

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LHADJ LAKHDAR
FACULTE DE CHIMIE**



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En : CHIMIE

Spécialité : PHYSIQUE, CHIMIE THEORIQUE, CHIMIE INFORMATIQUE

Par
BAIRA Kaouther

Sur le Sujet :

***Modélisation des Propriétés
Thermodynamiques des Fluides Purs.
Cas de : Hexafluorure de Soufre.***

Mr A. Dibi	Prof	U. Batna	Président
Mr A. Abbaci	Prof	U. Annaba	Directeur de thèse
Mr A. Ferhati	Prof	U. Batna	Examineur
Mr M. H. Samar	Prof	U. Annaba	Examineur

Année universitaire 2012/2013

Abstract

The inherent fluctuations associated to the critical region make all the mean field theories unable to capture the behavior of compounds. In order to look for a global equation of state able to predict all kind of thermodynamic properties in an accurate manner and solving the problem of describing fluid properties near the critical region, we elaborated a formulation. It is necessary to couple a theory that considers these fluctuations to develop a good model describing the fluids behavior, we have used the so-called “crossover model” based on the renormalization group theory. It takes into account the scaling law in the critical point and the classical behavior far from the singular one. This model has been established on the basis of comparison of the results with selected measurements of pressure, density and temperature (P, ρ, T), isochoric heat capacity C_v and isobaric heat capacity C_p . It is recognized that the developed model represents most of the reliable experimental data accurately in a large range of validity.

Keywords: crossover, pure fluids, sulfur hexafluoride, thermodynamic properties.

Résumé

Les fluctuations inertes de la région critique rendent toutes les théories de champ moyen incapable de comprendre le comportement des composés. Afin de trouver une équation d'état globale en mesure de prévoir avec précision les propriétés thermodynamiques des fluides à proximité de la région critique, nous avons élaboré une formulation qui prend en considération ces fluctuations. Nous avons réalisé le modèle de crossover basé sur la théorie de renormalisation en tenant compte des lois d'échelles près du point critique et le comportement classique loin de celui-ci. Ce modèle a été validé sur la base d'une comparaison des résultats obtenus avec des données expérimentales sélectionnées de pression, densité et de la température (P, ρ, T), capacité calorifique isochorique C_v et isobarique C_p dans une large intervalle validité.

Mots clés : crossover, fluides purs, hexafluorure de soufre, propriétés thermodynamiques.

REMERCIEMENT

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Synthèse et de Biocatalyse Organique LSBO de la Faculté de Chimie, à l'université BADJI MOKHETAR-Annaba, sous la Direction de Mr le Professeur Azzedine ABBACI.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Azzedine ABBACI, Professeur à l'Université d'Annaba, pour avoir dirigé cette thèse ainsi que pour la confiance qu'elle m'a témoignée durant la réalisation de ce travail. Ses compétences scientifiques, son don de communiquer son savoir et ses qualités humaines témoignent d'une grande personnalité scientifique. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude et ma sincère et très amicale reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Mr Amar DIBI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également Mr A. FARHATI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté d'examiner judicieusement ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mr M. H. Samar, Professeur à l'Université d'Annaba, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont aux Professeurs Md Nadia OUNISSI et Mme Ourida OUAMERALI, responsables de l'école doctorale, ainsi qu'à tous les enseignants de cette école, qui ont contribué à ma formation.

J'exprime également une grande reconnaissance à toute l'équipe de notre laboratoire LSBO d'Annaba, pour leur esprit d'entraide et l'atmosphère très agréable et chaleureuse qui y règne. Je remercie tout particulièrement les professeurs de ce laboratoire, ainsi que mes camarades du laboratoire LSBO.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Md Aicha RIZI pour sa disponibilité, sa gentillesse et son aide.

Une pensée très forte va à ma mère, à mon frère (Saif Al Islam) et mes sœurs (Nour Al Houda, Assia et Aicha), à mes neveux Salah Eddine, Moetaz Bellah, Abd Erahmène, à mon beau oncle Faycel à toute ma famille ici en Algérie, pour leur aide et leurs encouragements. Sans eux, ce modeste travail n'aurait jamais vu le jour.

Enfin, un salut à tous mes amis, mes camarades ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près pour réaliser ce travail (Hanane, Kahina, Hind, Rabiaa, Hassina, Wahiba, Sara, Wassila, Imane, Lamia, Asma).

Sans oublier bien sur mes responsables Md Farida et Md Nabila.

DEDICACE

*Je remercie dieu pour le courage qu'il m'a donné afin de pouvoir
élaborer ce travail que je dédie à :*

*Ma mère Habiba pour ses sacrifices, pour son amour, ses
encouragements et ses prodigieux conseils, et tous ce qu'ils ont fait
pour ma réussite durant ma vie.*

*A mes sœurs Nour Al Houda, Assia et Aicha, pour les moments
agréables que nous avons passés ensemble.*

*A mon frère Saif Al Islam et mes neveux Salah Eddine, Moetaz Bellah,
Abd Erahmène.*

A mon oncle : Faycel pour son encouragement.

*A mes ami (e) s: LOUANAS Hanane, BAKHOUCHE Kahina,
BOUKARKOUR Hind, BAGHAZA Rabiaa.*

A tous ceux qui me sont chers.

KAOUTHER BAIRA

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I-1 : Diagramme de phase (P,T).

Figure I-2 : Densités des phases liquides et gazeuses le long de la courbe de coexistence. Les densités se rejoignent au point critique.

Figure I-3 : Courbe de l'équation de Van der Waals.

Figure I-4 : L'ensemble des isothermes détermine la zone de coexistence liquide-vapeur.

Chapitre III :

Figure III-1 : Différence en pourcentages entre les pressions expérimentales obtenues par Fucke et al, Claus et al et les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les déviations sont rapportées à la fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Figure III-2 : Différence en pourcentages entre les pressions expérimentales obtenues par Kamimur et al, les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les déviations sont rapportées à la fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Figure III-3 : Chaleur spécifique isochore dans la région critique du SF_6 . Les symboles représentent les données expérimentales de Beck et al. La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

Figure III-4: Chaleur spécifique isochore dans la région critique du SF_6 . Les symboles représentent les données expérimentales de Straub et al. La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

Figure III-5: Comparaison de la Chaleur spécifique isobare rapportée par Sirota et al, en fonction des densités avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales de Sirota et al. La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

Figure III-6: Comparaison de la Chaleur spécifique isobare rapportée par Sirota et al, en fonction des densités avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales de Sirota et al. La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les pressions expérimentales sont corrigées d'une valeur de 0.0115 MPa.

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I-1 : Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques.

Tableau I-2 : Valeurs d'exposants critiques pour les fluides.

Chapitre II :

Tableau II-1 : Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelles.

Tableau II-2 : Constantes universelles dans la région critique.

Tableau II-3 : Rapports d'amplitude critiques.

Chapitre III :

Tableau III-1 : Les propriétés physiques de SF_6 .

Tableau III-2 : Les paramètres critiques de SF_6 .

Tableau III-3 : Paramètres dépendant de système du modèle de crossover à six termes.

Tableau III-4 : Paramètres critiques et amplitudes critiques pour le SF_6 .

Nomenclature

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.

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

c_ρ : Paramètre d'échelle lié à la densité.

c_t : Paramètre d'échelle lié à la température.

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

\tilde{C}_v : Chaleur spécifique à volume constante.

d : Dimensionnalité de l'espace.

d_1 : 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.

r : Distance entre particules.

P : Pression.

P_c : Pression critique.

\tilde{P} : Pression adimensionnelle.

ρ : Densité.

ρ_c : Densité critique.
 $\tilde{\rho}$: Densité réduite.
 T : Température.
 T_c : Température critique.
 \tilde{T} : Température adimensionnelle.
 t : Température réduite.
 S : Entropie.
 \tilde{S} : Entropie adimensionnelle.
 U : Energie interne.
 \tilde{U} : Energie interne adimensionnelle.
 u : Constante de couplage.
 u^* : Constante de couplage au point fixe.
 V : Volume.
 W : vitesse de son.
 \tilde{W} : vitesse de son adimensionnelle.
 $\alpha, \beta, \gamma, \nu, \eta, \Delta, \omega, \omega_a$: Exposants critiques universels.
 Y : Fonction de crossover.
 Z : Fonction de partition.
 Z_M, Z_t, Z_u : Fonction d'homogénéité.
 χ : Susceptibilité.
 $\tilde{\chi}$: Susceptibilité réduite.
 Λ : Nombre d'onde de coupure.
 ξ : Longueur de corrélation.
 ϕ : Paramètre d'ordre de fluctuation.
 D, K, T, U, V : Fonction d'échelles.
 N : Constante de renormalisation.
 μ : Potentiel chimique.
 $\tilde{\mu}$: Potentiel chimique réduite.
 $\tilde{\mu}_0$: Fonction analytique du potentiel chimique.
 $\tilde{\mu}_j$: Paramètre calorifique.

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction.....	2
Bibliographie.....	6

Chapitre I: Phénomène critique

1- Introduction.....	8
2- Transition liquide – vapeur.....	8
3- Isotherme d'Andrews.....	10
4- Equation classique.....	12
4-1 exemple de l'équation de Vander Waals.....	12
4-1-1 Covolume.....	12
4-1-2 Terme d'interaction.....	13
4-1-3 Calcul du point critique.....	13
5- Puissances asymptotiques lois d'homogénéités.....	15
6-Théorie de groupe de renormalisation.....	22
Bibliographie.....	29

Chapitre II: Modèle de crossover

1-Introduction.....	32
2-Théorie de crossover.....	34

3- Amplitudes et rapports d'amplitudes	38
4-Le modèle de crossover Landau à six termes.....	42
Bibliographie.....	45

Chapitre III: Application du modèle de crossover

1- L'hexafluorure de soufre.....	47
1-1 L'historique.....	47
1-2 Propriétés physico-chimique.....	47
1-2-1 Propriétés physiques.....	47
1-2-2 Propriétés chimiques.....	48
1-3 Application de l'hexafluorure de soufre.....	49
2- Application du modèle de crossover au SF_6	50
2-1 Paramètres critiques du l'hexafluorure de soufre.....	53
3- L'équation d'état.....	54
4- Présentation du programme de calcul.....	54
4-1 Traitement des données avant calcul et ajustement.....	54
5- Résultats et discussion.....	56
5-1 Comparaison avec des données expérimentales.....	56
5-2 Propriétés Calorifiques.....	57
5-3 Détermination des paramètres dépendants l'intervalle.....	59
5-4 Amplitudes et rapport d'amplitudes.....	60
Bibliographie.....	65

Conclusion générale

Conclusion	67
Bibliographie.....	69

Annexe I

A-Relation Thermodynamiques.....	71
1- Quantités Thermodynamique Réduites.....	71
2-Relation Différentielles.....	72
3-Equations d'état.....	72
4- Quantités Thermodynamique Dérivées.....	73
B-Equation de Landau à Six Terme du modèle de crossover.....	74
1-Equation d'état.....	74
2-Dérivées thermodynamique.....	75
3- Quantité thermodynamique dérivées de premier ordre dans c.....	76
4-Dérivées de la fonction de crossover.....	76

Annexe II

Programme de calcul des propriétés thermodynamiques.....	79
1- RANGE.....	80
2- THERMO.....	83
3- COEX.....	90

4- COEXSY.....	92
5- DIEF.....	94
6- XOVER.....	99
7- Q-DATA.....	102

INTRODUCTION

Introduction

Les propriétés thermodynamiques des fluides ont fait l'objet de plusieurs recherches pendant plusieurs décades [1]. Dans l'étude des propriétés thermodynamiques on peut distinguer deux régions, une région critique caractérisée par la présence de fluctuations et une région classique caractérisée par l'absence de fluctuations. Conduites par analogie avec le modèle d'Ising à trois dimensions, la surface thermodynamique des fluides exhibe une singularité au point critique. Ce comportement peut être formulé en termes de lois d'échelles avec des exposants critiques universels et des fonctions universelles d'échelles [1, 2]. À la différence du modèle d'Ising à trois dimensions, les fluides montrent une asymétrie de la courbe de coexistence liquide-vapeur. Dans la région critique les propriétés thermodynamiques des fluides, telles que la chaleur spécifique, divergent. Par l'observation expérimentale de Backingam et al. [3] sur la divergence de la chaleur spécifique dans l'hélium liquide près de la transition de phase et par l'observation de Bagatskii et al. [4] sur la divergence de la chaleur spécifique de l'argon près du point critique vapeur-liquide, plusieurs modèles ont été mis au point [2], pour expliquer ce comportement.

Au voisinage du point critique, les systèmes magnétiques d'Ising et les systèmes fluides appartiennent à la même classe d'universalité et par conséquent, les mêmes exposants critiques et les mêmes fonctions d'échelles [1, 2]. Kadanov fut le premier à introduire le concept de classe de l'universalité [5]. Ce concept a été établi par la suite par Wilson et Fischer [6, 7], d'une manière plus précise en se basant sur la théorie du groupe de renormalisation du phénomène critique.

La théorie de groupe de renormalisation est un semi-groupe de transformations qui se base sur un ensemble de familles de correspondances. Ces transformations établissent des correspondances entre paramètres définissant des états physiques différents. On appellera cette correspondance entre paramètres, une renormalisation de paramètres. Dans de nombreux cas, cette correspondance se réduit effectivement à une modification d'échelle des paramètres, d'où le terme de renormalisation. Dans un tel cas on observe des propriétés d'homogénéités et des lois de correspondances. C'est ainsi qu'on peut appeler le groupe de renormalisation une famille de correspondance. Le développement de la théorie de groupe de renormalisation a été

effectué en premier lieu sur les systèmes magnétiques [8], et par analogie, des applications ont été faites sur les systèmes fluides [9].

Des méthodes de calcul, telles que les méthodes lois d'échelles paramétriques, etc...ont été développées pour la détermination des propriétés thermodynamiques uniquement dans la région critique. Les lois d'homogénéités pour les phénomènes critiques ont constitué vers le milieu des années 60 la base théorique phénoménologique à partir de laquelle on a pu unifier un domaine qui se diversifiait de plus en plus. Ces lois constituent une étape intermédiaire où sont introduites des hypothèses qui quelques années plus tard, trouveront confirmation dans la théorie de groupe de renormalisation appliquée aux phénomènes critiques. Les lois d'échelles critiques asymptotiques ont été formulées par Widom pour les fluides [8], et Domb et Hunter pour le modèle d'Ising [10].

Cependant, le problème est que le comportement asymptotique des lois d'échelles n'est valide que pour des températures et des densités très proches du point critique [10]. En pratique, les effets des fluctuations critiques dans les propriétés thermodynamiques sont observés dans une large plage de température et de densité autour du point critique. Par ailleurs, pour représenter des propriétés thermodynamiques des fluides dans un intervalle plus élargi autour du point critique, l'inclusion d'une description théorique du comportement critique nonasymptotique (classique) des propriétés thermodynamiques est nécessaire.

Loin du point critique les propriétés thermodynamiques des fluides son bien représenté par une équation d'état classique type Van der Waals ou autres équations classiques type de Van der Waals modifiées. Ces équations ne sont pas valables au voisinage de la région critique vu leurs incapacités de prendre en compte les fluctuations de paramètres thermodynamiques telles que la densité. Il est bien établi qu'une équation d'état mathématiquement analytique ne rapporte pas le comportement thermodynamique correct des fluides dans la région critique. Une équation d'état qui est valable dans la région critique ne peut pas être extrapolée en dehors de cette région. Par conséquent, pour l'étude des propriétés thermodynamiques des fluides sur un grand intervalle de température et de densité, on doit utiliser une équation d'état unifiée qui rapporte une bonne concordance avec des données expérimentales aussi bien dans la région critique que dans la région classique loin du point critique. Une telle équation est disponible est basée sur le formalisme du modèle de crossover [11, 9].

Cependant, la formulation de deux équations correspondantes à deux zones distinctes entraîne des discontinuités des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante. Pour résoudre ce problème de discontinuité, une équation d'état unifiée basée sur le formalisme du crossover a été introduite [11] et qui a la particularité de traiter les propriétés thermodynamiques au voisinage du point critique ainsi que dans la région classique sans que des discontinuités des propriétés entre ces deux régions ne soient observées.

À partir des premiers travaux de Nicoll et al [12, 13], qui ont développé la base du modèle de crossover pour représenter les propriétés thermodynamiques des fluides dans la région critique [9, 14]. Plusieurs tentatives ont été employées pour décrire le comportement thermodynamique de plusieurs systèmes [2]. Le modèle qui sera utilisé dans ce travail est basé sur la théorie de groupe de renormalisation des phénomènes critiques pour inclure les effets coopératifs liés aux fluctuations critiques à longue portée jusqu'à un nombre microscopique maximal.

L'équation d'état de ce travail contient des termes ou des paramètres dépendants uniquement de la substance étudiée. La détermination d'un système de paramètres dépendants de la substance à partir du modèle de crossover modifié par Abbaci et al [15] constitue le sujet de notre recherche. On est donc ramené à la détermination d'une équation unifiée capable de prédire le comportement thermodynamique des fluides dans la région critique ainsi que dans la région classique.

Des travaux sur la formulation d'équation d'état sur le dioxyde de carbone [16], l'éthane [17], l'argon [18], ont été menés avec succès. On s'intéresse à des substances, de par leurs particularités et importances, dans le secteur industriel, L'hexafluorure de soufre (SF_6) a été choisi pour son importance dans le secteur industriel. Le but de cette étude est de vérifier la fiabilité des données expérimentales du SF_6 et de modéliser une équation à partir d'un ajustement de plusieurs paramètres de l'équation d'état.

Le premier chapitre traitera les transitions de phase liquide-vapeur, on évoquera l'équation de Van der Waals, les lois d'homogénéité et le groupe de renormalisation.

Le deuxième chapitre, nous présentons le modèle de crossover pour expliquer le comportement des propriétés thermodynamiques de l'hexafluorure de soufre SF_6 au point critique.

Le troisième chapitre est consacré à l'application du modèle de crossover à la substance de l'hexafluorure de soufre SF_6 .

Nous concluons ce mémoire par des remarques générales dans lesquelles nous dégagerons les principaux résultats de notre travail puis nous citerons les perspectives qui en découlent. Des appendices regrouperont l'ensemble des relations thermodynamiques nécessaires à la détermination de toutes les propriétés déduites à partir du modèle étudié seront présentés. A la fin nous présentons le programme de calcul des propriétés thermodynamiques du l'hexafluorure de soufre SF_6 .

Bibliographie

- [1] M. E. Fisher. Vol. 186 of lectures Notes in Physics, (Hahne, F. J. W, ed.), Springer-Verlag, Berlin, 222 (1982), 1.
- [2] A. Abbaci, *J. S. A. C.* 4 (1) (1994), 97.
- [3] C. Buckingham and W. M. Fairbank, in *Progr. Low. Temp. Phys.* Vol III, edited by C. J. Gorter (North-holand, Amesterdam, 1961), P80.
- [4] M. I. Bagatskii, A. V. Voronel and V. G. Gusak, *Sov. Phys. JETP* 16 (1963), 517.
- [5] L. P. Kadanov, *Physics.* 2 (1966), 263.
- [6] K. G. Wilson, *Physics. Rev.* B4 (1971), 3174.
- [7] M. E. Fisher, *Rev. Phys.* 46 (1974), 597.
- [8] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 43 (1965), 3898.
- [9] A. Abbaci, *Ph. D. Thesis*, University of Maryland. (1991), 193.
- [10] C. Domb and D. L. Hunter, *Proc. Phys. Soc.* (London) 86 (1965), 1147.
- [11] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* 42 (1990), 4470.
- [12] J. F. Nicoll, *Phys. Rev. A* 24 (1981), 2203.
- [13] J. F. Nicoll, P.C. Albright, *Phys. Rev. B* 31 (1985), 4576.
- [14] A. Abbaci, Proc. 10th Meeting on Supercritical Fluids. Colmar, France (2005).
- [15] A. Abbaci and J. V. Sengers. Technical Report No. BN 1111, Institute for Physical Science and Technology, University of Maryland, College Park, MD, (1990).
- [16] A. Abbaci, A. Acidi, *Studii și Cecetări Științifice - Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii Industrie Alimentară.* 7 (2) (2006), 259-268.
- [17] A. Abbaci, *Journal of Molecular Liquids.* 118 (2005), 31.
- [18] A. Rizi, A. Abbaci, *Journal of Molecular Liquids.* 171 (2012), 64.

CHAPITRE I

1- Introduction

Les transitions de phase sont omniprésentes dans la nature, la recherche sur ces phénomènes est importante pour comprendre le fonctionnement de l'univers, toutes les transitions peuvent passer du point critique :

- 1- Transition liquide-vapeur.
- 2- Transition conducteur-supraconducteur.
- 3- Transition ferromagnétique-paramagnétique.

La transition de phase liquide-gaz, matériau conducteur-supraconducteur, ou le passage du ferromagnétisme-paramagnétisme sont des phénomènes que l'on dénomme transitions de phase. Une transition de phase se produit lorsqu'il existe une singularité dans une fonction thermodynamique ou dans les dérivées de celles-ci.

2- Transition liquide-vapeur (liquide-gaz)

Pour illustrer la transition liquide-gaz, on utilise généralement un diagramme de phase (P, T), de la figure I-1. On note que la courbe de vaporisation, sur laquelle coexistent les phases liquides et gazeuses, débute par un point triple (T_r) et se termine par un point critique (C). Au-delà de ce point critique, il n'existe plus de distinction entre les deux phases fluides. On parle plutôt de fluide supercritique.

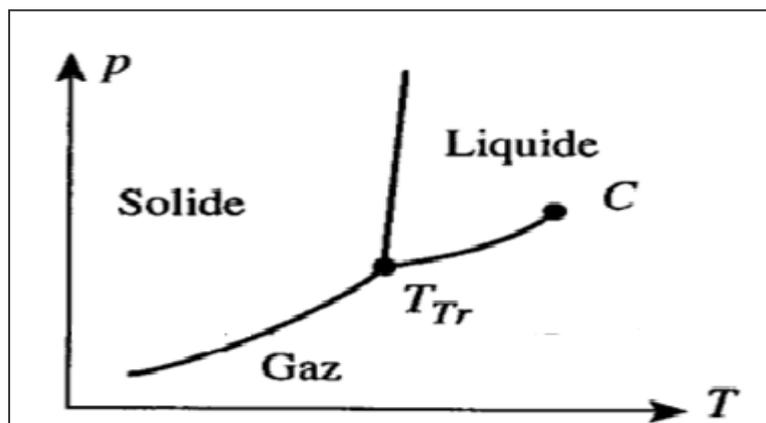


Figure I-1 : Diagramme de phase (P, T).

En traversant la courbe de vaporisation d'une pression élevée vers une pression faible, on passe brutalement d'un état liquide de densité ρ_l à un état gazeux de densité ρ_g . Cela se traduit par une variation importante de la densité $\Delta\rho = (\rho_l - \rho_g)$ du système. Le volume naturel du système V s'étend donc brutalement. Cette transition de phase s'accompagne également d'un saut d'entropie ΔS , qui s'exprime par la présence d'une chaleur latente $L = T\Delta S$ nécessaire à la vaporisation. En thermodynamique, on relie ce saut d'entropie à la pente de la courbe de vaporisation via la relation de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (1.1)$$

que l'on obtient en égalant les potentiels chimiques des deux phases le long de la ligne de coexistence. Si l'on trace l'allure des densités ρ_l du liquide et ρ_g du gaz le long de la courbe de coexistence, comme le montre la figure I-2, on remarque que la variation de densité $\Delta\rho$ s'annule au-delà de la température critique T_c . Il n'y a plus de transition au delà de ce point particulier.

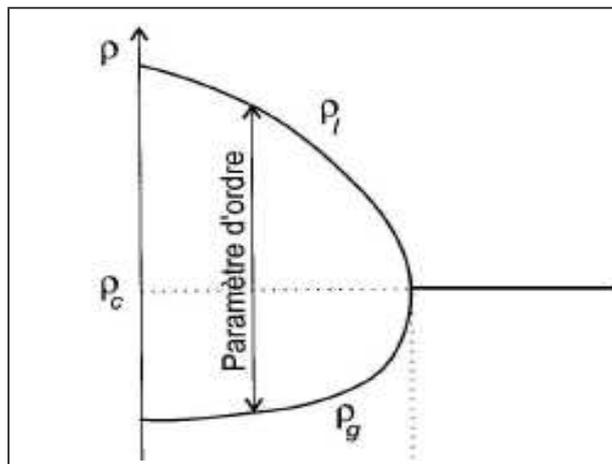


Figure I-2 : Densités des phases liquides et gazeuses le long de la courbe de coexistence. Les densités se rejoignent au point critique.

Le point critique d'un fluide est un point où le fluide lors d'une transformation de phase, ne répond ni aux propriétés de la première phase ni à la deuxième. Le phénomène critique associé à la transition de phase liquide-vapeur a été étudié durant plusieurs décennies commençant par le travail d'Andrews [1] et de Van der Waals [2].

Près du point critique à l'approche d'une transition de phase, les fluctuations deviennent prépondérantes et induisent souvent des divergences dans les différentes réponses du système. Les auteurs ont observés pour la première fois dans les fluides une forte diffusion lumineuse près de la transition liquide-gaz (opalescence critique). Cela vient du fait que les gouttes de taille micrométrique diffusent fortement la lumière.

Une façon phénoménologique de traiter ces zones de transition a été proposée par Landau pour des transitions de deuxième ordre [3]. Pour une transition de phase donnée, on identifie un paramètre d'ordre, dont les fluctuations divergent à la transition. Ces transitions s'accompagnent en général d'une coupure de symétrie, et le paramètre d'ordre mesure le degré d'ordre qui apparaît dans la phase la moins symétrique.

Landau propose alors de développer le potentiel thermodynamique approprié en puissance du paramètre d'ordre près de la température critique [3], ce qui permet alors de déduire les différentes réponses quand on s'approche de la température critique.

3- Isothermes d'Andrews

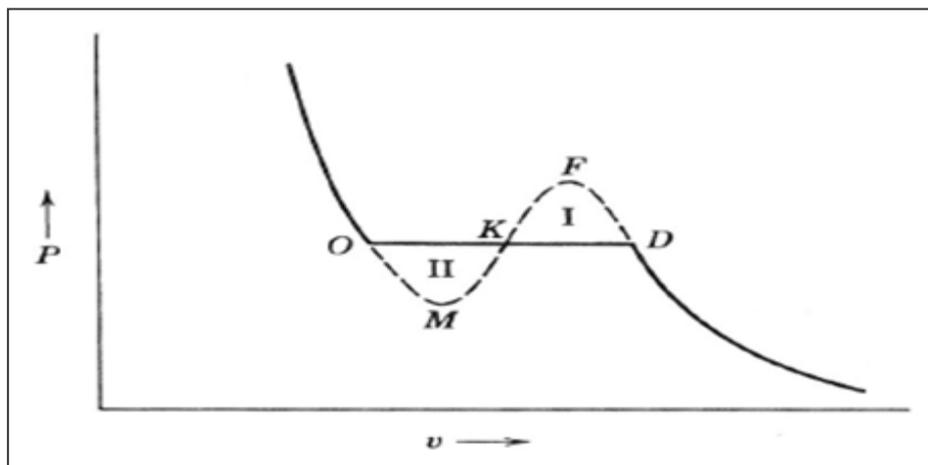


Figure I-3 : Courbe de l'équation de Van der Waals

Pour des températures élevées les isothermes $p(V)$ sont monotones. A des températures moins élevées, les isothermes ont un maximum et un minimum, à chaque valeur de p correspondent trois valeurs de V . Les deux régimes sont séparés par le point critique (T_c, P_c, ρ_c) .

Lorsque $T < T_c$, il existe une région où gaz et liquide sont simultanément présents et la pression reste alors normalement constante. Des considérations thermodynamiques [4, 5] permettent de déterminer la pression avec la condition surface $(OMK) = \text{surface}(KFD)$, par égalités des potentiels chimiques des phases liquide-vapeur en coexistences, voir la figure I-3.

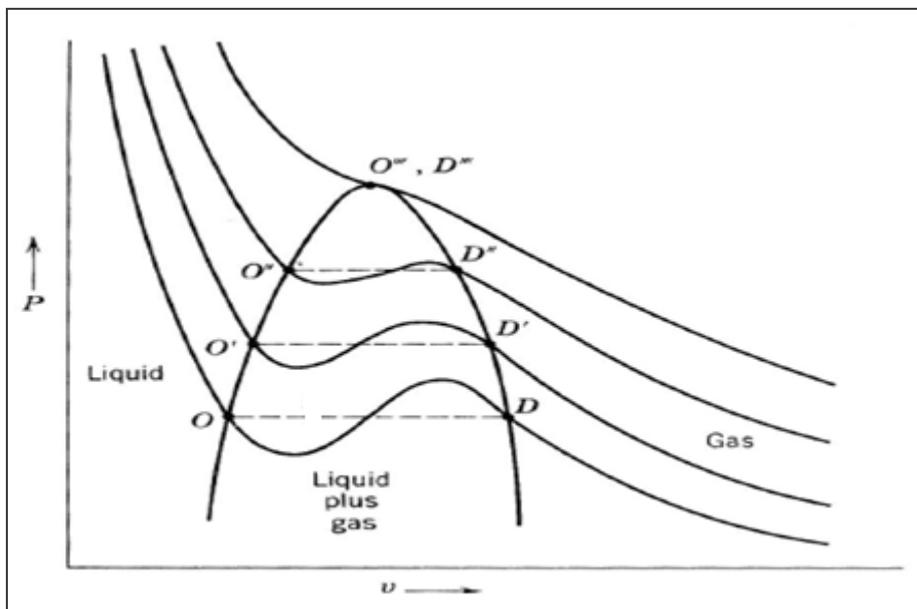


Figure I-4 : L'ensemble des isothermes détermine la zone de coexistence liquide-vapeur.

Cette courbe représente l'enveloppe des points O et D des isothermes à différentes températures. A température supérieure à la température critique, il n'existe plus de transition de phase entre le gaz et le liquide : il devient impossible de liquéfier un gaz en le comprimant. Dans cet état, on parle de fluide supercritique. Un tel fluide possède des propriétés gazeuses, mais se comporte aussi comme un solvant vis-à-vis de solide.

4- Equation classique

4-1 Exemple de l'équation de Van der Waals

Une équation d'état d'un corps pur est une relation mathématique qui lie la température T , la pression P et le volume molaire V . La plus simple des équations d'état, et celle d'un gaz parfait pur :

$$PV = RT, \quad (1.2)$$

En 1873, Van der Waals a formulé une équation d'état classique d'un gaz réel. Contrairement à l'équation d'un gaz parfait, l'équation de Van der Waals tient compte des interactions intermoléculaires et par conséquent, cette équation d'état fait apparaître une transition de phase liquide-vapeur. La forme générale de l'équation d'état de Van der Waals est :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad (1.3)$$

Où P est la pression totale, V est tout le volume, T est la température absolue, n est le nombre de molécules, a et b sont des constantes. A T constante, cette équation une fois résolue pour la pression en fonction du volume, donne une description simple et satisfaisante des transitions de phase liquides-vapeur. L'équation d'état de Van der Waals est maintenant modifiée dans diverses formes et ses modifications ont trouvé beaucoup d'applications dans l'analyse des propriétés thermodynamiques des fluides purs et des mélanges dans les systèmes macroscopiques d'intérêt scientifique et industriel.

4-1-1 Covolume

Les molécules sont considérées comme des sphères impénétrables de rayon r . L'équation d'état de Van der Waals est établie telle que le volume disponible est celui de l'enceinte moins celui des molécules d'où $(V - nb)$. Le coefficient b est appelé covolume ; il est lié au « rayon » des molécules

$$b = \frac{4\pi}{3} N_a r^3, \quad (1.4)$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro et vaut $6.022 \cdot 10^{23}$ molécules par mole. Le rayon r est de l'ordre de 1nm ce qui est cohérent avec la taille réelle des molécules.

4-1-2 Terme d'interaction

L'équation d'état peut s'écrire en identifiant la pression

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (1.5)$$

Le premier terme correspond à la pression cinétique du gaz selon la loi des gaz parfait. Le second terme est la pression moléculaire du gaz et rend compte d'un caractère attractif des molécules entre-elles à grande distance. Elle est négative et correspond à une diminution de la pression sur les parois de l'enceinte.

4-1-3 Calcul du point critique

Comme la dérivée d'un point à tangente horizontale est nulle et comme la dérivée seconde d'un point d'inflexion est nulle, il se caractérise par

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = 0, \quad \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_T = 0 \quad (1.6)$$

La dérivation et la seconde dérivation de la pression de l'équation de Van der Waals donne

$$\frac{d}{dV} \left[\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right] = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} \quad (1.7)$$

Et

$$\frac{d^2}{dV^2} \left[\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right] = -\frac{2nRT}{(V-nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4} \quad (1.8)$$

Avec l'équation d'état elle-même, on obtient un système de trois équations à trois inconnues.

$$-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} = 0, \quad -\frac{2nRT}{(V-nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4} = 0, \quad \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} - P = 0 \quad (1.9)$$

Sa résolution conduit à la valeur du volume critique, de la température critique et de la pression critique

$$V_c = 3nb, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1.10)$$

Les coefficients a et b se calculent de même à partir de la pression et de la température critique qui sont mesurables

$$a = \frac{27RT_c^2}{64P_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.11)$$

La densité massique critique se calcule à partir du volume critique et de la masse molaire M_M

$$\rho_c = \frac{m}{V_c} = \frac{nM_M}{V_c} = \frac{M_M}{3b} \quad (1.12)$$

Les propriétés du point critique sont les suivantes :

- Le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T$ est infini.
- Cette divergence entraîne de grandes fluctuations de densité au sein du fluide engendrant une opalescence diffusant la lumière.
- L'enthalpie et l'entropie de vaporisation s'annulent.

5- Puissances asymptotiques lois d'homogénéités

Le modèle d'Ising présente un hamiltonien basé sur la sommation de spins voisins d'une structure magnétique. Le tous multiplié par une constante de couplage, accompagnée d'un signe négatif. La fonction de partition, qui donne accès à toutes les fonctions thermodynamiques en utilisant l'hamiltonien d'Ising a pu décrire le phénomène de transition critique dans les structures magnétiques. Ainsi au-dessus du point critique on constate un état paramagnétique. Une situation de désordre caractérisée par la disposition aléatoire des spins. Au-dessous de la température critique, un état ferromagnétique caractérisé par la disposition ordonnée des spins.

La transition de phase au point critique est caractérisée par un paramètre d'ordre M [6]. Pour le modèle d'Ising M est une moyenne d'aimantation. Pour les fluides M est plus compliqué mais asymptotiquement proche du point critique, il devient proportionnel à la différence $\Delta\rho$ entre la densité réelle ρ et la densité 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, proche du point critique, h est proportionnel à la différence $\Delta\mu$ entre le potentiel chimique $\mu(\rho_c, T)$ et son équivalent à la densité critique ρ_c et à la même température T [7, 8].

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 fluide χ_T est proportionnel à $\rho^2 K_T$ ou K_T est la compressibilité isotherme [7]. Selon le théorème de fluctuation-dissipation $\chi_T \propto \int d\vec{r} G(r)$, ou $G(r)$ 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 [7].

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_{cxe} le long de la courbe de saturation (courbe de coexistence) devient

$$M_{cxe} \propto |t|^\beta \quad (1.13)$$

Où t est la variable de température-analogue qui asymptotiquement, près du point critique, devient proportionnelle à ΔT qui est la différence entre la température T et la température critique T_c . La chaleur spécifique C à $M = 0$ au-dessus de la température critique et dans la phase de transition $M = M_{cxe}$ au-dessous de la température critique varie selon la loi :

$$C \propto |t|^\alpha \quad (1.14)$$

Et la fonction de réponse χ_T varie comme :

$$\chi_T \propto |t|^{-\gamma} \quad (1.15)$$

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

$$h \propto \pm |M|^\delta \quad (1.16)$$

Ces lois de puissance suivent la forme de la partie critique ΔA de la densité de l'énergie libre qui satisfait à la loi d'échelle asymptotique ayant la forme [9] :

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \quad (1.17)$$

Où la fonction f à l'exception de l'amplitude dépendante du système, est une fonction d'échelle universelle. La loi d'échelle (1.17) implique que les exposants critiques α, β, γ et δ sont liés par [7] :

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1) \quad (1.18)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (1.19)$$

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

$$G(r) \propto (1/|r|^{1+\eta}) \quad (1.20)$$

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

$$\xi \propto |t|^{-\nu} \quad (1.21)$$

Les exposants de la fonction du corrélation ν , η et les exposants thermodynamiques α , β et γ sont reliés par [7]

$$\gamma = 2(\nu - \eta) \quad (1.22)$$

$$3\nu = 2 - \alpha \quad (1.23)$$

Comme mentionné ci-dessus la loi d'échelle (1.17) est seulement correcte asymptotiquement. Elle peut être considérée comme le premier terme du développement de Wegner de la forme générale

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \left[1 + |t|^\Delta f_1(M/|t|^\beta) + \dots \right] \quad (1.24)$$

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

Pour pouvoir appliquer les lois de puissance et les lois d'échelles critiques, nous formons toutes les propriétés thermodynamiques adimensionnelles à l'aide de la température critique T_c , la densité critique ρ_c , et la pression critique P_c .

Où T la température, ρ la densité, P la pression, μ le potentiel chimique, A/V la densité d'énergie libre de Helmholtz, C_v/V la densité de la capacité de la chaleur isochorique et

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

$$\tilde{T} = -T_c/T, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho_c, \quad \tilde{P} = PT_c/TP_c, \quad (1.25)$$

$$\tilde{\mu} = \mu\rho_c T_c/TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c/VTP_c, \quad \tilde{C}_v = C_v T_c/VP_c, \quad (1.26)$$

$$\tilde{\chi}_T = (\partial\tilde{\rho}/\partial\tilde{\mu})_T \quad (1.27)$$

En outre nous définissons :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{T} &= \tilde{T} + 1, & \Delta\tilde{\rho} &= \tilde{\rho} - 1 - d_1\Delta\tilde{T}, & \Delta\tilde{A} &= \tilde{A} - \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) - \tilde{A}_0(\tilde{T}), \\ & & & & \Delta\tilde{\mu} &= \tilde{\mu} - \tilde{\mu}_0(\tilde{T}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

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

Pour décrire le comportement des propriétés thermodynamiques du système au voisinage du point critique, on définit les 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-1.

La notation, $T \rightarrow T_c^+$ désigne la température au-dessus du point critique, et $T \rightarrow T_c^-$ en dessous du point critique. Les valeurs théoriques des exposants critiques pour la classe d'universalité d'Ising à trois dimensions comme le système ont été rapportées par beaucoup de nombreux chercheurs. [10, 11].

Tableau I-1 : Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques

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

Les valeurs adoptées pour les exposants critiques dans ce mémoire sont indiquées dans le tableau I-2. Ces valeurs sont en bon accord avec les prévisions théoriques courantes [12-14]. Les classes d'universalité impliquent également des relations universelles parmi les rapports d'amplitude de toutes les lois thermodynamiques asymptotiques de puissance. Par exemple, l'universalité de la fonction f de graduation dans l'équation (1,17) 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 Tableau II-3 sont universels [11, 12, 14-16]. De même, l'universalité de la fonction f_1 de graduation dans l'équation (1,24) implique que les rapports de la correction aux amplitudes de graduation telles que A^+ / A^- aussi bien Γ^+ / Γ^- sont également l'universel [12].

Tableau I-2 : Valeurs d'exposants critiques pour les fluides

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

6- Théorie de groupe renormalisation

La description moderne de la théorie des systèmes, près du point critique, est basée sur la théorie du groupe de renormalisation (GR) [17]. 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 [18] :

$$H_{LGW} = \int_{\Lambda} H(\Phi(x)) d^d x \quad (1.29)$$

$$H = \frac{1}{2} t \Phi^2(x) + \frac{1}{2} [\nabla \Phi]^2 + \frac{u \Lambda^\varepsilon}{4!} \Phi^4(x) - h(x) \Phi(x) \quad (1.30)$$

Avec $\varepsilon = 4 - d$.

La variation $\Phi(x)$ est le paramètre d'ordre de fluctuation. En général, $\Phi(x)$ est un vecteur, mais est 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 $(T - T_c)/T$, 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 [19-21] ont rapporté que cet Hamiltonien convenait à la description des propriétés des fluides dans la zone critique. Son application suivra plus tard.

Près du point critique, la longueur de corrélation ξ diverge à cause des fluctuations importantes du paramètre d'ordre et devient la longueur microscopique dominante. La fonction de partition associée à l'Hamiltonien LGW [18, 22]. Ceci est donné par l'intégrale fonctionnelle :

$$Z = \int D\Phi(x) e^{(-\beta H)} = N e^{(-\beta A)} \quad (1.31)$$

Où $\beta = (K_B T)^{-1}$, N est une constante de normalisation et A l'énergie libre de Helmholtz. Actuellement 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 [18]; elle dépend aussi de la partie singulière $\Delta\tilde{A}_r$ de la densité d'énergie libre de Helmholtz. Au voisinage du point critique Λ est considéré infini. Les variables t, M et la constante u doivent être renormalisation, de sorte que la densité d'énergie libre de Helmholtz soit finie et indépendante de la coupure Λ . Un terme supplémentaire t^2 de kernel qui vient du solution de la théorie du groupe de renormalisation doit être inclus dans la densité de l'énergie libre [15]. En ce qui concerne la renormalisation des variables t, M et de la constante de couplage u , les fonctions vertex renormalisée sont finies au point critique. L'existence d'une théorie renormalisée implique [23]

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = \Delta \Gamma_N \quad (1.32)$$

Où le coté droit 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. En conséquence de quoi et près du point critique, le coté gauche de l'équation (1.32) doit s'annuler, cela suppose que $\Delta \Gamma_N \propto t / \Lambda^2$ [15]. En négligeant ce terme, nous obtenons.

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = 0 \quad (1.33)$$

Les variables renormalisées sont:

$$t_r = Z_t^{-1} t, \quad M_r = Z_M^{-1/2} M, \quad u_r = Z_u^{-1} u \quad (1.34)$$

Où Z_t, Z_M , et Z_u sont des fonctions d'homogénéité (scaling fonctions). L'application (1.32) à la densité de l'énergie libre de Helmholtz [24, 25] produit une équation différentielle renormalisée de la forme [18, 21, 23].

$$\mathcal{R} \Delta \tilde{A}_r = -\frac{1}{2} t^2 \Lambda^{-(4-d)} B(u) \quad (1.35)$$

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

$$\mathcal{R} = \left\{ \Lambda \frac{\partial}{\partial \Lambda} + B(u) \frac{\partial}{\partial u} + \left[2 - \frac{1}{\nu(u)} \right] t \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \eta(u) M \frac{\partial}{\partial M} \right\} \quad (1.36)$$

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

$$\eta(u) = -\Lambda \frac{\partial \ln Z_M}{\partial \Lambda} \quad (1.37)$$

$$B(u) = u \Lambda \frac{\partial \ln Z_u}{\partial \Lambda} \quad (1.38)$$

$$2 - \frac{1}{\nu(u)} = \Lambda \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \Lambda} \quad (1.39)$$

A part les termes d'ordre η , la fonction $B(u)$ dans l'équation (1.35) peut être prise comme unité [15, 18].

L'équation de renormalisation (1.35) 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 [15, 26] ont utilisé l'équation afin de développer la théorie de crossover en utilisant un développement en termes de $\varepsilon = 4 - d$. Bagnuls et son groupe de recherches [27, 28] ont considéré la solution d'une équation similaire pour les systèmes à 3 dimensions. Dohm et son groupe ont recherché la solution d'une équation similaire pour les propriétés thermodynamiques de He^4 près de la phase de transition superfluide [29, 30]. L'équation (1.35) peut être officiellement résolue par la méthode des caractéristiques. La solution satisfait à une relation d'homogénéité de la forme :

$$\Delta \tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta \tilde{A}_r \left[tT(l), MD^{1/2}(l); u(l), \Lambda(l) \right] - \frac{1}{2} t^2 K(l) \quad (1.40)$$

Avec

$$\Lambda(l) = \Lambda e^{-l} \quad (1.41)$$

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

$$\frac{du(l)}{dl} = -B[u(l)] \quad (1.42)$$

Avec

$$u(0) = u \quad (1.43)$$

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

$$T(l) = \exp \left[- \int_0^l \left(2 - \frac{1}{v[u(s)]} \right) ds \right] \quad (1.44)$$

$$D(l) = \exp \left[\int_0^l \eta[u(s)] ds \right] \quad (1.45)$$

$$K(l) = \Lambda^{-1} \exp \left[\int_0^l B[u(s)] T^2(s) e^s ds \right] \quad (1.46)$$

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

$B(u = u^*)$, donc

$$\left[\frac{du(l)}{dl} \right]_{u=u^*} = 0 \quad (1.47)$$

Pour la valeur du point fixe u^* , nous utilisons [9, 31]

$$u^* = 0.472 \quad (1.48)$$

Au point fixe

$$\nu = \nu(u^*) = 0.63, \quad \eta = \eta(u^*) = 0.033 \quad (1.49)$$

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 au 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 $u = u^*$. Elles 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 prend pour valeur 0.51, et $\omega = 0.81$ [13, 14].

Ceci est donné par :

$$\left[\frac{dB(u)}{du} \right]_{u=u^*} = \omega = \Delta/\nu = 0.80952 \quad (1.50)$$

L'équation de gauche (1.40) est la densité de l'énergie libre réelle d'un système. Il est évident que cette densité 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 [21, 32], telle que $\Delta\tilde{A}_r$, pourra décrire la partie singulière de l'énergie libre. Une manière de manipuler cette procédure est de séparer l'énergie libre en deux parties, à savoir, la partie fluctuante $\Delta\tilde{A}_{fluct}$ et la partie du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$, nous avons

$$\Delta\tilde{A}_r = \Delta\tilde{A}_{fluct} + \Delta\tilde{A}_{cl}(K, M; \Lambda, u) \quad (1.51)$$

Où K représente le paramètre masse [15], donné par :

$$K^2 = t + \frac{1}{2}u\Lambda^\varepsilon M^2 \quad (1.52)$$

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

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}(l^*) = 0 \quad (1.53)$$

La condition (1.53) produit une valeur de paramètre l^* qui n'est plus arbitraire mais qui est fonction de t , de M et de la constante de couplage u . En utilisant ce point de rencontre, nous obtenons pour la densité de l'énergie libre de Helmholtz l'expression suivante :

$$\Delta\tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta\tilde{A}_{cl} \left[tT(l^*), MD^{1/2}(l^*); u(l^*), \Lambda e^{-l^*} \right] - \frac{1}{2} t^2 K(l^*) \quad (1.54)$$

Comme démontré plus haut, la fonction du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$ a un développement Landau de la forme [33]

$$\Delta\tilde{A}_{cl} = \frac{1}{2} tM^2 + \frac{1}{4!} u\Lambda^\varepsilon M^4 + \dots \quad (1.55)$$

$$K^2 = tT(l^*) + \frac{1}{2} u\Lambda^\varepsilon U(l^*)D(l^*)M^2 \quad (1.56)$$

Où

$$u\Lambda U(l^*) = u(l^*)\Lambda(l^*) \quad (1.57)$$

Si nous choisissons la trajectoire $M = 0$, la solution du point de rencontre (1.51) est

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}[x_0, 0, u(l^*)] = 0 \quad (1.58)$$

Où la racine x_0 satisfait à l'équation :

$$K(l^*) = \Lambda e^{-l^*} x_0 [u(l^*)] \quad (1.59)$$

C'est une tâche stimulante que de résoudre l'équation du point de rencontre dans le cas où $M \neq 0$. Nicoll et Albright ont résolu ce problème en utilisant un développement en ε [15].

Bibliographie

- [1] T. Andrews, *Philos. Trans. Roy. Soc. London.* 159 (1869), 575.
- [2] J. D. Van der Waals, *Over de continuïteit van den gas - en vloeistofoestand*, Doctoral dissertation, University of Leiden, (1873).
- [3] L. D. Landau, *J. Exp. Theor. Phys.* [Phys. Z. Sowjetunion, 11 (1937), 26], 7 (1937), 19.
- [4] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover publications, New York (1956).
- [5] J. Rossel, *Physique Générale*, Griffon, Neuchâtel (1970).
- [6] M. E. Fisher, in *Lecture Notes in Physics 186*, edited by F. J. W. Hahne (Springer-Verlag, Berlin, 1982), p 1.
- [7] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, in *Progress in liquid physics*, edited by C. A. Croxton, (Wiley, New York, 1978), p 103.
- [8] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986), 189.
- [9] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* 158 (1967), 176.
- [10] G. A. Baker, B. G. Nickel, M. S. Green and D. I. Meiron, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976), 1351.
- [11] A. Aharony and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* B13 (1976), 3080.
- [12] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986), 189.
- [13] D. Z. Albert, *Phys. Rev.* B25 (1982), 4810.
- [14] A. J. Liu and M. E. Fisher, *Physica.* A136 (1989), 35.
- [15] J. F. Nicoll and P. C. Albright, *Phys. Rev.* B31 (1985), 4576.
- [16] C. Bervillier, *Phys. Rev.* B34 (1986), 8141.
- [17] K. G. Wilson and J. Kogut, *Physics Reports* 12C (1974), 75.
- [18] E. Brezin, J. Le Guillou, and J. Zinn-Justin, edited by C. Dohm and M. S. Green (Academic, New York, 1976), vol 6.
- [19] J. Hubbard and P. Sehofield, *J. Phys. Lett.* A40 (1972), 245.
- [20] C. Vause and J. Sak, *J. Phys.* A21 (1980), 2099.
- [21] J. F. Nicoll, *Phys. Rev.* A24 (1981), 2203.
- [22] *Statistical Field Theory* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1988).
- [23] D. J. Amit, 2nd ed. (World Scientific, Singapore, 1984).
- [24] Z. Y. Chen, P. C. Albright and J. V. Sengers, *Phys. Rev.* A41 (1990), 3161.
- [25] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, and J. V. Sengers, *Phys. Rev.* A42 (1990), 4470.
- [26] J. F. Nicoll and J. K. Bhattacharjee, *Phys. Rev.* B23 (1981), 389.
- [27] C. Bagnuls and C. Bervillier, *J. Phys. Lett (Paris)* 45 (1984), L-95.

- [28] C. Bagnuls and C. Bervillier, D. J. Meiron and B. G. Nickel, *Phys. Rev.* B35 (1987), 3585.
- [29] V. Dohm, *Z. Phys. Lett.* 53 (1984), 1379
- [30] R. Schloms and V. Dohm, *Nucl. Phys.* B328, (1989), 639.
- [31] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *J. Phys. Lett.* 46, (1985), L-137; *J. Physique* 48. (1987), 19.
- [32] D. R. Nelson and E. Domany, *Phys. Rev.* B13 (1976), 236.
- [33] A. A. Patashinskii and V. I. Pokrovskii. (Pergamon, New York, 1979).

CHAPITRE II

1- Introduction

Près du point critique, les propriétés thermodynamiques des fluides peuvent être décrites en termes d'équations d'échelles [1, 2]. En dehors de la zone critique, on utilise communément une équation d'état pratique qui reste analytique au point critique [3]. Les équations classiques n'expliquent pas les effets de fluctuations critiques qui sont observés dans un grand intervalle de température et de densité autour du point critique. D'autre part, la validité des équations d'échelle est restreinte à un petit intervalle de température et de densité au voisinage du point critique [4]. Par conséquent, afin de représenter la surface thermodynamique, on doit combiner l'équation d'échelle fondamentale en dehors de la région critique avec l'équation classique loin du point critique, cependant l'usage de deux formulations correspondant à deux zones différentes entraîne des discontinuités dans les propriétés thermodynamiques aux limites séparant les deux régions, spécialement pour la chaleur spécifique isochorique.

Chen, Albright et Sengers (CAS), en se basant sur les travaux de Nicoll et al [5] ainsi que Albright et al [6], ont développé une méthode pour le développement classique de Landau pour l'énergie libre thermodynamique en une énergie libre thermodynamique renormalisée qui contient les effets non-asymptotiques des fluctuations critiques. A titre d'exemple, (CAS) ont appliqué la procédure à un développement de Landau à deux termes [7]. Cependant, le modèle proposé par (CAS) reste insuffisant. D'autres difficultés ont été rencontrées, telles que l'incapacité de représenter les propriétés thermodynamiques dans un plus large intervalle de température et de densité. Donc dans ce mémoire, nous utilisons les résultats obtenus pour un nombre arbitraire de termes dans le développement de Landau. En particuliers, l'énergie libre est basée sur les caractéristiques suivantes [6, 8, 9] :

- I) Le modèle de crossover devrait non seulement reproduire les lois d'échelle asymptotique, mais aussi, réunir des estimations acceptables des corrections de Wegner.
- II) Les fluctuations critiques devraient non seulement produire une partie singulière de l'énergie libre mais aussi induire une contribution analytique [10, 11]. Certaines propriétés thermodynamiques telles que C_v contiennent les termes singuliers et des termes réguliers produits par ces fluctuations près du point critique qui devrait fusionner et s'annuler dans la région classique. Les caractéristiques non-

homogènes du comportement de la chaleur spécifique doivent être satisfaisantes par le modèle de crossover.

- III) Le modèle de crossover devrait recouvrir le comportement analytique très loin du point critique.

Quelques tentatives empiriques ont été faites afin de traiter le problème de crossover. Cependant, comme traité par Sengers et Levelt Sengers [9], ces méthodes empiriques ne satisfont pas toutes les caractéristiques du modèle de crossover citées ci-dessus. Une méthode a été formulée par Fox [12], dans laquelle une transformation d'une équation analytique d'état en une équation d'échelle, près du point critique, est utilisée pour redéfinir les variables dans l'équation classique afin d'atteindre une transition lisse entre ces deux régions.

En utilisant la théorie de groupe de renormalisation du phénomène critique, plusieurs auteurs ont tenté une approche théorique afin de résoudre le problème du crossover. Une telle approche a été entreprise pour la première fois par Rudnick et Nelson [13], Bruce et Wallace [14], suivis par Nicoll et son groupe [5, 15], par Bagnuls et son groupe [16, 17] ainsi que par Schloms et Dhomes [17, 19]. Bagnuls et son groupe ont appliqué leur théorie afin de retrouver les données expérimentales de Xénon, mais la description a été restreinte aux propriétés thermodynamiques le long de l'isochore critique en fonction de la seule température. Dohm et son groupe [18,19], ont appliqué leur théorie à l'analyse de comportement non-asymptotique des propriétés thermodynamiques de He⁴ près de la phase de transition superfluide [18, 20]. Finalement, en utilisant une approche phénoménologique, Kiselev et son groupe [21] 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 thermodynamique utilisée satisfait à toutes les caractéristiques citées ci-dessus. Elle est basée sur les travaux théoriques de Nicoll et son groupe [5, 15], d'Albright [22] ainsi que de Chen et al [7].

2- Théorie de crossover

Les formules fonctionnelles de renormalisation qui apparaissent dans l'équation (1.35) ont été étudiées par Nicoll et Albright en termes de développement en ε [5]. Ultérieurement, Schloms et Dohm ont évalué ces fonctions pour $d = 3$ en appliquant la procédure de résommation de Borel. La forme fonctionnelle de $B(u)$ doit vérifier les caractéristiques suivantes :

- Premièrement, $u = u^*$, la pente de la fonction $B(u)$ est la composante de la première correction de Wegner, Conformément à (1.50).
- Deuxièmement, $B(u) = 0$ au point fixe $u = u^*$.
- En dernier lieu, $B(u) = 0$ à $u = 0$. Chen, Albright et Sengers CAS [7] ont utilisé une version approximative de $B(u)$ avec un second ordre en u , donnée par

$$B(\bar{u}) = \omega u^* \bar{u} [\bar{u} - 1] \quad \text{par CAS} \quad (2.1)$$

Avec

$$\bar{u} = u / u^* \quad (2.2)$$

Avec cette fonction $B(\bar{u})$, la solution de l'équation de flux (1.42) est u^*

$$e^{-l} = \left[\frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \frac{u}{u(l)} \right]^{1/\omega} \quad (2.3)$$

En définissant

$$Y = \frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \quad (2.4)$$

On obtient l'expression suivante pour Y

$$Y = [1 + \bar{u}(e^{\omega l} - 1)]^{-1} \quad (2.5)$$

Dans ce mémoire, nous remplaçons (2.1) par une approche améliorée [23].

$$B(\bar{u}) = \frac{\omega u^* \bar{u} (\bar{u} - 1)}{\omega + (1 - \omega)\bar{u}} \quad (2.6)$$

Avec l'équation (2.6) pour $B(\bar{u})$, nous obtenons de (1.42) :

$$e^{-l} = \left[\frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \right]^{1/\omega} \left[\frac{u}{u(l)} \right] \quad (2.7)$$

En insérant (2.4) dans (2.7), nous obtenons :

$$e^{-l} = Y^{1/\omega} \frac{u}{u(l)} \quad (2.8)$$

Avec

$$\Lambda(l) = \Lambda e^{-l} \quad (2.9)$$

Pour les expressions de $\eta(\bar{u})$, et $\nu(\bar{u})$, nous utilisons des approximations proposées auparavant par Chen et son groupe [7] valables à l'ordre le plus bas dans la théorie de perturbation :

$$\left[2 - \frac{1}{\nu(\bar{u})} \right] = \left[2 - \frac{1}{\nu} \right] \bar{u} \quad (2.10)$$

$$\eta(\bar{u}) = \eta \bar{u}^2 \quad (2.11)$$

Il est facile de vérifier que ces relations retrouvent les exposants critiques appropriés au point fixe, où $\bar{u} = 1$. Une comparaison détaillée de ces approximations avec les résultats théoriques de Scholms et Dohm a été faite par Tang et al. [24].

Lorsque (2.4) et (2.6) sont substitués dans (1.42), on obtient :

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l) = \bar{u} e^l Y^{1/\omega}(l) \quad (2.12)$$

De plus, nous supposons que $u(l^*)$, dépendant de x_0 , est traité comme une redéfinition qui peut être amortie par le nombre d'onde de coupure Λ . La fonction $Y = Y(l^*)$, désignée comme fonction de crossover, doit être évaluée à la valeur du point de rencontre $l = l^*$ déterminée par

$$\Lambda e^{-l^*} = K(l^*) \quad (2.13)$$

De sorte que

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \frac{\Lambda}{k} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (2.14)$$

Evidemment, si le coefficient $(1 - \bar{u})$ est identiquement nul, nous voyons que $Y(l^*)$ montre un comportement de loi d'échelle pure. Cependant, $(1 - \bar{u})$ caractérise la proportion de la convergence de la série de Wegner. Désormais, comme débattu par Chen et son groupe [7], cette équation de crossover Y est inadéquate pour accomplir le passage vers le comportement régulier de la densité de l'énergie libre loin du point critique. Cela est principalement dû à l'approximation qui intervient dans la dérivation de l'équation du groupe de renormalisation (1.35) dans laquelle les termes tels que $\frac{t}{\Lambda^2}$ ont été négligés, tandis que ces termes ont une contribution dans la zone classique.

Par conséquent, afin de recouvrir le comportement désiré de la fonction de crossover loin de la zone critique, nous utilisons les résultats du modèle sphérique ($n \rightarrow \infty$), tels que obtenus exactement par Nicoll et Bhattacharjee qui ont étudié les effets des différentes formes de coupure [15]. Ils montrèrent que la limite classique est obtenue lorsque $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow 0$ et non $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow 1$ comme suggéré par Chen et son groupe [7]. Désormais, une modification est faite dans la

fonction de crossover Y en remplaçant $\frac{\Lambda}{k}$ par $\left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2}$. En pratique, nous évaluons la

fonction de crossover à partir de :

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (2.15)$$

Lorsqu'on substitue (2.4) dans (1.44)-(1.46), on obtient :

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) e^{[-(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)-\bar{u}]]} \quad (2.16)$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) e^{\left[\frac{\eta(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)+\bar{u}]}{2} - \omega^{-1}[\bar{u}(l)-\bar{u}] \right]} \quad (2.17)$$

$$K(l) = k_0 e^{-2(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})(1-\bar{u})} \left((Y^{-\alpha/\Delta} - 1) + \frac{\alpha(1-\omega)(1-\bar{u})}{(\Delta-\alpha)} [1 + 2\omega^{-1}(2-\nu^{-1})][Y^{(1-\alpha/\Delta)} - 1] \right) \quad (2.18)$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (2.19)$$

Avec

$$K_0(l) = \frac{\nu}{\alpha \bar{u} \Lambda} \quad (2.20)$$

Ces fonctions d'échelles ont besoin d'être évaluées pour $l = l^*$, en pratique, nous utilisons des approximations plus simples de CAS [7]:

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) \quad (2.21)$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) \quad (2.22)$$

$$K(l) = K_0 [Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1] \quad (2.23)$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (2.24)$$

3- Amplitudes et rapports d'amplitudes

Les formes complètes des fonctions d'échelles (rescaling) T, D, U, K , sont intéressantes et utiles dans la description entière des propriétés thermodynamiques [24]. Cependant, pour des fins pratiques, nous utilisons des versions simplifiées des fonctions d'échelles (2.21)-(2.24).

Afin de vérifier si ces simplifications sont satisfaisantes, nous considérons leurs effets sur les rapports universels parmi les amplitudes dans l'expansion de Wegner autour du point critique [22], comme l'indique le tableau I-1, Pour cela, nous étendons la fonction d'échelle autour du point critique pour obtenir [25]:

$$u(l^*) = u^* + U_0(u - u^*)k^\omega + U_1[U_0(u - u^*)k^\omega]^2 \tag{2.25}$$

$$T(l^*) = T_0 k^{(2-1/\nu)} [1 + T_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \tag{2.26}$$

$$D(l^*) = D_0 k^{-\eta} [1 + D_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \tag{2.27}$$

$$K(l^*) = K_{e0} k^{-\alpha/\nu} [1 + K_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \tag{2.28}$$

Les expressions pour T_0, D_0, U_0, K_{e0} et T_1, D_1, U_1, K_1 sont données dans le tableau II-1, tandis que les exposants critiques sont donnés dans le tableau II-2.

Tableau II-1 : Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelles

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 II-2 : Constantes universelles dans la région critique

Les exposons critiques	valeurs	Les 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

Les valeurs des amplitudes principales et non principales tout comme leurs rapports peuvent être facilement obtenues [24]. Comme elles sont définies dans le tableau I-1, les amplitudes A^+ et A^- sont ceux des lois de puissance pour la chaleur spécifique isochorique $\tilde{C}_V \propto (\partial^2 \Delta \tilde{A}_r / \partial t^2)_M$ au-dessus et au-dessous de la température critique T_c , Γ^+ et Γ^- sont les amplitudes des lois de la puissance asymptotique de la susceptibilité $\tilde{\chi}^{-1} \propto (\partial^2 \Delta \tilde{A}_r / \partial M^2)_t$ au-dessus et au-dessous T_c et B est l'amplitude de la loi de la puissance asymptotique pour le paramètre de l'ordre le long de la courbe de coexistence. A^+ , A^- , Γ^+ , Γ^- et B sont les amplitudes des premiers termes de correction de Wegner dans l'expansion de ces propriétés [22, 23]. 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 que nous détaillons dans le chapitre 3, les expressions de ces amplitudes deviennent [24] :

$$A^+ = c_t^{(2-\alpha)} [\nu(2-\alpha)](1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)/2} \quad (2.29)$$

$$A^- = 0.627 c_t^{(2-\alpha)} (2-\alpha)(1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)} \quad (2.30)$$

$$A_1^+ = c_t^\Delta \frac{(2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)}{(2-\alpha)(1-\alpha)} (k_1 - \alpha T_1) R_0 \quad (2.31)$$

$$\Gamma^+ = \left[c_t^\gamma c_\rho^2 \left(1 + \frac{u^* \nu}{2} \right) D_0 T_0^\gamma \right]^{-1} \quad (2.32)$$

$$\Gamma^- = 0.173 [c_t^\gamma c_\rho^2 D_0 T_0^\gamma]^{-1} \quad (2.33)$$

$$\Gamma_1^+ = -c_t^\Delta \left\{ D_1 + \nu / (2 + u^* \nu) + u^* \nu (\alpha - \Delta) K_1 / [\alpha (2 + u^* \nu)] + [4\nu - 2\eta\nu + u^* \nu (\Delta - \nu\eta - \nu - \alpha)] T_1 / (2 + u^* \nu) \right\} R_0 \quad (2.34)$$

$$B = 2.05 c_t^\beta c_\rho^{-1} (u^* D_0)^{-1/2} T_0^\beta \quad (2.35)$$

$$B_1 = c_t^\Delta (-1.74 + 0.91 T_1 - 0.5 D_1 + 0.2 K_1) R_0 \quad (2.36)$$

$$D = 0.5 c_\rho^{(\delta+1)} (u^* / 2)^{\gamma/2\beta} [1/(1+\eta)] D_0^{3\nu/2\beta} \quad (2.37)$$

Et où les coefficients D_0, T_0, K_0, T_1 et U_0 sont donnés dans le tableau II-1 tandis que le coefficient R_0 est donné par :

$$R_0 = T_0^{-\Delta} U_0 u^* (\bar{u} - 1) \quad (2.38)$$

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 :

$$\frac{A^+}{A^-} = \frac{\nu}{1.254} \quad (2.39)$$

$$\frac{\Gamma^+}{\Gamma^-} = \frac{1}{0.173(1 + u^* \nu / 2)} \quad (2.40)$$

$$\frac{A^+ \Gamma^+}{B^2} = \frac{u^* \nu (2 - \alpha)(1 - \alpha)}{4(x^* + 1)(1 + 0.5u^* \nu)} x^{*2\beta} \quad (2.41)$$

$$\Gamma^+ D B^{\delta-1} = 0.5(1 + u^* \nu / 2)^{-1} x^{(\alpha-\gamma)} (1 + x^*)^{\gamma/2\beta} \left[\frac{1}{1 + \eta} \right] \quad (2.42)$$

Où

$$x^* = \frac{2(3\nu - 1) - \sqrt{4 - 54\nu + 9(9 - u^*)\nu^2}}{10 - 3\nu(5 - u^*)} \quad (2.43)$$

Dans le tableau II-3, nous comparons 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^+ [26, 27], avec les valeurs impliquées dans notre model crossover. Il est constaté que l'approximation impliqué dans les équations (2.21)-(2.24) influe sur les amplitudes des termes de Wegner ; les valeurs pour B_1/Γ_1^+ s'améliorent au moment où la valeur pour A_1^+/A_1^- se dégrade légèrement.

Tableau II-3 : Rapports d'amplitude critiques

Rapports des amplitudes asymptotiques			
	Avec l'équation (2.16) - (2.19)	Avec l'équation (2.21) - (2.24)	De la théorie
A^+ / A^-	0.50	0.50	0.52 ± 0.01 ^{a, b}
Γ^+ / Γ^-	5.00	5.00	4.95 ± 0.15 ^b
$A^+\Gamma^+ / B^2$	0.052	0.052	0.058 ± 0.001 ^b
$\Gamma^+ DB^{\delta-1}$	1.72	1.72	1.67 ^c
Rapports de correction aux amplitudes d'échelles			
	Avec l'équation (2.16) - (2.19)	Avec l'équation (2.21) - (2.24)	De la théorie
A_1^+ / Γ_1^+	0.94	0.72	0.95 ± 0.03 ^a
B_1 / Γ_1^+	0.59	0.87	0.90 ± 0.20 ^d

a, d : référence [17] ; b : référence [28] ; c : référence [25] ;

4- Le modèle de crossover Landau à six termes

L'application de la procédure de crossover à une expression classique de Landau tronquée après deux termes est par elle-même insuffisante pour obtenir une représentation globale des propriétés thermodynamique dans la zone critique [7]. Comme prochaine approximation, nous considérons, désormais.

$$\Delta\tilde{A}_{ct} = \frac{1}{2}tM^2 + \frac{u_0}{4!}M^4 + \frac{a_{05}}{5!}M^5 + \frac{a_{06}}{6!}M^6 + \frac{a_{14}}{4!}tM^4 + \frac{a_{22}}{2!2!}t^2M^2 + \dots \quad (2.44)$$

On pourrait garder en mémoire que dans le champ moyen d'approximation $M^2 \propto t$. Remarquez que le développement à six termes possède un terme impaire en M . Les conséquences de l'apparence du terme M^5 dans la densité de l'énergie libre de Helmholtz a été analysée par Nicoll [11], cela conduit à une nouvelle singularité [29, 30, 11] avec un exposant critique ω_a . Nicoll [11] a calculé ω_a à ε^2 et a trouvé de $\omega_a \approx 1.1$, tandis que Zhang et Zia [30], en utilisant les approximations de Padé ont obtenu une valeur de $\omega_a \approx 2.32$ à $O(\varepsilon^2)$ et une valeur de $\omega_a \approx 1.85$ à $O(\varepsilon^3)$. Nous adoptons ici pour la valeur $\omega_a = 2.32 \pm 0.2$ comme recommandé par Zhang [30]. Le terme M^5 dans l'équation (2.44), devrait être remplacé par $M^5 D^{5/2} V U$ avec

$$V = Y^{(2\omega_a - 1)/2\omega} \quad (2.45)$$

De plus, l'asymétrie aboutit aussi à une correspondance entre les champs de variables t et M . En résumé, la densité de l'énergie libre de Helmholtz peut être obtenue en transformant les champs t et M dans l'équation (2.44) de la façon suivante :

- ❖ Remplacement de la variable t par $tTU^{-1/2}$,
- ❖ Remplacement de la variable M dans des termes pairs par $MD^{1/2}U^{1/4}$ et remplacement de la variable M dans les termes impairs par $MD^{1/2}V^{1/5}U^{1/5}$,
- ❖ Ajouter une fluctuation non-homogène induite par une contribution de la forme $-\frac{1}{2}t^2K$.

Ici, le coefficient $u\Lambda$ dans (2.44) n'a pas besoin d'être remplacé par un équivalent de crossover comme effectué dans les travaux de CAS [7]; le facteur additionnel $U^{-1/2}$ ne

change pas le résultat. La présence de termes asymétriques dans le développement de LGW entraîne plus de termes non-homogènes (termes de Kernel) dans la densité de l'énergie libre (1.40). Pour simplifier, nous négligeons ces termes. En outre, il y a d'autres termes asymétriques tels que tM^3 qui pourraient se trouver dans ce développement (2.44). 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 [10, 11], température réduite $\Delta\tilde{T}$ et densité réduite $\Delta\tilde{\rho}$. Nous n'avons donc pas besoin de les inclure dans le développement. L'application de cette transformation (2.44) produit :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{1}{4!}u_0M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4TD^2U^{1/2} \\ & + \frac{1}{2!2!}a_{22}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (2.46)$$

Bibliographie

- [1] J. M. H. Levelt Sengers; B. Kamgar Parsi; F. W. Balfour and, J. V. Sengers, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (1983), 1.
- [2] S. S. Leung and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* 8 (1973), 2670.
- [3] D. C. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15 (1976), 59.
- [4] J. M. H. Levelt Sengers and J. V. Sengers, in *Perspectives in Statistical Physics*, edited by H. J. Raveché (North-Holland, Amsterdam, 1981), P 239.
- [5] J. F. Nicoll and P. C. Albright, *Phys. Rev. B* 31 (1985), 4576.
- [6] P. C. Albright, J. V. Sengers, J. F. Nicoll and M. Ley-Koo, *Int. J. Thermophys.* 7 (1986), 75.
- [7] Z. Y. Chen, P. C. Albright and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* 41 (1990), 3161.
- [8] P. C. Albright, *Ph. D. Thesis.* (University of Maryland, 1985)
- [9] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986), 189.
- [10] J. F. Nicoll and P. C. Albright, *Phys. Rev. A* 34 (1986), 1991.
- [11] J. F. Nicoll, *Phys. Rev. A* 24 (1981), 2203.
- [12] J. R. Fox. 14 (1983), 45.
- [13] J. Rudnick and D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* 13 (1976), 2208.
- [14] A. D. Bruce and D. J. Wallace, *Phys. Rev. A* 9 (1976), 1117.
- [15] J. F. Nicoll and J. K. Bhattacharjee, *Phys. Rev. B* 23 (1981), 389.
- [16] C. Bagnuls and C. Bervillier, *J. Phys. Lett (Paris)*. 45 (1984), L-95.
- [17] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. I. Meiron, and B. G. Nickel, *Phys. Rev. B* 35 (1987), 3585.
- [18] V. Dohm, *Z. Phys. Lett.* 53 (1984), 1379.
- [19] R. Schloms and V. Dohm, *Nucl. Phys. B* 328 (1989), 639.
- [20] R. Schloms and V. Dohm, *Europhys. Lett.* 3 (1987), 413.
- [21] S. B. Kislev, I. G. Kostukova and A. A. Povodyrev, *Int. J. Thermophys.* (in press).
- [22] E. Brézin, J. C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, New York, 1976), vol 6.
- [23] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* 42 (1990), 4470.
- [24] S. Tang, J. V. Sengers, and Z. Y. Chen, *Physica. A* 179 (1991), 344.
- [25] J. F. Nicoll and P. C. Albright, *Phys. Rev. B* 31 (1985), 4576.
- [26] A. Rizi and A. Abbaci, *Journal of Molecular Liquids.* 171 (2012), 64.
- [27] A. Abbaci. Ph. D. Thesis (University of Maryland, 1991).
- [28] A. J. Liu and M. E. Fisher, *Physica. A* 136 (1989), 35.
- [29] M. Ley-Koo and M. S. Green, *Phys. Rev. B* 23 (1981), 2650.

[30] F. C. Zhang and R. K. P. Zia, *J. Phys. A*15 (1982), 3303.

CHAPITRE III

1- L'hexafluorure de soufre

Les fluides, les gaz ou les liquides, qui sont utilisés dans l'appareillage électrique doivent posséder certaines propriétés de base. Le fluide choisi doit fournir la conductivité thermique afin d'absorber la chaleur produite dans l'équipement. Il doit avoir d'excellentes propriétés isolantes et éteindre des arcs. Les propriétés physico-chimiques sont : basse viscosité, stabilité chimique et toxicité non importante. L'hexafluorure de soufre SF_6 est un gaz unique qui répond à toutes les exigences indiquées ci-dessus. [1]

1-1 L'historique de l'hexafluorure de soufre

L'hexafluorure de soufre est une combinaison de soufre et le fluor sa première synthèse a été réalisée en 1900 par des chercheurs français de la faculté pharmaceutique de Paris. Il a été employé pour la première fois en tant que matériel isolant, aux Etats-Unis en 1935. En 1953, les Américains ont découvert ses propriétés pour éteindre l'arc électrique. Cette aptitude est tout à fait remarquable.

1-2 Propriétés physico-chimique

1-2-1 Propriétés physiques

Il est plus lourd que l'air environ cinq fois. Des essais ont été effectués remplaçant la teneur en azote de l'air par SF_6 (le mélange gazeux s'est composé de 79 % du SF_6 et de 21 % d'oxygène). C'est un gaz que la vitesse de la propagation de bruit est environ trois fois moins que dans l'air, à la pression atmosphérique [1]. L'interruption de l'arc sera donc moins forte dans SF_6 que dans l'air. Sa rigidité diélectrique est 2,5 fois supérieure à celle de l'air. [1] En bref, SF_6 à la pression atmosphérique est un gaz plus lourd que l'air, il devient liquide à $(-63.2^{\circ}\text{C} = 209.95\text{ K})$ et dans lequel la propagation de bruit est mauvaise.

Tableau III-1 : Des propriétés physiques de SF_6 sont récapitulées dans le tableau suivant

Propriétés	Valeurs
La masse moléculaire	146.06 g/mol
Densité	5 fois de l'air
Couleur	Sans couleur
Odeur	Sans odeur
Inflammabilité	non inflammable

1-2-2 Propriétés chimiques

L'hexafluorure de soufre SF_6 est un gaz synthétique qui est obtenu comme nous avons déjà mentionner par la combinaison de six atomes de fluor avec un atome de soufre:



Nous pouvons voir donc que cette réaction est accompagnée d'un dégagement important de la chaleur. Ceci approximativement semblable à la combustion de charbon.

Étant donné que l'énergie libérée pendant la synthèse est identique à l'énergie de dissociation de l'élément final, on peut immédiatement voir que:

- SF_6 est un gaz stable.
- 524 kcals sont nécessaires pour la rupture moléculaire.

Un procédé découvert par Henri Moissan et Paul Lebeau en 1901, une synthèse par exposition du soufre S_8 au fluor F_2 . Il peut être formé aussi à partir d'autres fluorures de soufre au cours de cette réaction.

1-3 Application de l'hexafluorure de soufre

Les propriétés exclusives du SF_6 ont conduit à son adoption dans de nombreuses applications scientifiques et industrielles, énumérées ci-dessous :

- 1- Gaz traceur pour la détection des fuites dans les systèmes pressurisés.
- 2- Atmosphère spéciale pour usine métallurgique (transformation de l'aluminium et du magnésium) ou à usage militaire.
- 3- Dans la fabrication de semi-conducteurs (en raison de son caractère inerte et de sa densité permettant de maintenir la pureté du milieu contre les poussières et les éléments oxydants), ainsi que dans la gravure ionique réactive du silicium.
- 4- Dans la construction électrique : postes électriques (*Gas Insulated Substation*) et appareillage électrique à haute tension pour sa force diélectrique importante et sa bonne stabilité à l'arc électrique.
- 5- Isolation électrique des appareils scientifiques (microscope électronique, accélérateur de particules comme les générateurs de Van der Graf).
- 6- Applications médicales: Isolation électrique pour les appareils médicaux (appareillage de radiodiagnostic) ou l'instrumentation chirurgicale, et pour la désinfection des matériels respiratoires contre les microbes aérobies.
- 7- Dans la semelle de certaines chaussures de sport jusqu'aux années 2000 (avant d'être remplacé par de l'azote, à cause de son caractère de gaz à effet de serre).
- 8- Dans des spectacles : inspiré, il rend la voix plus grave (à cause de sa forte densité qui modifie la vitesse de propagation des ondes sonores dans l'espace vibratoire des cordes vocales) à l'inverse de l'hélium; cette pratique est cependant déconseillée à cause des risques élevés de suffocation.
- 9- Isolation phonique des fenêtres à double vitrage.
- 10- Gaz traceur pour les études d'écoulement de l'air dans les systèmes de ventilation (dans les mines) ou la haute atmosphère.
- 11- L'intérêt pédagogique du SF_6 est d'avoir des caractéristiques physiques permettant une mise en évidence du point critique aisément.

2- Application du modèle de crossover au SF_6

Dans ce chapitre, nous appliquons le modèle de crossover au hexafluorure de soufre SF_6 et nous faisons une comparaison avec des données expérimentales des propriétés thermodynamiques de ce système, telles que la pression, la chaleur spécifique à volume constant, la chaleur spécifique à pression constante. Le choix de cette substance est motivé par l'abondance des mesures précises dans un large intervalle de température et de densité autour du point critique.

Application de modèle de crossover sur l'énergie libre de Helmholtz, nous impose une introduction de variables de champs t et M , par une transformation appropriée des variables thermodynamiques [2].

Où ρ la densité, T la température, P la pression, μ le potentiel chimique et A/V densité de l'énergie libre de Helmholtz. On peut rendre les propriétés thermodynamiques adimensionnelles à l'aide des paramètres critiques ρ_c, T_c , et P_c ,

$$\tilde{\rho} = \rho / \rho_c, \quad \tilde{T} = -T_c / T, \quad \tilde{P} = PT_c / TP_c, \quad \tilde{\mu} = \mu \rho_c T_c / TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c / VTP_c \quad (3.2)$$

La densité d'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$\tilde{A} = \tilde{\rho} \tilde{\mu}_0(\tilde{T}) + \tilde{A}_0(\tilde{T}) + \Delta \tilde{A} \quad (3.3)$$

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

Avec

$$\tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1} \tilde{A}_j (\Delta \tilde{T})^j \quad (3.4)$$

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=0} \tilde{\mu}_j (\Delta \tilde{T})^j \quad (3.5)$$

Avec \tilde{A}_j et \tilde{u}_j des paramètres analytiques à déterminer par l'ajustement des propriétés thermodynamiques aux données expérimentales.

En outre, comme mentionné ci-dessus, les systèmes fluides ne montrent pas les mêmes caractéristiques de symétrie par rapport à l'isochore critique que les systèmes magnétiques par rapport à l'aimantation nulle. Cette asymétrie peut être prise en considération par l'incorporation d'une correspondance entre les champs de variables t et M . Au premier ordre du paramètre de mixing c , nous obtenons [2, 3, 6, 7]

$$t = c_t \Delta \tilde{T} + c \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \quad (3.6)$$

$$M = c_\rho (\Delta \tilde{p} - d_1 \Delta \tilde{T}) + c \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (3.7)$$

Avec les expressions qui correspondent à la partie singulière $\Delta \tilde{A}$ de l'énergie de Helmholtz \tilde{A} comme

$$\Delta \tilde{A} = \Delta \tilde{A}_r - c \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (3.8)$$

Où $\Delta \tilde{A}_r$ est donné par (2.46) avec l'utilisation modèle de crossover

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{A}_r = & \frac{1}{2} t M^2 T D + \frac{1}{4!} u_0 M^4 D^2 U + \frac{1}{5!} a_{05} M^5 D^{5/2} V U + \frac{1}{6!} a_{06} M^6 D^3 U^{3/2} + \frac{1}{4!} a_{14} t M^4 T D^2 U^{1/2} \\ & + \frac{1}{2!2!} a_{22} t^2 M^2 T^2 D U^{-1/2} - \frac{1}{2} t^2 K \end{aligned} \quad (3.9)$$

Avec

$$u_0 = u \Lambda \quad (3.10)$$

Les fonctions de crossover T , D , K , U , et V sont définies par

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) \quad (3.11)$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) \quad (3.12)$$

$$K(l) = K_0 [Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1] \quad (3.13)$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (3.14)$$

$$V(l) = Y^{(2\omega_a-1)/2\omega} \quad (2.15)$$

Où α , ν , ω , et ω_a sont des exposants critiques universels.

On définit la fonction de crossover Y à partir de l'équation

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l) \quad (3.16)$$

Avec

$$K^2 = tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2 DU + \frac{a_{05}}{6}M^3 D^{3/2} VU + \frac{a_{06}}{24}M^4 D^2 U^{3/2} + \frac{a_{14}}{2}tM^2 TDU^{1/2} + \frac{a_{22}}{2}t^2 T^2 U^{-1/2} \quad (3.17)$$

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

De plus, le modèle de 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 ou de préférence la vitesse du son [3, 6]. Les paramètres $\tilde{\mu}_0$ et $\tilde{\mu}_1$ sont reliés à l'entropie et au point énergie zéro (référence) ; par conséquent $\tilde{\mu}_0$ et $\tilde{\mu}_1$ n'entrent pas dans dérivées secondes des propriétés calorifiques.

Ces dernières années beaucoup d'études expérimentales sur les propriétés thermo-physiques du SF_6 dans la région critique ont été entreprises [9, 10]. Afin d'interpréter ces données

expérimentales, le besoin d'une équation d'état précise pour SF_6 dans la région critique est nécessaire. Cole et Reuck [11] ont développé une équation d'état pour le SF_6 incapable de représenter le comportement thermodynamique singulier près du point critique. Abbaci et Sengers [12] ont formulé une équation d'état décrivant les propriétés thermodynamiques du SF_6 dans la région critique qui s'étale (crossover) à la région classique. Cependant, cette équation est préliminaire, l'analyse a indiquée quelques anomalies importantes entre les données (P, ρ, T) expérimentales et les données de la chaleur spécifique isochorique C_v disponibles. Plus tard, des données expérimentales précises de (P, ρ, T) ont été rapportées par Fucke et al. [13] et de Claus et al. [14], et de nouvelles données de chaleur spécifique isochorique ont été obtenues par Beck et al. [15], Il est ainsi devenu possible de proposer une équation d'état plus précise pour les propriétés thermodynamiques du SF_6 dans la région critique.

2-1 Paramètres critiques du l'hexafluorure de soufre SF_6

Plusieurs variantes des paramètres critiques ont été mesurées par plusieurs équipes [13, 14, 16, 17]. Dans ce travail nous avons choisi les variantes suivantes que nous estimons la plus précise et la plus proche des autres variantes.

Tableau III-2 : Les paramètres critiques de SF_6 :

	$T_c (K)$	$\rho_c (Kg / m^3)$	$P_c (MPa)$
Notre modèle [13, 14]	318.723	742.26	3.755
Sengers [16]	318.717	742	3.7545
Abbaci [17]	318.733	743.807	3.7543

3- L'équation d'état

L'équation d'état que nous avons utilisé dans ce travail 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, ou ces paramètres ne sont pas disponibles expérimentalement.
- ❖ Les paramètres de 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 déterminés à partir de l'ajustement du modèle de crossover aux données (P, ρ, T) .
- ❖ Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$, 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 le 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.

4- Présentation du programme de calcul

4-1 Traitement des données avant calcul et ajustement

- ❖ Création d'un fichier dans un environnement approprié pour le langage utilisé.
- ❖ Préparation du programme d'ajustement écrit en langage Fortran.
- ❖ L'entrée des datas expérimentales analysé, et élimination de grandes erreurs expérimentales.
- ❖ L'entrée des paramètres à ajuster, afin de construire une équation d'état locale et singulière.
- ❖ L'entrée de l'identité de la substance (Q-DATA).

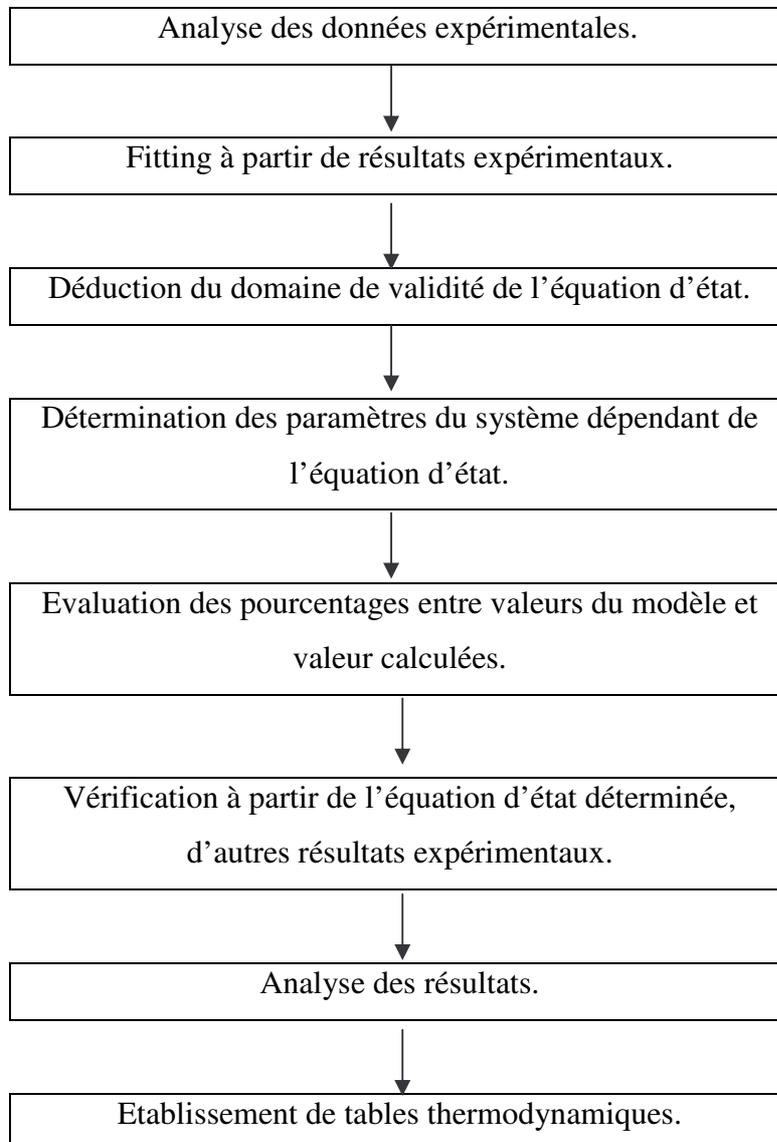


Schéma de procédure de détermination des propriétés thermodynamiques à partir d'un modèle adapté.

5- Résultats et discussion

5-1 Comparaison avec des données expérimentales

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

$$\Delta X = \left[\frac{X_{Exp} - X_{Cal}}{X_{Exp}} \right] \% \quad (3.18)$$

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

$$\Delta \bar{X} = \sum_{i=1}^N \frac{|\Delta X|}{N} \quad (3.19)$$

Pour déterminer les constantes dépendantes de la nature du constituant dans l'équation d'état de l'hexafluorure de soufre SF_6 , nous considérons les données (P, ρ, T) et les paramètres critiques (P_c, ρ_c, T_c) obtenues par Fucke et al. [13] et de Claus et al. [14].

Nous avons ajusté les paramètres d'échelles, de crossover, classiques et analytiques de l'équation d'état aux données expérimentales (P, ρ, T) indépendamment mesurés par Fucke et al. [13] et de Claus et al. [14] du même laboratoire de Bochum, ainsi que les paramètres calorifiques μ_2 et μ_3 déterminés à partir de l'ajustement de la chaleur spécifique C_v de Beck et al [15]. Les paramètres sont rapportés dans le tableau III-3. Pour analyser les données expérimentales, nous utilisons des incertitudes dans les valeurs expérimentales de la pression, de la densité et de la température comme $\sigma_p = 0.007 MPa$, $\sigma_\rho = 0.0015 Kg/m^3$, $\sigma_T = 0.0015 K$ apportées par les mêmes auteurs. L'équation de crossover reproduit une bonne représentation des propriétés thermodynamiques du SF_6 dans un intervalle borné par :

$$\tilde{\chi}^{-1} \leq 2.6 \quad (3.20)$$

Avec une plage de température définie par:

$$313K \leq T \leq 410K \quad (3.21)$$

Et une plage de densité définie par:

$$347 \text{ Kg}/m^3 \leq \rho \leq 1210 \text{ Kg}/m^3 \quad (3.22)$$

La comparaison des déviations des pressions expérimentales de (P, ρ, T) rapporté par Fucke et al. [13], Claus et al. [14], à celles calculées est présentée dans la figure III-1. La déviation de la pression pour les données de Fucke et al. [13] et de Claus et al. [14], $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ en % de notre équation d'état donne une moyenne $\Delta P = 0.03877\%$, avec un maximum de 0.2153 %. D'après ces déviations, le résultat obtenu est bon, notre équation est donc valide pour le domaine de température et de densité considéré.

La figure (III-2) ; représente la zone proche de la région critique, rapporté par Kamimur et al. [18], avec une déviation moyenne de 0.1393%, et un maximum de 0.2965%. Ce résultat confirme la fiabilité de notre modèle. Il est noter que cette concordance a été réalisée sans ajustement des paramètres, autrement dit, elle a été établie à partir d'une prédiction par le modèle.

5-2 Propriétés Calorifiques

La partie analytique de la chaleur spécifique est caractérisée par des coefficients $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ sont tabulées dans le tableau III-3. Ces derniers résultats des paramètres calorifiques déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant fournies par de Beck et al. [15].

Une comparaison de notre équation de crossover avec les nouvelles données expérimentales de C_v , obtenues par Beck et al. [15] est présentée dans la figure III-3 qui montre C_v en fonction de la température à $\rho = 740.83 \text{ Kg}/m^3$.

Les points de repères expérimentaux sont indiqués par des symboles et les valeurs calculées à partir de l'équation de crossover sont représentées par courbe. L'équation de crossover reproduit les données de C_v de Beck et al. [15] avec une déviation moyenne de 2%, qui est compatible avec l'incertitude expérimentale.

La figure III-4, montre l'évolution des deux courbes théoriques et expérimentales de C_v , en fonction de la température à $\rho = 743.807 \text{ Kg/m}^3$, obtenue par Straub et al. [19], l'allure de ces courbes montre une parfaite concordance entre les deux valeurs d'un pic maximum commun au point critique. Ce résultat traduit en fait l'efficacité et la fiabilité du modèle utilisé pour la prédiction des propriétés thermodynamiques.

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique du C_p pour SF_6 dans la région critique ont été rapportés par Sirota et al. [20]. Ces données expérimentales de C_p ont été obtenues le long des isobares en fonction de la température, les données (P, ρ, T) ont été transformées à l'aide de l'équation d'état à (T, ρ, C_p) , $[C_p = C_p(T, P) \rightarrow C_p = C_p(T, \rho)]$. Dans la figure III-5 nous montrons à ceux-ci les mêmes données de C_p en fonction de la densité où les densités liées aux températures et aux pressions expérimentales sont été calculés à partir de l'équation d'état. D'après la comparaison on constate que le maximum dans le C_p est décalé par rapport à la densité critique quand la pression critique est approchée. Ce comportement anormal est un signe de l'existence d'une anomalie entre les paramètres critiques (T_c, ρ_c, P_c) attribué aux données de C_p et aux paramètres critique adoptés dans l'équation d'état.

Il s'avère que ce comportement physique disparaît quand les pressions expérimentales ont cité par Sirota et al. [20] sont corrigées d'une valeur de 0.0155 MPa (Voir la Figure III-6).

5-3 Détermination des paramètres dépendants l'intervalle

Tableau III-3 : Paramètres dépendant de système du modèle de crossover à six termes

Paramètres critiques	$T_c = 318.723K$ $\rho_c = 742.26Kg / m^3$ $P_c = 3.755MPa$
Paramètres d'échelles	$c = -0.02714$ $c_t = 2.112735$ $c_\rho = 2.26579$
Paramètres de crossover	$\bar{u} = 0.32619$ $\Lambda = 1.889629$
Paramètres classiques	$a_{05} = -0.088092549$ $a_{06} = 1.65337679$ $a_{14} = 0.632419362$ $a_{22} = 0.535831678$
Paramètres de pression analytiques	$\tilde{A}_0 = -1$ $\tilde{A}_1 = -6.05286$ $\tilde{A}_2 = 3.53826$ $\tilde{A}_3 = 5.89269$ $\tilde{A}_4 = -8.717816$ $d_1 = -0.417408$
Paramètres calorifiques	$\tilde{\mu}_2 = -33.13402$ $\tilde{\mu}_3 = -19.881856$

5-4 Amplitudes et rapport d'amplitudes

Les amplitudes critiques rapportés dans le tableau (I-1) ainsi que leurs rapports déterminés à partir des équations (2.29)-(2.38), (chapitre II) ont été calculé et comparés avec d'autres données, ces valeurs sont rapportées dans le tableau III-4.

Nous constatons les amplitudes calculés à partir de notre modèle sont proches de celle calculés par d'autres données. Ces amplitudes sont rapportées dans le tableau III-4. Il est à noter que l'amplitude D déterminée par notre modèle est relativement plus petite que celle rapportés ailleurs. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs déduites par Cannell et al. [21] et Moldover et al. [22].

Tableau III-4 : Paramètres critiques et amplitudes critiques pour le SF_6

P_c (MPa)	ρ_c (Kg / m ³)	T_c (K)	A	B	Γ	D	ξ (nm)	Références
3.761	730.00	318.690	3.20	1.62	0.046	6.100	0.19	(21-22)
3.755	742.26	318.723	3.18	1.80	0.053	3.439	0.19	Présent modèle

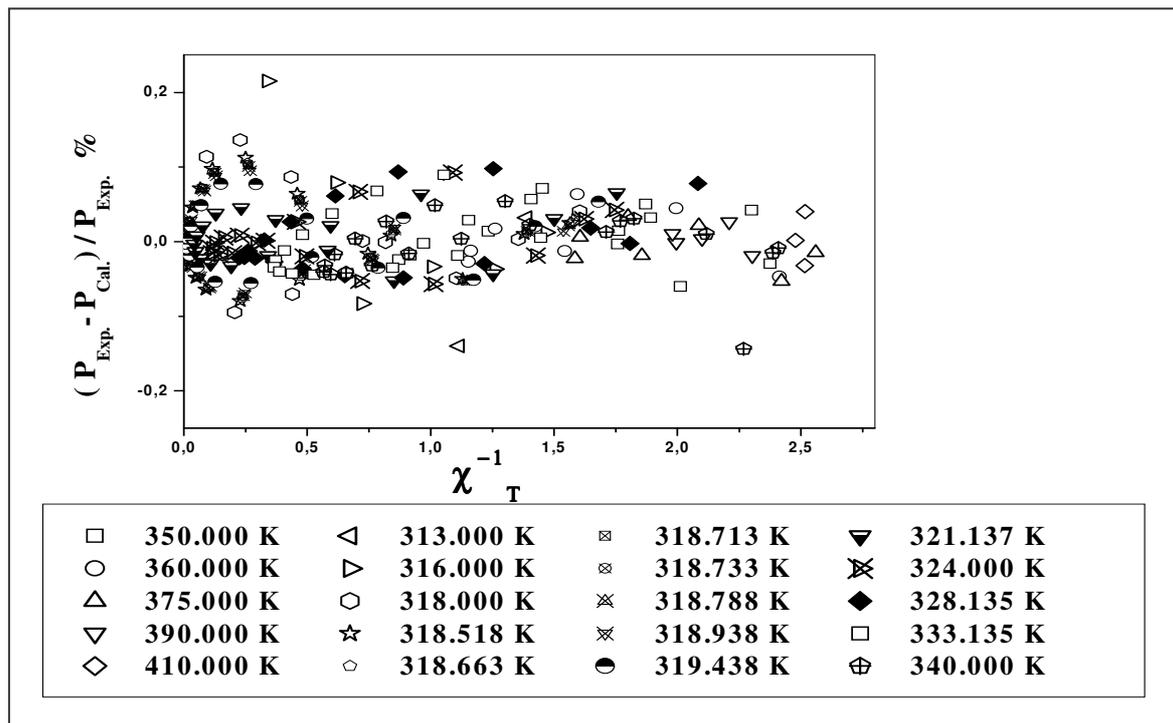


Figure III-1 : Différence en pourcentages entre les pressions expérimentales obtenues par et Fucke et al [13], Claus et al. . [14] et les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les déviations sont rapportées à la fonction de l'inverse de la susceptibilité.

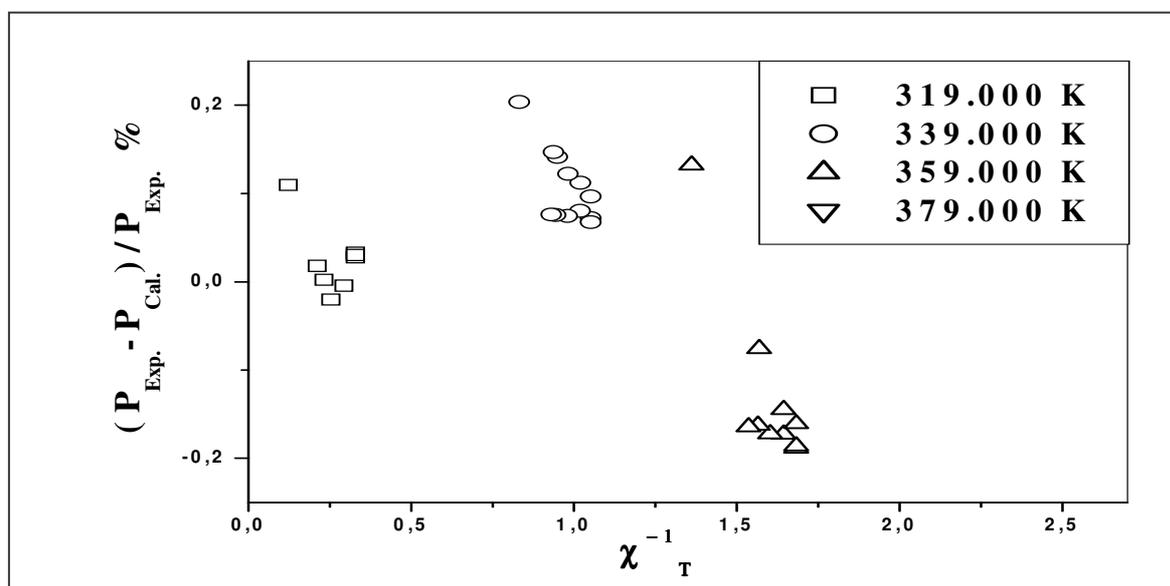


Figure III-2 : Différence en pourcentages entre les pressions expérimentales obtenues par Kamimur et al. [18] Les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les déviations sont rapportées à la fonction de l'inverse de la susceptibilité.

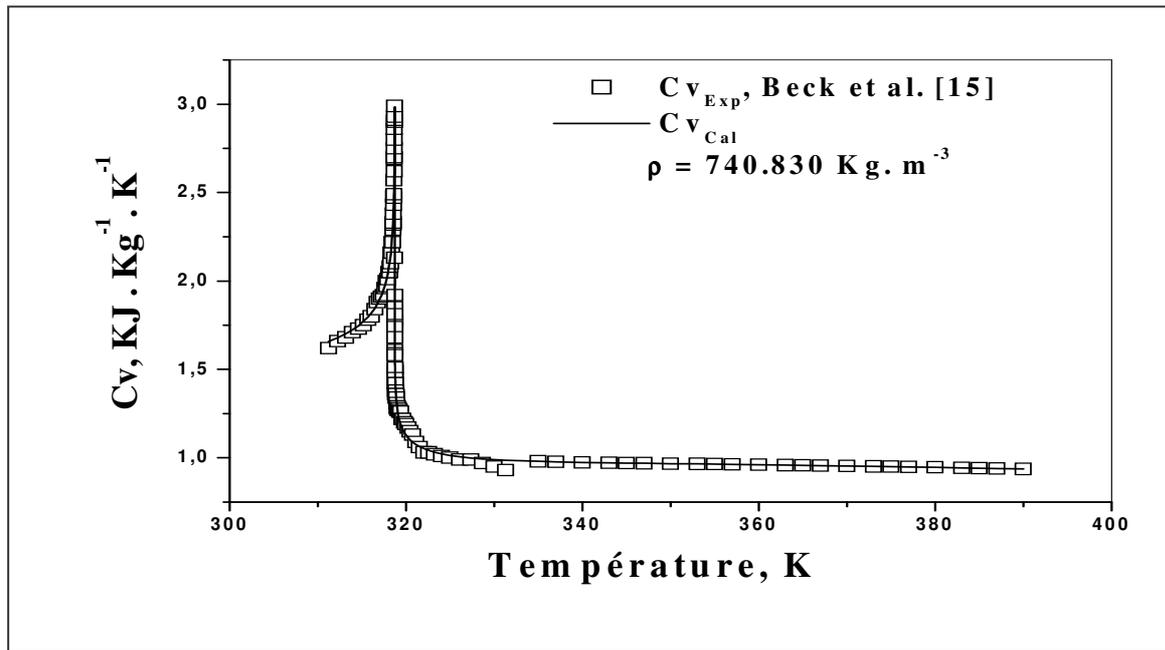


Figure III-3 : Chaleur spécifique isochore dans la région critique du SF_6 . Les symboles représentent les données expérimentales de Beck et al [15]. La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

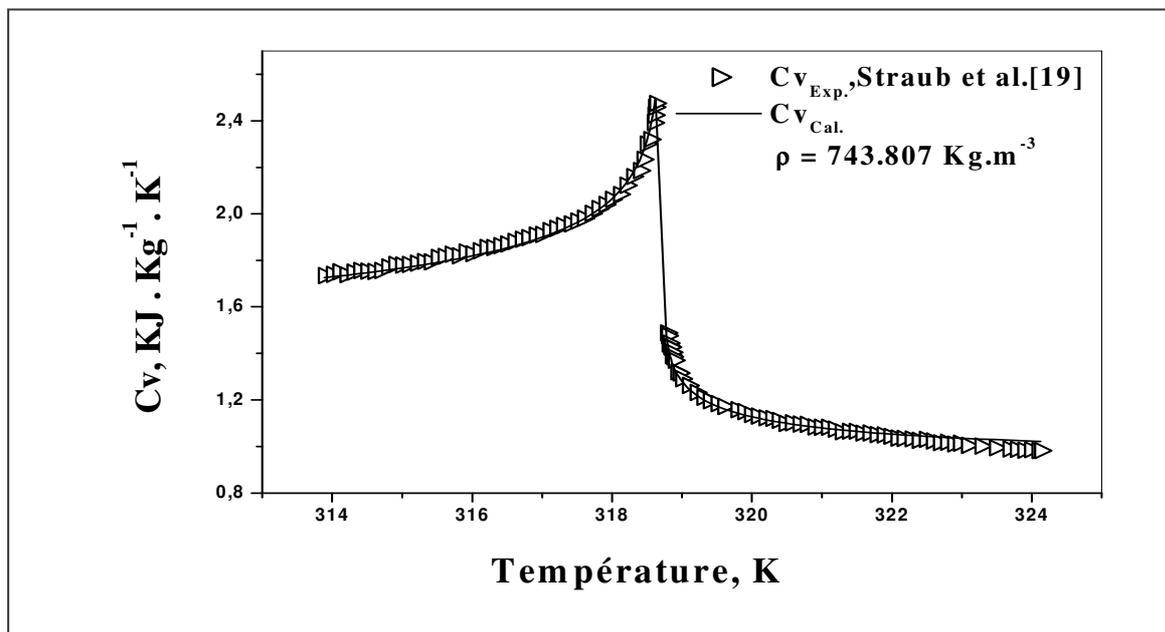


Figure III-4: Chaleur spécifique isochore dans la région critique du SF_6 . Les symboles représentent les données expérimentales de Straub et al. [19] La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

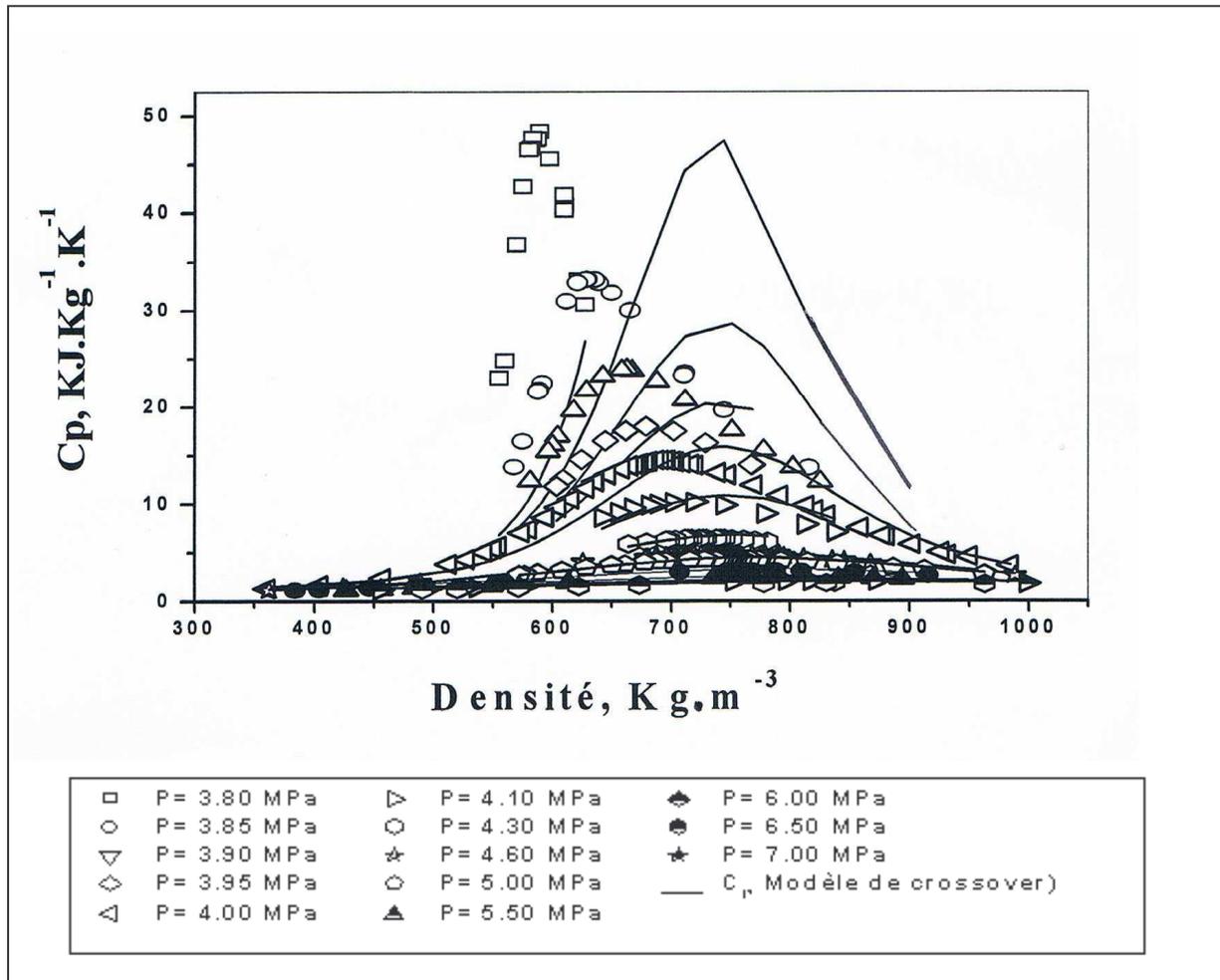


Figure III-5: Comparaison de la Chaleur spécifique isobare rapportée par Sirota et al. [20], en fonction des densités avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales de Sirota et al. [20] La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover.

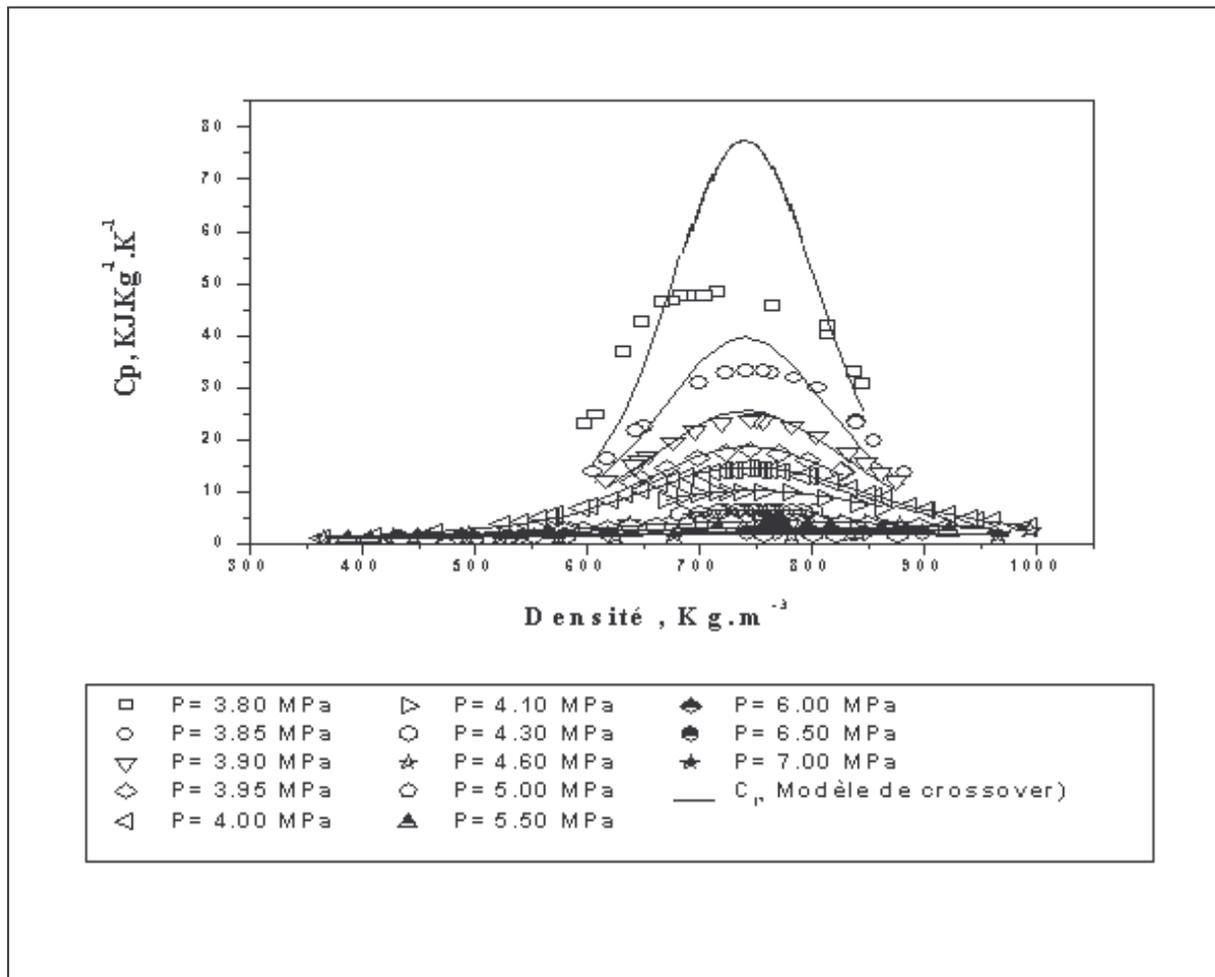


Figure III-6: Comparaison de la Chaleur spécifique isobare rapportée par Sirota et al. [20], en fonction des densités avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales de Sirota et al. [20] La courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover. Les pressions expérimentales sont corrigées d'une valeur de 0.0115 MPa.

Bibliographie

- [1] Ph. D. Fredi Jakob, and M. B. A. Nicholas Perjanik, A Unique Dielectric, *Analytical Chem Tech International, Inc.*
- [2] J. F. Nicoll, *Phys. Rev. A*24. (1981), 2203.
- [3] Z. Y. Chen, P. C. Albright, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*41 (1990), 3161.
- [4] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37 (1986),189.
- [5] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* 158 (1967), 176.
- [6] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, and J. V. Sengers, *Phys. Rev.*, A42 (1990), 4470.
- [7] Z. Y. Chen, Ph. D. Thesis, (University of Maryland, 1988).
- [8] A. Abbaci. Ph. D. Thesis (University of Maryland, 1991).
- [9] J. M. H. Levelt Sengers, edited by B. le Neindre and B. Vodar (Butterworths, London, 1975), p 657.
- [10] M. R. Moldover, J. V. Sengers, R. W. Gammon, and R. J. Hocken, *Rev. Mod. Phys.* 51 (1979), 79.
- [11] W. A. Cole and K. M. de Reuck, *Int. J. Thermophys.*11(1990), 189.
- [12] A. Abbaci and J. V. Sengers. Technical Report No. BN 1111, Institute for Physical Science and Technology, University of Maryland, College Park, MD, (1990).
- [13] M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics.* 34 (2002), 717.
- [14] P. Claus, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics* 35 (2003), 159.
- [15] L. Beck, G. Ernst, and J. Gurtner, *J. Chem. Thermodynamics.* 34 (2002), 277.
- [16] J. V. Sengers, and A. Kostrowicka Wyczalkowska, *Journal of chemical physics.* 111 (1999), 4.
- [17] A. Abbaci, *Journal of Molecular Liquids.* 118 (2005), 31.
- [18] T. Kamimura, A. Iso, Y. Higashi, M. Uematsu, and K. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989), 3055.
- [19] A. Haupt and J. Straub, *Phys. Rev. E* 59 (1999), 2026.
- [20] A. M. Sirota, Yu. A. Khromykh and I. I. Goldstein, *Thermal Engineering.* 26 (1979), 733.
- [21] D. S. Cannell, *Phys. Rev. A*12 (1975), 225.
- [22] M. R. Moldover. See Ref (D. Beysens, (1980). In *Phase Transitions: Cargese (1980)*, ed. M. Levy, J. C. Le Guillou, J. Zinl-Justin, pp. 25-62. New York: Plenum. 462 pp). pp (1982), 63.

CONCLUSION

Conclusion

Notre travail avait pour but de déterminer les propriétés thermodynamiques de l'hexafluorure de soufre, et ce à cause de leur importance dans le secteur industriel ainsi qu'à la particularité de son comportement thermodynamique au voisinage de la région critique. Pour ce faire on a utilisé le modèle de crossover modifié par Abbaci et al [1], ce qui nous a ramené à la détermination de ce qu'on appelle équation d'état unifié. Nous avons ainsi déterminé les paramètres du système dépendant de substance (tableau III-3), à partir de l'ajustement de l'équation de crossover avec des données expérimentales fiables.

Les paramètres critiques utilisés sont :

$$T_c = (318.723 \pm 0.0015) K$$

$$P_c = (3.755 \pm 0.007) MPa$$

$$\rho_c = (742.26 \pm 0.015) Kg / m^3$$

La formulation de l'équation d'état a été effectuée à partir des données P - ρ - T de Fucke et al. [2] et de Claus et al. [3]. Cette équation est valable dans une plage de température et de densité mentionnée dans le chapitre précédent. La déviation en pourcentage des pressions pour les données de Fucke et al. [2] et de Claus et al. [3], $\Delta P = (P_{exp} - P_{cal}) / P_{exp}$ par rapport à notre équation d'état est de l'ordre d'une moyenne $\Delta P = 0.03877\%$, avec un maximum de 0.2153%. D'après ces déviations, les résultats obtenus sont satisfaisants, notre équation est donc validée pour le domaine de température et de densité déterminée.

La partie analytique de la chaleur spécifique est caractérisée par des coefficients $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ qui sont déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état aux données de la chaleur spécifique à volume constant par Beck et al. [4] pour construire l'équation fondamentale.

Une comparaison de notre équation de crossover avec les nouvelles données expérimentales de C_v obtenues par Beck et al. [4] est présentée dans la figure III-3, en fonction de la température à $\rho = 740.83 Kg / m^3$. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et la courbe représente les valeurs calculées par le modèle de crossover. L'équation de crossover

reproduit les données de C_v de Beck et al. [4], avec une déviation absolue moyenne de 2 %, qui est compatible avec l'incertitude expérimentale.

Après construction d'une équation fondamentale du SF_6 , et pour valoriser notre travail, on a réalisé l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p obtenues par Sirota [6], les résultats sont représentés sur la figure III-6, qui montre les différents C_p calculées par le modèle en fonction de la densité à plusieurs isobares.

Il est à préciser que les comparaisons obtenues entre les valeurs calculées et les données de la chaleur spécifique isobarique C_p expérimentales ont été obtenues sans ajustement de paramètres calorifiques, ce qui confirme la validité de notre modèle.

Cette équation peut être généralisée, aux d'autres fluides, les perspectives tracées pour notre recherche nous mène dans un avenir proche à appliquer notre équation aux cas des mélanges binaires.

Bibliographie :

- [1] A. Abbaci and J. V. Sengers. Technical Report No. BN 1111, Institute for Physical Science and Technology, University of Maryland, College Park, MD, (1990).
- [2] M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics*. 34 (2002). 717.
- [3] P. Claus, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics*. 35 (2003). 159.
- [4] L. Beck, G. Ernst, and J. Gurtner, *J. Chem. Thermodynamics*. 34 (2002). 277.
- [5] A. Haupt and J. Straub, *Phys. Rev. E*. 59 (1999), 2026.
- [6] A. M. Sirota, V. A. Khromykh and I. I. Goldstein, *Thermal Engineering*. 26 (12) (1976), 733.

ANNEXE I

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 densité, P est la pression, μ est le potentiel chimique, A est l'énergie de Helmholtz, U est l'énergie interne, S est l'entropie, C_v la capacité de chaleur isochorique, C_p est la capacité de chaleur isobare 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'états

Les équations d'états 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 la densité d'énergie libre comme spécifié ci-dessus.

A.4 Quantités Thermodynamiques Dérivées

Les quantités thermodynamiques dérivées 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 de crossover

B.1 Equations d'états

Les équations d'états sont les suivantes

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{A}_r = & \frac{1}{2} t M^2 T D + \frac{1}{4!} u_0 M^4 D^2 U + \frac{1}{5!} a_{05} M^5 D^{5/2} V U \\ + & \frac{1}{6!} a_{06} M^6 D^3 U^{3/2} + \frac{1}{4!} a_{14} t M^4 T D^2 U^{1/2} + \frac{1}{2!2!} a_{22} t^2 M^2 T^2 D U^{-1/2} - \frac{1}{2} t^2 K \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

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

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

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 thermodynamiques dérivées 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

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial t} \right]_M = F_1(t, M) T, \quad (\text{B.17})$$

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial M} \right]_t = F_1(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.18})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial t} \right]_M = F_2(t, M) T, \quad (\text{B.19})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial M} \right]_t = F_2(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.20})$$

$$F_1 = \frac{1}{1 + f_1 f_2}, \quad (\text{B.21})$$

$$F_2 = f_1 Y F_1, \quad (\text{B.22})$$

$$f_1 = \left[\frac{\Lambda^2}{2k^4} \right] \left[1 + \frac{\Lambda^2}{k^2} \right]^{-1} \left[\frac{1}{\omega} + \frac{(1-\bar{u})Y^{-1}}{1-(1-\bar{u})Y} \right], \quad (\text{B.23})$$

$$f_2 = - \left[\left(\frac{2-v^{-1}}{\omega} \right) i T + UD \left(\frac{1-\eta}{\omega} \right) u \Lambda M^2 \right], \quad (\text{B.24})$$

ANNEXE II

Programmes informatiques pour des fluides d'un composant

Cette annexe constitue les programmes informatiques en Fortran pour évaluer les propriétés thermodynamiques des fluides d'un composant, y compris la pression, la chaleur spécifique isochore, la chaleur spécifique isobare, et la vitesse de son. Il y a plusieurs sous-routines. Ils sont :

MAIN : C'est le programme principal.

RANGE : ceci donne :

- la gamme de la validité de l'équation d'état.

THERMO : calcule les propriétés suivantes :

- la pression : les mêmes unités que la pression critique.
- La chaleur spécifique isocorique $C_v : KJ.Kg^{-1}.K^{-1}$.
- La chaleur spécifique isobarique $C_p : KJ.Kg^{-1}.K^{-1}$.
- La vitesse de son $C_s : m.s^{-1}$.

COEX : calcul :

- Les densités réduites de coexistence de liquide et de vapeur.

COEXSY : calcul :

- La première conjecture pour les densités 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 -----
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 MIXIMG
      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*TILDE**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.D03
C-----
C  NOW CALCULATE THE ENTHPY H, AND THE ENERGY U,DPD.
  DP0DT=P1+2.0D0*P2*TTILDE+3.0D0*P3*TTILDE*TTILDE
+      +4.D0*P4*TTILDE**3
  DMU0DT=AMU1+2.0D0*AMU2*TTILDE+3.0D0*TTILDE*TTILD
E*AMU3
+      +4.0D0*AMU4*TTILDE**3.D0+5.0D0*AMU5*TTILDE**4.D0
  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
      DXM1DT=(1.-W)/W/YY*DYYDT
      DXM1DM=(1.-W)/W/YY*DYYDM
      DF1DT=-UBAR/W*(DS1DT+DXM1DT*S1)*UU/YY

```

$$DF1DM = -UBAR/W * (DS1DM + DXM1DM * S1) * UU / YY$$

$$DF2DT = (-2.D0 * XKP2) / (XLMD2 * UBAR) * (DS1DT * XKP2 +$$

$$+ 2.D0 * S1 * DKP2DT) / UU - (FN2 / (W * YY)) * DYYDT$$

$$DF2DM = (-2.D0 * XKP2) / (XLMD2 * UBAR) * (DS1DM * XKP2 +$$

$$+ 2.D0 * S1 * DKP2DM) / UU - (FN2 / (W * YY)) * DYYDM$$

*

$$DR2DT = A1 * TT / YY + G2 * DYYDT / YY / YY$$

$$DR2DM = A2 * U0 * XM * UU * DD / YY + G2 * DYYDM / (YY * YY)$$

*

$$DDYDTT = ((A1 / YY * DYYDT - DR2DT / R2) * TT / R2) / XLK1 -$$

$$+ TT / (R2 * R2) * (DF1DT * FN2 + DF2DT * FN1 - FN1 * FN2 * DR2DT /$$

$$+ R2) / (XLK1 * XLK1)$$

$$DDYDMM = ((A2 / YY * DYYDM - DR2DM / R2) * DD * UU / R2) / XLK1 -$$

$$+ DD * UU / (R2 * R2) * (DF1DM * FN2 + DF2DM * FN1 -$$

$$FN1 * FN2 * DR2DM /$$

$$+ R2) / (XLK1 * XLK1)$$

$$DDYDMM = DDYDMM * U0 * XM + DYYDM / XM$$

$$DDYDMT = ((A1 / YY * DYYDM - DR2DM / R2) * TT / R2) / XLK1 -$$

$$+ TT / (R2 * R2) * (DF1DM * FN2 + DF2DM * FN1 - FN1 * FN2 * DR2DM /$$

$$+ R2) / (XLK1 * XLK1)$$

C -----

C NOW EVALUATE THE 2ND DERIVATIVES OF AA

$$E1 = RT * XM * DD * TT / YY$$

$$E2 = U0 * XM ** 3 * UU * DD * DD / YY$$

C H1 = 0.5 * E1 * XM * A3 + XM * E2 * A4 / 24. + RT * RT * 0.5 * Q(10) * A5 * YY ** (-

$$1. - A5)$$

$$H1 = F4$$

$$H2 = 0.5 * A3 * XM * XM * DD * TT / YY + RT * Q(10) * A5 * YY ** (-1. - A5)$$

$$+ +E14 * TERM3 / YY * XM * XM / 24.D0$$

$$+ +E22 * TERM4 / YY * XM * XM * RT / 2.0D0$$

$$H3 = E1 * A3 + E2 * A4 / 6.$$

$$+ +E05 * TERM1 / YY * XM / 24.0D0$$

$$+ +E06 * TERM2 / YY * XM / 120.0D0$$

$$+ +E14 * TERM3 / YY * XM * RT / 6.0D0$$

```

+ +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.
C   IF (RT.GT.0.0D0)THEN
C   WE PUT THE MEAN FIELD VALUE FOR KAPA^2.....
C       XKP2=RT
C       ELSE
C       XKP2=DABS(2.0D0*RT)/DSQRT(UBAR*XLMD2**0.40476)
C       XKP2=XKP2**(2.0*ANU)
C       END IF
C-----
C   BEGIN ITERATIONS FOR KAPA AND Y.
C   BEST GUESS WE USE THE OLD CROSSOVER FUNCTION
C       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))
C       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)
C       XKP21=XKP2
C       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
C       ERR=(XKP2-XKP21)/XKP2
C       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	146.0564D0
4	318.723D0
5	742.26D0
6	3.7550D0
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	0.32619	00
2	A3	5.89269	00
3	A4	-8.717816	00
4	A2	3.53826	00
5	A1	-6.05286	00
6	LAMBDA2	1.889629	00
7	C	-0.02714	00
8	D1	-0.417408	00
9	UN	0.00	00
10	AMU2	-33.13402	00
11	AMU3	-19.881856	00
12	AMU5	0.00	00
13	UN	0.00	00
14	CT	2.112735	00
15	CR	2.26579	00
16	A05	-0.088092549	00
17	A06	1.65337679	00
18	A14	0.632419362	00
19	A22	0.535831678	00
20	AMU4	0.00	00

Abstract

The inherent fluctuations associated to the critical region make all the mean field theories unable to capture the behavior of compounds. In order to look for a global equation of state able to predict all kind of thermodynamic properties in an accurate manner and solving the problem of describing fluid properties near the critical region, we elaborated a formulation. It is necessary to couple a theory that considers these fluctuations to develop a good model describing the fluids behavior, we have used the so-called “crossover model” based on the renormalization group theory. It takes into account the scaling law in the critical point and the classical behavior far from the singular one. This model has been established on the basis of comparison of the results with selected measurements of pressure, density and temperature (P, ρ, T) , isochoric heat capacity C_v and isobaric heat capacity C_p . It is recognized that the developed model represents most of the reliable experimental data accurately in a large range of validity.

Keywords: crossover, pure fluids, sulfur hexafluoride, thermodynamic properties.

Résumé

Les fluctuations inertes de la région critique rendent toutes les théories de champ moyen incapable de comprendre le comportement des composés. Afin de trouver une équation d'état globale en mesure de prévoir avec précision les propriétés thermodynamiques des fluides à proximité de la région critique, nous avons élaboré une formulation qui prend en considération ces fluctuations. Nous avons réalisé le modèle de crossover basé sur la théorie de renormalisation en tenant compte des lois d'échelles près du point critique et le comportement classique loin de celui-ci. Ce modèle a été validé sur la base d'une comparaison des résultats obtenus avec des données expérimentales sélectionnées de pression, densité et de la température (P, ρ, T) , capacité calorifique isochorique C_v et isobarique C_p dans une large intervalle validité.

Mots clés : crossover, fluides purs, hexafluorure de soufre, propriétés thermodynamiques.