\text{D0} * \text{S1} * \text{DKP2DM}) / \text{UU} - (\text{FN2} / (W * YY)) * \text{DYYDM} \\ * \\ \text{DR2DT} &= \text{A1} * \text{TT}/YY + \text{G2} * \text{DYYDT}/YY/YY \\ \text{DR2DM} &= \text{A2} * \text{U0} * \text{XM} * \text{UU} * \text{DD}/YY + \text{G2} * \text{DYYDM}/(YY * YY) \\ * \\ \text{DDYDTT} &= ((\text{A1}/YY * \text{DYYDT} - \text{DR2DT}/\text{R2}) * \text{TT}/\text{R2}) / \text{XLK1} - \\ + \quad & \text{TT}/(\text{R2} * \text{R2}) * (\text{DF1DT} * \text{FN2} + \text{DF2DT} * \text{FN1} - \text{FN1} * \text{FN2} * \text{DR2DT}/ \\ + \quad & \text{R2}) / (\text{XLK1} * \text{XLK1}) \\ \text{DDYDMM} &= ((\text{A2}/YY * \text{DYYDM} - \text{DR2DM}/\text{R2}) * \text{DD} * \text{UU}/\text{R2}) / \text{XLK1} - \\ + \quad & \text{DD} * \text{UU}/(\text{R2} * \text{R2}) * (\text{DF1DM} * \text{FN2} + \text{DF2DM} * \text{FN1} - \\ \text{FN1} * \text{FN2} * \text{DR2DM}/ \\ + \quad & \text{R2}) / (\text{XLK1} * \text{XLK1}) \\ \text{DDYDMM} &= \text{DDYDMM} * \text{U0} * \text{XM} + \text{DYYDM}/\text{XM} \\ \text{DDYDMT} &= ((\text{A1}/YY * \text{DYYDM} - \text{DR2DM}/\text{R2}) * \text{TT}/\text{R2}) / \text{XLK1} - \\ + \quad & \text{TT}/(\text{R2} * \text{R2}) * (\text{DF1DM} * \text{FN2} + \text{DF2DM} * \text{FN1} - \text{FN1} * \text{FN2} * \text{DR2DM}/ \\ + \quad & \text{R2}) / (\text{XLK1} * \text{XLK1}) \\ \text{C} & \text{-----} \\ \text{C} & \text{ NOW EVALUATE THE 2ND DERIVATIVES OF AA} \\ \text{E1} &= \text{RT} * \text{XM} * \text{DD} * \text{TT}/YY \\ \text{E2} &= \text{U0} * \text{XM} ** 3 * \text{UU} * \text{DD} * \text{DD}/YY \\ \text{C} & \text{ H1} = 0.5 * \text{E1} * \text{XM} * \text{A3} + \text{XM} * \text{E2} * \text{A4}/24. + \text{RT} * \text{RT} * 0.5 * \text{Q}(10) * \text{A5} * \text{YY} ** (- \\ \text{1.-A5}) \\ \text{H1} &= \text{F4} \\ \text{H2} &= 0.5 * \text{A3} * \text{XM} * \text{XM} * \text{DD} * \text{TT}/YY + \text{RT} * \text{Q}(10) * \text{A5} * \text{YY} ** (-1.-A5) \\ + \quad & + \text{E14} * \text{TERM3}/YY * \text{XM} * \text{XM}/24.\text{D0} \\ + \quad & + \text{E22} * \text{TERM4}/YY * \text{XM} * \text{XM} * \text{RT}/2.\text{D0D0} \end{aligned}$$

```

H3=E1*A3+E2*A4/6.
+ +E05*TERM1/YY*XM/24.0D0
+ +E06*TERM2/YY*XM/120.0D0
+ +E14*TERM3/YY*XM*RT/6.0D0
+ +E22*TERM4/YY*XM*RT*RT/2.0D0
H4=0.5*XM/YY*A3*E1*(A3-1.0D0)+XM/YY/24.*A4*E2*(A4-1.)
+ -RT*RT/2.*Q(10)*A5*(A5+1.0D0)*YY**(-2.-A5)
+ +TERM1*E05*(E05-1.0D0)*XM*XM/YY/YY/120.0D0
+ +TERM2*E06*(E06-1.0D0)*XM*XM/YY/YY/720.0D0
+ +TERM3*E14*(E14-1.0D0)*XM*XM*RT/YY/YY/24.00D0
+ +TERM4*E22*(E22-1.0D0)*XM*XM*RT*RT/YY/YY/4.0D0
DH1DT=H2+H4*DYYDT
DH1DM=H3+H4*DYYDM
DDADTT=-XKK+H2*DYYDT+H1*DDYDTT+DYYDT*DH1DT
+ +TERM4*XM*XM/2.0D0
DDADMT=XM*DD*TT+H2*DYYDM+H1*DDYDMT+DYYDT*DH1DM
+ +TERM3*XM/6.0D0
+ +TERM4*RT*XM
DDADTM=XM*DD*TT+H1*DDYDTM+DYYDM*DH1DT+H3*DYYDT
DDADMM=RT*TT*DD+U0*UU*DD*DD*XM*XM/2.+H3*DYYD
M+H1*DDYDMM
+ +DYYDM*DH1DM
+ +TERM1/6.0D0
+ +TERM2/24.0D0
+ +TERM3*RT/2.0D0
+ +TERM4*RT*RT/2.0D0
C -----
RETURN
END

```

6- XOVER

```
SUBROUTINE XOVER(T,D,U,Y,XK,XKP2,RT,AM)
```

```
IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,O-Z)
```

```
COMMON /COEFFS/A(20),Q(20)
```

```
EQUIVALENCE (UBAR,A(1)),
```

```
+ (USTAR, q(1)),
```

```
+ (COED, A(15)),
```

```
+ (COET, A(14)),
```

```
+ (XLMD2, A(06)),
```

```
+ (W, q(02)),
```

```
+ (ETA, q(8)),
```

```
+ (A0, Q(10)),
```

```
+ (XLAMDA, Q(11)),
```

```
+ (a05, A(16)),
```

```
+ (a06, A(17)),
```

```
+ (a14, A(18)),
```

```
+ (a22, A(19)),
```

```
+ (U0, Q(12))
```

```
PARAMETER(ALPHA=0.11,EP=1.0D0,ANU=0.63)
```

```
C-----
```

```
C FIXING CONSTANTS...
```

```
XLAMDA=DSQRT(A(6))
```

```
A0=ANU/ALPHA/UBAR/XLAMDA
```

```
U0=UBAR*USTAR*XLAMDA
```

```
AM2U=0.5D0*AM*AM*U0
```

```
UBAR1=UBAR-1.0D0
```

```
E1=(2.0D0-1.0D0/ANU)/W
```

```
E2=(1.0D0-ETA)/W
```

```
E3=1.0D0/W
```

```
E4=1.6D0/W
```

```
E5=-ETA/W
```

```
E6=1.5D0*E5+E4+E3
```

$$E7=2.0D0*E5+1.5D0*E3$$

$$E8=E1+E5+0.5*E3$$

$$E9=2.0D0*E1-0.5D0*E3$$

C-----

C FIRST ESTIMATE OF KAPA^2 AND THE XOVER FUNCTION Y.

IF (RT.GT.0.0D0)THEN

C WE PUT THE MEAN FIELD VALUE FOR KAPA^2.....

XKP2=RT

ELSE

XKP2=DABS(2.0D0*RT)/DSQRT(UBAR*XLMD2**0.40476)

XKP2=XKP2**(2.0*ANU)

END IF

C-----

C BEGIN ITERATIONS FOR KAPA AND Y.

C BEST GUESS WE USE THE OLD CROSSOVER FUNCTION

Y0=1.0D0/(1.0D0+UBAR*((1.0D0+XLMD2/XKP2)**(0.5D0*W)-
1.0D0))

c Y0=1.0D0/(1.0D0+UBAR*((1.0D0+XLMD2/XKP2)**(0.5D0*W)-
1.0D0))

DO 100 I=1,300

Y=((1.0D0+UBAR1*Y0)/(UBAR*DSQRT(1.0D0+XLMD2/XKP2))**(W)

c Y=((1.0D0+UBAR1*Y0)

c +/(UBAR*(1.0D0+(dsqrt((XLMD2/XKP2))**(3/2))))**(3/2)

c Y=((1.0D0+UBAR1*Y0) /

c + (UBAR*(1.0D0+

c + (dsqrt(XLMD2/XKP2))**(3.0D0/2.0D0))**(2.0D0/3.0D0))**(W)

XKP21=XKP2

XKP2=RT*Y**E1+AM2U*Y**E2

c + + (a05*AM**3.0D0*Y**E6)/6.0D0

c + + (a06*AM**4.0D0*Y**E7)/24.0D0

c + + (a14*RT*AM*AM*Y**E8)/2.0D0

c + + (a22*RT**2.0D0*Y**E9)/2.0D0

```
ERR=(XKP2-XKP21)/XKP2
  ERR1=(Y-Y0)/Y
  IF(DABS(ERR).LT.1.D-5.AND.DABS(ERR1).LT.1.D-6)GOTO 200
  Y0=Y
100 CONTINUE
C FINISH THE ITERATION, PRINT OUT ERR MESSAGE FOR NOT
CONVER.
  WRITE(6,11)ERR,RT,AM
11  FORMAT(' XOVER NOT CONVERGE, ERR=',E12.6,'
TEMP=',E12.6,'
+  RHO=',E12.6)
C-----
C CONVERGING, ASSIGN VALUES...
200  XK=A0*(Y**(-ALPHA/W/ANU)-1.D0)
      T=Y**E1
      D=Y**(-ETA/W)
      U=Y**E3
      RETURN
      END
```

7- Q-DATA

1	0.472D0
2	2.1D0
3	30.07D0
4	190.564D0
5	162.66D0
6	4.5922D0
7	0.11D0
8	0.0333D0
9	0.0D0
10	0.0D0
11	0.0D0
12	0.0D0
13	0.0D0
14	0.0D0
15	0.0D0
16	0.0D0
17	0.0D0
18	0.0D0
19	0.0D0
20	0.0D0

1	UBAR
2	A3
3	A4
4	A2
5	A1
6	LAMBDA2
7	C
8	D1
9	UN
10	AMU2
11	AMU3
12	AMU5
13	UN
14	CT
15	CR
16	A05
17	A06
18	A14
19	A22
20	AMU4

Phase diagram of argon: The prediction of the coexisting liquid and vapor densities of argon near the critical point

Sabrina Ladjama and Azzedine Abbaci^a

Laboratoire de synthèse et biocatalyse organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, B. P. 12, Sidi-Amar, Annaba (23200), Algeria

Received 10 July 2016 / Received in final form 19 August 2016
Published online 18 April 2017

Abstract. This work reports on the prediction of the liquid-vapor densities as well as the rectilinear diameter of argon in the vicinity of the critical region. A previously formulated equation of state (EOS) [A. Rizzi, A. Abbaci, *J. Mol. Liq.* **171**, 64 (2012)] based on the Landau-Ginzburg crossover formalism for argon is used for this purpose. We thus present a comparison of the crossover model equation of argon with the experimental phase equilibrium data and describe the singularity of the rectilinear diameter very close to the critical point. The obtained results show that percent deviations between the experimental data and the calculated rectilinear diameter from the crossover model do not exceed 0.05%.

1 Introduction

The thermodynamic properties of fluids near the critical point belong to the same universality class of Ising-like systems [1]. The thermodynamic behavior of such fluids shows a singularity at the critical point. This behavior can be categorized using scaling laws with universal critical exponents and universal scaling functions [1–3]. Contrary to the three-dimensional Ising-like systems, fluids systems lack symmetry in its liquid-vapor coexistence-curve, this property will be taken into account subsequently.

Due to the fact that an analytic classical equation of state does not represent adequately the accurate critical behavior in the critical point and can neither be extrapolated outside the critical region, a more complex formulation is needed to resolve this problem which consists in the so-called crossover theory that is based on the renormalization group theory described exhaustively in [3,4]. Hence, in order to describe correctly the behavior pure fluids inside the critical region that includes the phase behavior such as the liquid and vapor properties as well the regular classical region, a more comprehensive global equation of state is necessary.

Several investigations have been reported on the prediction of the coexistence-curve of pure fluids near the critical point, among which the work reported by Weiner et al. [6] and later by Ley-Koo and Green [7] in which an analysis of the

^a e-mail: azzedine.abbaci@univ-annaba.dz

Table 1. Universal critical-region constant.

Constant	Value
α	0.11
η	0.033
ν	0.63
Δ	0.51
$\Delta a = \omega a \times \nu$	$2.1 \times 0.63 = 1.323$
$\omega = \Delta/\nu$	0.80952
ω_a	2.1
u^*	0.472

sulfurhexafluoride system data revealed the presence of a singular term in the rectilinear diameter, afterwards, the work done by Pestak et al. [8] for which analyses are made for other fluids. Subsequently, Abbaci [9], Abbaci and Berrezeg [10] and lately Abbaci and Samar [2] have performed similar liquid and vapor data scrutiny on sulfurhexafluoride, on carbon dioxide and on ethylene, respectively. This work provides a comparison of the equation of state based on the crossover formalism [5] to the liquid-vapor coexistence-curve diameter of argon.

The remainder of this article is organized as follows. In Section 2, we give a short description of the method used to calculate the phase diagram of argon. In Section 3, we present the results as deduced from the crossover equation of state mentioned above. After a conclusion in Section 4 with a brief discussion of the comparison, a list of references is given.

2 Method

Over a century ago, it was established experimentally by Cailletet and Mathias [11] that close to the critical point of fluids, the coexistence-curve diameter behaves according to the following formula:

$$\rho_d = \frac{(\rho_{liq} + \rho_{vap})}{2\rho_c} = 1 + d\Delta\tilde{T} + \dots, \quad (1)$$

where, ρ_{liq} and ρ_{vap} are the liquid and the vapor densities respectively, while ρ_c is the value of the density at the critical point and $\Delta\tilde{T}$ is the reduced temperature defined by:

$$\Delta\tilde{T} = \frac{T - T_c}{T} \quad (2)$$

with, T as the temperature, T_c as the critical temperature and d_1 is a non-universal coefficient. However, according to the modern theory of renormalization-group theory [6,7,12], equation (1) is extended to include more terms in such a way to be written as follows;

$$\rho_d = \frac{(\rho_{liq} + \rho_{vap})}{2\rho_c} = 1 + d_1\Delta\tilde{T} + d_{s1}|\Delta\tilde{T}|^{(1-\alpha)} + d_{s2}|\Delta\tilde{T}|^{(1-\alpha+\Delta)} + \dots, \quad (3)$$

where d_{s1} and d_{s2} are other non-universal coefficients, while α is the critical exponent that characterizes the divergence of the specific heat at constant volume, Δ and $\Delta_a = \omega_a\nu$ are other critical exponents presented in Table 1.

The critical exponent α is so small that $(1 - \alpha)$ is close to unity, which makes the singularity in the coexistence-curve diameter so hard to distinguish between the $\Delta\tilde{T}$ and $|\Delta\tilde{T}|^{(1-\alpha)}$ terms in equation (3) in case they are determined by fitting the experimental data.

In analogy with magnetic systems, fluid systems can be analyzed using the Landau model renormalized according to the following singular part of the Helmholtz-free energy density [3,4] as:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{u_0}{4!}M^4D^2U + \frac{a_{05}}{5!}M^5D^{5/2}VU + \frac{a_{06}}{6!}M^6D^3U^{3/2} \\ & + \frac{a_{14}}{4!}tM^4TD^2U^{1/2} + \frac{a_{22}}{2!2!}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (4)$$

where t and M are temperature-like and density-like variables respectively related to $\Delta\tilde{T} = 1 - T_c/T$ and $\Delta\tilde{\rho} = 1 - \rho_c/\rho$ defined by:

$$t = c_t\Delta\tilde{T} + c \left(\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right)_t, \quad (5)$$

$$M = c_\rho(\Delta\tilde{\rho} - d_1\Delta\tilde{T}) + \left(\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right)_M \quad (6)$$

with the corresponding transformation:

$$\Delta\tilde{A} = \Delta\tilde{A}_r - c \left(\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right)_t \left(\frac{\partial\Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right)_M \quad (7)$$

where c_t , c_ρ and d_1 are system-dependent constants. The coefficient c arises because of the vapor-liquid asymmetry of fluids. Thus, the coefficient c is another system-dependent parameters, that mixes the field variables t and M . The coefficients a_{05} , a_{06} , a_{14} , a_{22} are system-dependent parameters and $u_0 = u \cdot \Lambda$, where Λ is a dimensionless cutoff wave number and u is defined below, while the crossover functions T , D , U , V and K are defined by:

$$\begin{aligned} T = Y^{(2-1/\nu)/\omega}, \quad D = Y^{-\eta/\omega}, \quad U = Y^{1/\omega} \\ V = Y^{(2\omega_a-1)/2\omega}, \quad K = \frac{\nu}{\alpha\bar{u}\Lambda} [Y^{-\alpha/\nu\omega} - 1] \end{aligned} \quad (8)$$

In terms of a crossover function Y to be determined from

$$1 - (1 - \bar{u})Y = \bar{u} \left(1 + \frac{\Lambda^2}{\kappa^2} \right)^{1/2} Y^{1/\omega} \quad (9)$$

with

$$\kappa^2 = tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2DU, \quad (10)$$

and

$$\bar{u} = \frac{u^*}{u}. \quad (11)$$

Table 2. System-dependent constants for argon.

Parameters nature	Parameters values
Crossover parameters	$\bar{u} = 0.343, \Lambda = 1.059$
Scaling parameters	$c_t = 1.336, c_\rho = 2.576, c = -0.00357$
Classical parameters	$a_{05} = -0.00362, a_{06} = 0.767,$ $a_{14} = 0.469, a_{22} = 0.634$
Pressure background parameters	$\tilde{A}_0 = -1, \tilde{A}_1 = -4.89, \tilde{A}_2 = 3.52,$ $\tilde{A}_3 = 0.935, \tilde{A}_4 = -1.63, d_1 = -0.4096$
Critical parameters	$T_c = 150.687 \text{ K}, P_c = 4.863 \text{ MPa},$ $\rho_c = 535.60 \text{ kg/m}^3$

In these expressions ν, η, ω and ω_a are universal critical exponents, u^* is another universal constant, called the fixed-point coupling constant. The values of the universal critical-region exponents are specified in Table 1. The expression of the $\Delta\tilde{A}$ term is the singular part of the Helmholtz-free density that will be used to in this work. The total Helmholtz free-energy density is obtained according to the following expression:

$$\Delta\tilde{A} = \tilde{A} - \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) - \tilde{A}_0(\tilde{T}) \quad (12)$$

with $\tilde{\rho} = \rho_c/\rho$, and

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=1}^{j=4} \tilde{\mu}_j(\Delta\tilde{T})^j \quad \text{and} \quad \tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1}^{j=4} \tilde{A}_j(\Delta\tilde{T})^j. \quad (13)$$

The analytic background functions $\tilde{\mu}_0(\tilde{T})$ and $\tilde{A}_0(\tilde{T})$ are represented by truncated Taylor expansion with a comprehensive set of equations given elsewhere [4, 5]. The coefficients $\tilde{\mu}_j$ in expression (13) are deduced from the caloric properties of argon such as the specific heat at constant volume, or the specific heat at constant pressure or the speed of sound. The coefficients $\tilde{\mu}_j$ are not relevant in the present analysis, while the values of the parameters \tilde{A}_j are presented in Table 2.

The liquid and vapor densities are deduced from the inversion of equation (6) as:

$$\rho_{liq.,vap.} = \rho_c \left[1 + d_1 \Delta\tilde{T} + \frac{1}{c_\rho} \left(M - c \left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial t} \right)_M \right) \right]_{liq.,vap.}. \quad (14)$$

3 Results

Liquid-vapor equilibrium density data are crucial in chemical engineering separation. For this purpose, a comparison of the crossover equation of state in the critical region that has been formulated by Abbaci and Rizi [5] with the experimental data of the coexistence-curve diameter of argon is essential. The system-dependent constants in the crossover model equation of state (EOS) were determined previously [5] from a fit to the $P - \rho - T$ data (P is pressure, ρ is density, and T is temperature) reported

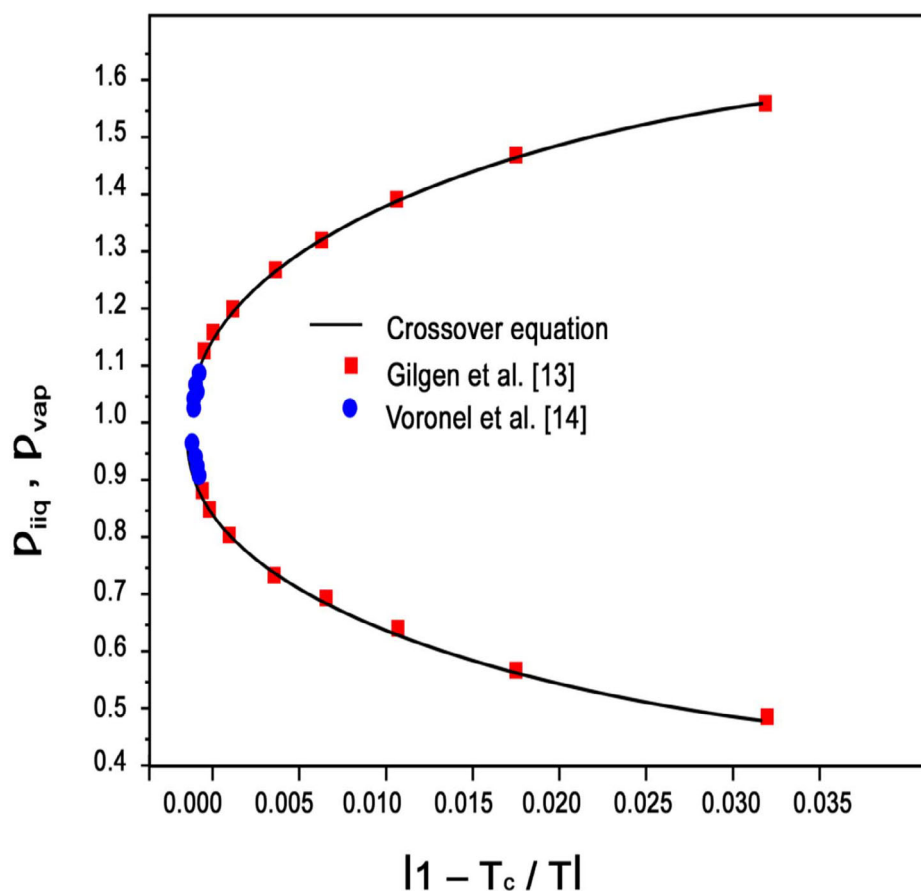


Fig. 1. Density-temperature diagram. The squares represent the experimental data obtained by Gilgen et al. [13] and the circles are those obtained by Voronel et al. [14]. The solid curve represents the values calculated from the crossover model EOS [5].

by Gilgen et al. [13] with a temperature and density ranges of $144\text{ K} \leq T \leq 200\text{ K}$ and $210\text{ kg/m}^3 \leq \rho \leq 690\text{ kg/m}^3$. For the critical parameters of argon we use, $T_c = 150.687\text{ K}$, $P_c = 4.863\text{ MPa}$, $\rho_c = 535.60\text{ kg/m}^3$.

With a fixed system-dependent parameters that are presented in Table 2. A comparison of the crossover model equation with the experimental coexistence diameter data for argon reported by Gilgen et al. [13] as well as those of Voronel et al. [14] is shown in Figure 1 for the densities of the coexisting vapor and liquid phases of argon as a function of the temperature, while Figure 2 shows the difference in the liquid and vapor densities of argon as a function of the temperature and a comparison for the rectilinear diameter of argon as a function of the reduced temperature is presented in Figure 3.

4 Discussion

The comparison made in this work for argon is not based on any adjustment to the analyzed phase equilibrium experimental data of argon. It is merely an application of a previously published work by Abbaci and Rizzi [5] to the liquid and

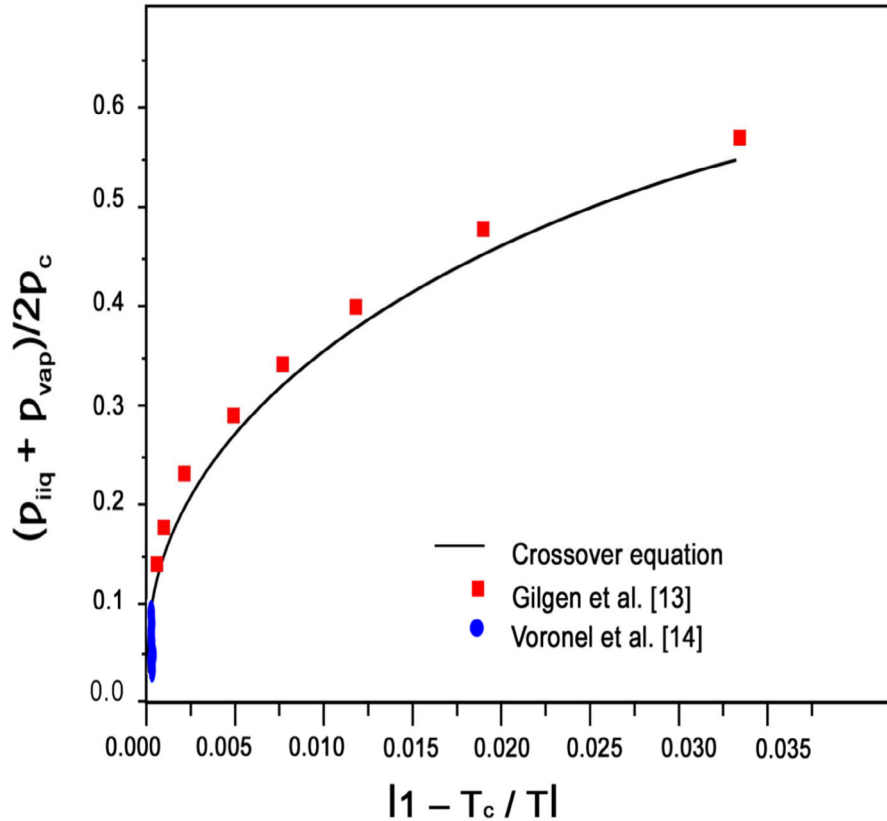


Fig. 2. Liquid-vapor density difference-temperature diagram. The squares represent the experimental data obtained by Gilgen et al. [13] and the circles are those obtained by Voronel et al. [14]. The solid curve represents the values calculated from the crossover model EOS [5].

vapor densities of argon. From Figures 1 and 2, it is obvious that Abbaci and Rizzi EOS reproduces well the experimental data of Gilgen et al. [13] and those of Voronel et al. [14].

Furthermore, it can be seen that the hook that is characterized by the term $|\Delta\tilde{T}|^{(1-\alpha)}$, where the superscript $(1-\alpha)$ is close to unity ($\alpha = 0.11$) in the rectilinear diameter for argon is so small that it cannot be noticed. Abbaci and Rizzi crossover equation of state [5] suggests a value of the specific-heat-amplitude ratio A^+/A^- that is about 5% lower than the best ratio as obtained from Renormalization-Group-Theory calculation for Ising model. Considering that the amplitude of the hook of the coexistence-curve diameter is closely related to the specific-heat amplitude A^- . Consequently, it is recurrently impossible to present any statement about the magnitude of this hook as long as the amplitude ratio is not known correctly [2, 15, 16]. Figure 3 is too coarse a scale to permit conclusions about the quality of the comparison and agreement of the Gilgen et al. [13] as well as those of Voronel et al. [14] sets of data and the coexistence curves are typically measured on the level of a few tenths percentage uncertainty, it is therefore, more appropriate and even more informative to show deviation plots. A comparison of Figure 3 is presented in more details in Figure 3a after a zoom-in view in the region very close to the critical point. In Figure 4, we show the deviations plot between the experimental data of

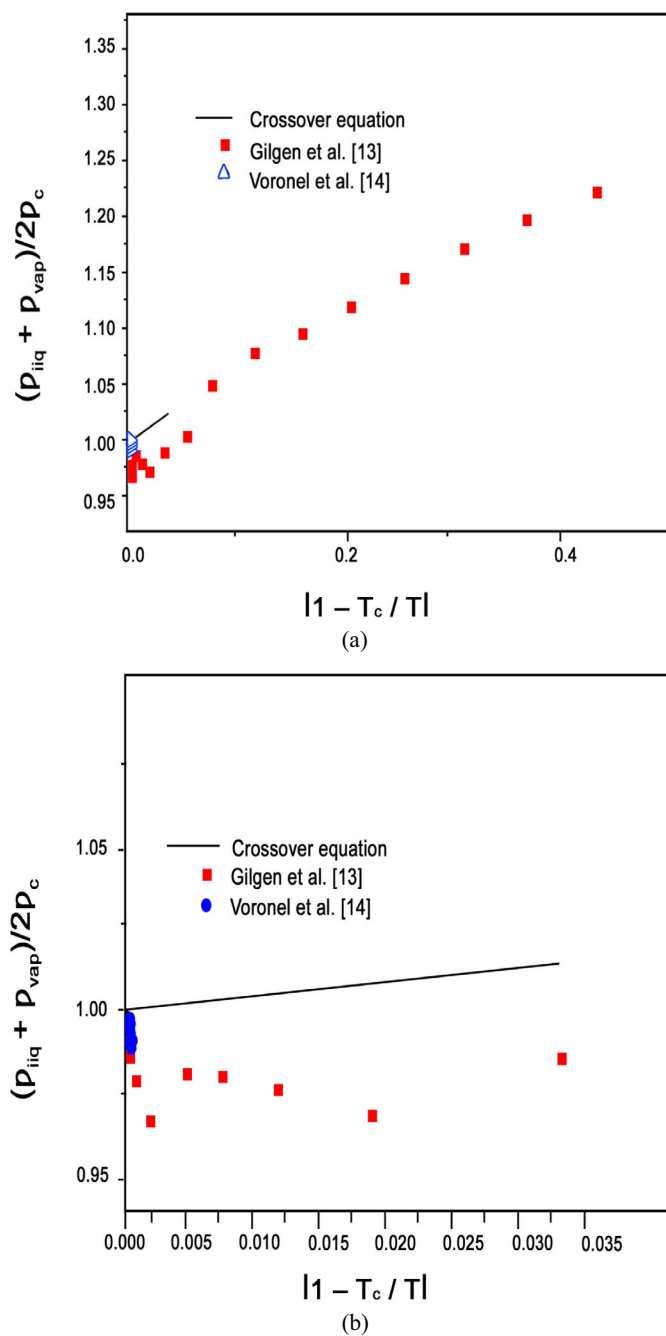


Fig. 3. (a) Rectilinear diameter for argon as a function of reduced temperature. The squares indicate the experimental data obtained by Gilgen et al. [13] and circles are those obtained by Voronel et al. [14]. The solid curve represents the calculation carried out up to temperature values within the range of validity of the crossover EOS [5]. (b) A zoom-in view of the rectilinear diameter for argon as a function of reduced temperature. The squares indicate the experimental data obtained by Gilgen et al. [13] and circles are those obtained by Voronel et al. [14]. The solid curve represents the calculation carried out up to temperature values within the range of validity of the crossover EOS [5].

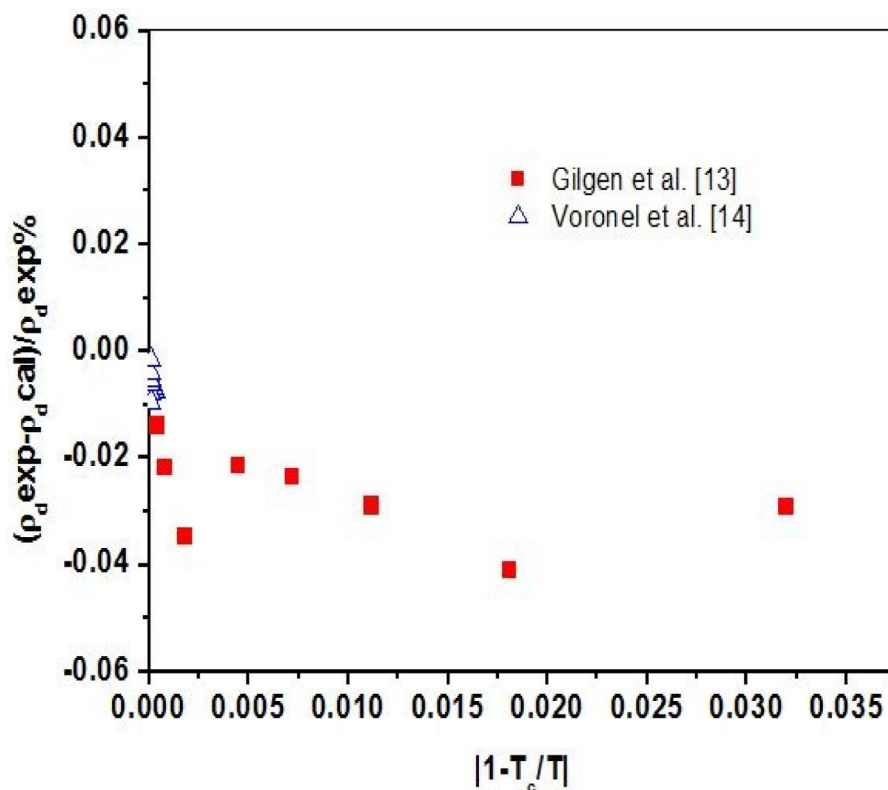


Fig. 4. Percent deviations plot between the experimental coexistence-curve diameter data and the calculated values from the crossover model EOS [5]. The squares are the data obtained by Gilgen et al. [13] and triangles are those obtained by Voronel et al. [14]. The temperature scale has been adjusted in relation to the temperature scale of Figure 3.

Gilgen et al. [13] as well as those of Voronel et al. [14] and the values calculated from the crossover model EOS [5].

The authors are indebted to Eric W. Lemmon of the NIST Boulder, USA for providing us with the essential of the data used in this work. This research was supported by the DGRST, la Direction Générale de Recherche Scientifique et du Développement Technologique, Algeria.

References

1. M.E. Fisher, *Lectures Notes in Physics*, edited by F.J.W. Hahne (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. 186
2. A. Abbaci, M.H. Samar, *High Temp. High Press.* **35/36**, 691 (2007)
3. Z.Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J.V. Sengers, *Phys. Rev. A* **42**, 4470 (1990)
4. A. Abbaci, Ph.D. thesis, University of Maryland, 1991
5. A. Abbaci, A. Rizi, *J. Mol. Liq.* **171**, 64 (2012)
6. J. Weiner, K.H. Langley, N.C. Ford, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **32**, 879 (1974)
7. M. Ley-Koo, M.S. Green, *Phys. Rev. A* **23**, 2650 (1981)
8. M.W. Pestak, R.E. Goldstein, M.W.H. Chan, J.R. de Bruyn, D.A. Balzarini, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **36**, 599 (1987)
9. A. Abbaci, *Iranian J. Chem. & Chem. Engn.* **24**, 103 (2004)

10. A. Abbaci, A. Berrezeg, *J. Soc. Alg. Chim.* **13**, 9 (2003)
11. L. Cailletet, E.C. Mathias, *R. Acad. Sci.* **102**, 1202 (1886)
12. M. Ley-Koo, M.S. Green, *Phys. Rev. A* **16**, 2483 (1977)
13. R. Gilgen, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodyn.* **26**, 383 (1994)
14. A.V. Voronel, V.G. Gorbunova, V.A. Anisimov, N.G. Shmakov, V.V. Shchekochikhina, *Sov. Phys. JETP* **36**, 505 (1973)
15. A. Abbaci, *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* **7**, 281 (2011)
16. E.R. Goldstein, A. Parola, *Acc. Chem. Res.* **22**, 77 (1989)