

Représentation graphique des équations (VII) et (VIII) :  $t$  est en seconde et  $T$  en Kelvin.

liquide à la température  $T$  est donc donné par l'expression :

$$\ln \frac{1}{t} = - \frac{\Delta H_v}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + \text{constante} \quad (\text{VII})$$

Dans l'intervalle de température où l'équation de Clausius-Clapeyron est valable, la variation du terme en  $\ln T$  est négligeable devant celle du terme en  $1/T$  et, dès lors, en première approximation :

$$\ln \frac{1}{t} = - \frac{\Delta H_v}{RT} + \text{constante} \quad (\text{VIII})$$

Au total, par la formulation d'une seule hypothèse, il est possible de justifier cette méthode d'obtention de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide. Notons que les équations obtenues ne font pas intervenir la masse initiale de liquide considéré.

A titre d'illustration, la figure présente les résultats obtenus à partir d'un échantillon de 0,5 ml de benzène dans l'intervalle de température 30-50 °C. Le processus expérimental est très simple : on dépose à l'aide d'une micropipette le liquide dans un verre de montre propre et sec disposé à la surface d'un bain thermorégulé. Le temps nécessaire à l'évaporation totale (commodément visible, car la gouttelette est grossie par effet de loupe) est parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre : ainsi, sur dix essais effectués à 50 °C, la dispersion est de  $\pm 3$  s pour un temps d'évaporation moyen de 5 mn 5 s. On obtient  $\Delta H_v = 8,4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ , en bon accord avec les valeurs recommandées (4) à 25 °C ( $8,09 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ), et à la température normale d'ébullition (80,1 °C) :  $7,35 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ . Sur un échantillon de 0,2 ml, Brennan, Shapiro et Watton avaient trouvé  $7,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

#### Bibliographie

- (1) J. F. Brennan, J. S. Shapiro et E. C. Watton, *J. Chem. Educ.*, 1974, **51**, 276.
- (2) H. Gardy et J. Mahenc, *Entropie*, 1968, **19**, 19.
- (3) I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 1913, **2**, 331.
- (4) B. J. Zwolinski et R. C. Wilhoit, *Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds*, API 44 - TRC, n° 101, 1971.

## Sur l'équation d'état de Tait-Tammann pour les liquides Établissement de l'équation d'état des liquides normaux

par Philippe Lambiliotte et Jozsef Orszagh

(Université nationale du Zaïre, Campus de Lubumbashi, Faculté Polytechnique, Département de Chimie, B.P. 3439 Lubumbashi, Zaïre)



Ph. Lambiliotte



J. Orszagh

#### Liste des symboles utilisés

- $V$  = volume,
- $V_0$  = volume sous la pression atmosphérique,
- $P$  = pression,
- $A, B, B_i$  et  $C$  = coefficients empiriques ajustables,
- $a, b$  = constantes de l'équation de Van der Waals,
- $R$  = constante des gaz parfaits,
- $T$  = température absolue,
- $P_i$  = pression interne ou densité d'énergie de cohésion,
- $E$  = énergie interne,
- $\alpha$  = coefficient de dilatation thermique,
- $\beta$  = coefficient de compressibilité isotherme,
- $P_0$  = pression atmosphérique,
- $\beta_0$  = coefficient de compressibilité mesuré à  $P = P_0$ ,
- $\alpha_0$  = coefficient de dilatation thermique mesuré à  $P = P_0$ ,
- $\bar{h}$  = constante qui ne dépend que de la température,
- $\omega$  = constante caractérisant une catégorie de liquide,
- $V_i$  = volume interne,
- $V_L$  = volume libre dans un liquide.

## 1. Introduction

Les études macroscopiques du comportement des liquides sous pression sont essentiellement empiriques. Pour décrire la variation du volume en fonction de la pression, on se contente d'introduire quelques constantes ajustables dans des équations empiriques.

Dans la présente mise au point, en se basant sur des travaux antérieurs, nous montrons que :

- l'équation de Tait-Tammann possède une base thermodynamique ;
- il existe une équation isotherme simple, valable pour tous les liquides normaux ;
- la densité d'énergie de cohésion peut être calculée à partir de cette équation.

## 2. Les équations d'état de Tait et de Tammann

L'équation empirique de Tait (1) a été proposée pour la première fois sous la forme :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{AP}{B_1 + P} \quad (I)$$

où  $V_0$  est le volume du liquide extrapolé à pression zéro, A et  $B_1$  sont des constantes empiriques ajustées pour chaque liquide. En fait, l'équation de Tait est plus utilisée sous la forme proposée par Tammann (2) :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \log_{10} \frac{B + P}{B} \quad (II)$$

Il est aisé de montrer que la forme mathématique des équations (I) et (II) n'est pas la même et, contrairement à l'usage répandu, il ne peut y avoir de confusion entre ces deux équations (3), bien que souvent l'équation (II) soit attribuée, d'une manière erronée, à Tait. Les coefficients ajustables  $B_1$  et B représentent chacun une pression particulière propre à chaque corps, avec toutefois  $B_1 \neq B$ .

Une relation simple a été établie par Dayantis (3) entre les coefficients des équations (I) et (II), en calculant la limite de la variation relative du volume quand la pression tend vers zéro :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{V_0 - V}{PV_0} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{A}{B_1 + P} = \frac{A}{B_1}$$

et

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C}{P} \log_{10} \frac{B + P}{B} = 0,4343 \frac{C}{B}$$

d'où l'on tire

$$\frac{A}{C} = 0,4343 \frac{B_1}{B}$$

Il en résulte que, si l'on parvenait à donner une signification physique aux constantes A et  $B_1$ , celle de C et de B en découlerait automatiquement.

Les expériences sous haute pression sont relativement difficiles et coûteuses ; il n'est donc pas étonnant que les valeurs numériques des constantes de l'équation Tait-Tammann\* ne soient connues que pour un nombre très limité de fluides. Cependant, nous allons montrer par la suite que ces constantes peuvent être évaluées avec une précision suffisante pour n'importe quel fluide à partir des grandeurs, comme le coefficient de dilatation thermique et le coefficient de compressibilité isotherme, plus accessibles dans la littérature.

\* Pour respecter la vérité historique tout en sacrifiant à l'usage, c'est l'équation (II) que nous désignerons désormais sous cette dénomination, avec l'abréviation T-T.

## 3. Tentatives d'interprétation de l'équation T-T

Considérées, jusqu'à présent, comme empirique, la signification physique des constantes A,  $B_1$ , B et C n'a pas été précisée, bien que des tentatives aient été faites en ce sens. Wohl (4) et Karl (5) relient B aux forces de cohésion dans les liquides, tandis que Ginell (6), en se basant sur la théorie du volume libre, relie B au volume occupé par les molécules associées. La théorie relativement compliquée de Ginell souffre d'un manque de généralité, car l'équation de Tait-Tammann n'est pas uniquement réservée aux liquides associés.

D'après Gibson et Kincaid (7), B représente la différence entre la pression cinétique et la pression de cohésion, ce qui les conduit à écrire l'équation de Van der Waals sous la forme :

$$B_1 + P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a'}{V^2}$$

La constante  $a'$  n'est malheureusement pas égale à la constante a de Van der Waals. L'expression proposée reste donc qualitative et ne fait qu'exprimer  $B_1$  en fonction d'un autre coefficient empirique.

Dayantis (3) a, récemment, proposé une interprétation de l'équation (I) en fonction des coefficients de l'équation de Van der Waals. D'après son hypothèse de départ, le terme  $\frac{a}{V^2}$  de Van der Waals peut être assimilé à une constante, indépendant de P, ce qui équivaut à supposer que la densité d'énergie de cohésion  $P_i$  ne dépend pas de la pression. Par un calcul simple, il arrive à la conclusion que :

$$A = \frac{V_0 - b}{V_0} \quad \text{et} \quad B_1 = \frac{RT}{V_0 - b}$$

La constante A représenterait donc la fraction du volume libre dans le liquide, tandis que  $B_1$  serait tout simplement la pression cinétique du liquide avant la compression.

La validité du raisonnement de Dayantis est cautionnée par le fait que la pression interne diminue en fonction de la pression extérieure. On peut toutefois, dans le cas d'une faible pression, lui trouver un domaine d'application puisque, en dessous de 500 atm,  $P_i$  diminue lentement en fonction de P.

## 4. Les bases thermodynamiques de l'équation T-T

Une justification thermodynamique a été présentée tout récemment (8) pour l'équation T-T. Elle est basée sur la définition thermodynamique de la pression interne :

$$P_i = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - P; \quad (III)$$

d'où l'on tire :

$$\beta = \frac{\alpha T}{P_i + P} \quad (IV)$$

Si nous nous limitons aux pressions où le volume de liquide n'aura pas changé notablement par rapport au volume initial,  $V \simeq V_0$  et nous admettons que :

$$\beta \simeq - \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (V)$$

en égalisant les expressions (IV) et (V) et en intégrant l'équation obtenue, nous trouvons :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \alpha T \text{Ln} \frac{P_i + P}{P_i + P_0} \quad (VI)$$

Étant donné que  $P_0$  est, par convention, égal à 1 atm, on a  $P_i \gg P_0$

et la relation (VI) prend la forme mathématique de l'équation de T-T :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = 2,303 \alpha T \log_{10} \frac{P_i + P}{P_i} \quad (\text{VII})$$

avec les coefficients :

$$C = 2,303 \alpha T \quad \text{et} \quad B = P_i \quad (\text{VIII})$$

Suivant ce raisonnement, B serait tout simplement la pression interne et la constante C, à un facteur Ln 10 près, le produit  $\alpha T$ . L'expression (VIII) n'est pas vérifiée quantitativement par les expériences, mais elle donne une justification thermodynamique à la forme mathématique de l'équation T-T qui, désormais, ne doit plus être considérée comme étant purement empirique.

## 5. La compressibilité des liquides en fonction de la pression

Remplaçons le volume V tiré de l'équation (II) dans la relation :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IX})$$

pour obtenir :

$$\beta = \frac{C}{2,303 (P + B) \left[ 1 - \frac{C}{2,303} \ln \left( 1 + \frac{P}{B} \right) \right]} \quad (\text{X})$$

que l'on peut dériver par rapport à la pression :

$$\left( \frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_T = \beta^2 - \frac{\beta}{P + B} \quad (\text{XI})$$

La relation (XI) obtenue est une équation différentielle dont l'intégration conduit à une expression simple de la compressibilité isotherme  $\beta$  en fonction de la pression :

$$\beta = \frac{B + 1}{B + P} \cdot \frac{\beta_0}{1 - \beta_0 (B + 1) \ln \frac{B + P}{B + 1}} \quad (\text{XII})$$

Tableau 1. La vérification de l'équation (XIII)

Liquide	T °C	$10^4 \beta_0 (\text{atm}^{-1})$	B(atm)	C	
				expéri-mentale	calculé
Eau .....	25	0,4631	2 956	0,3150	0,3149
	35	0,4559	3 014	0,3150	0,3151
	45	0,4499	3 040	0,3150	0,3151
Pentadécane ....	37,8	0,9211	970	0,2059	0,2059
	60	1,0335	865	0,2059	0,2058
	79,4	1,1876	753	0,2059	0,2059
Mercure .....	40	0,4225	2 891	0,2809	0,2810
	80	0,4377	2 792	0,2809	0,2811
Éthylène glycol	25	0,3769	2 510	0,2176	0,2177
	45	0,4053	2 331	0,2176	0,2177
Chloroforme ....	25	0,9869	1 052	0,2390	0,2388
Nitrobenzène ....	25	0,5017	1 840	0,2160	0,2161
Chlorobenzène ..	25	0,7610	1 232	0,2160	0,2160

où  $\beta_0$  est la compressibilité isotherme mesurée à la pression  $P = 1$  atm. La comparaison des relations (X) et (XII) nous donne :

$$C = 2,303 \beta_0 (B + 1) \quad (\text{XIII})$$

L'équation (13) est très bien vérifiée par l'expérience (cf. tableau I). De plus, elle montre que les constantes B et C ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, et que l'équation T-T ne comporte, en fait, qu'une seule constante au lieu de deux si nous y introduisons la compressibilité  $\beta_0$ .

## 6. L'équation d'état des liquides normaux

Introduisons la relation (XIII) dans l'équation (II) :

$$V = V_0 \left[ 1 - \beta_0 (B + 1) \ln \frac{P + B}{B + 1} \right] \quad (\text{XIV})$$

La comparaison des équations (XII) et (XIV) nous fournit alors une forme nouvelle pour les isothermes des liquides :

$$\beta V (B + P) = \beta_0 V_0 (B + 1) = \text{constante} = \bar{\pi} \quad (\text{XV})$$

La courbe hyperbolique du produit  $\beta V$  dans la représentation (B + P) n'est pas sans nous rappeler les courbes isothermes des gaz parfaits :  $P \cdot V = \text{constante}$ .

Étant donné que  $B \gg 1$ , à partir de (XV), on peut montrer que

$$\beta_0 B \simeq \frac{\bar{\pi}}{V_0} = \omega \quad (\text{XVI})$$

Tableau II. Vérification de l'équation (17) \*.

Liquide	T °C	$10^2 \beta_0 B$	Liquide	T °C	$10^2 \beta_0 B$	
Acétone .....	25	10,230	Trans dichloro-méthylène .....	25	9,967	
Aniline .....	25	9,369		Éthylène glycol ..	25	9,460
	45	9,383	45		9,448	
	65	9,374	65		9,441	
	85	9,372	65		9,448	
Benzène .....	25	8,040	Heptane .....	0	9,422	
	35	9,374		25	9,422	
	45	10,740		40	9,428	
	55	9,377	60	9,421		
	65	10,220	Octane .....	0	9,425	
Bromobenzène ..	25	9,375		25	9,420	
	45	9,373		40	9,435	
	65	9,371		60	9,426	
Chlorobenzène ..	25	9,376	Hexane .....	0	9,421	
	45	9,382		25	9,422	
	65	9,376		40	9,425	
	85	9,376		60	9,422	
Nitrobenzène ...	25	9,378	Chlorure d'éthylène .....	25	9,967	
	45	9,385		Mercure .....	40	12,21
	65	9,379			80	12,22
	85	9,378			120	12,20
Tétrachlorure de carbone .....	25	9,244	Eau .....	25	12,469	
	5	9,566		35	13,681	
	45	9,250		45	13,677	
	55	9,502		55	13,663	
	66	9,251		65	13,667	
Tétrachloro-éthylène .....	25	9,613	75	13,668		

\* Valeurs de  $\beta_0$  et B relevées dans référence 9.

Pour tous les solvants organiques, on trouve expérimentalement que  $\omega$  est une constante :

$$\beta_0 B = \omega = 9,48 \cdot 10^{-2}, \quad (\text{XVII})$$

avec une précision très acceptable.

L'intérêt pratique des équations (XIII) et (XVII) est évident. En effet, pour l'établissement relativement précis d'une isotherme pour n'importe quel solvant organique, il suffit de connaître la compressibilité  $\beta_0$  mesurée à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'équation T-T prend la forme simplifiée :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = (\omega + \beta_0) \text{Ln} \frac{\omega + \beta_0 P}{\omega} \quad (\text{XVIII})$$

avec, rappelons-le,  $\omega = 9,48 \cdot 10^{-2}$  pour une catégorie étendue de liquides.

A partir de l'équation (XV), on peut encore tirer une relation permettant de traiter les valeurs numériques de  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  mesurées expérimentalement en fonction de la pression. En effet nous trouvons :

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{B}{\bar{h}} + \frac{P}{\bar{h}}, \quad (\text{XIX})$$

une relation linéaire entre  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  et la pression, pour la détermination graphique de B et de  $\bar{h}$ .

## 7. Le « volume interne » des liquides

La signification thermodynamique qualitative de la constante  $\bar{h}$  de la fonction (XV) est relativement simple à trouver, en admettant l'approximation  $B + 1 \approx P_i$  suivant la relation (VIII) et (XIX). Dans ce cas, on peut écrire :

$$\bar{h} \approx -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T P_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T. \quad (\text{XX})$$

Il en résulte que :

$$\bar{h} \approx -\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \omega V_0 = V_i, \quad (\text{XXI})$$

où nous définissons le « volume interne »  $V_i$  comme étant la dérivée de l'énergie par rapport à la pression, à température constante. Le coefficient  $\omega$  étant une constante, on peut dire que le volume interne est une proportion donnée au volume initial  $V_0$ . D'après la valeur numérique de  $\omega$ ,  $V_i$  serait environ 10 % du volume occupé par le liquide, il est donc du même ordre de grandeur que le « volume libre » dans les liquides dits « normaux » calculé à l'aide de la relation (10) :

$$V_L = \frac{RT V^2}{a}.$$

Cependant, il serait encore prématuré d'assimiler le volume interne au volume libre.

## 8. La pression interne

La pression interne ou la densité d'énergie de cohésion est une grandeur importante caractérisant un liquide. Sa valeur diminue, d'une manière généralement monotone, avec l'augmentation de la pression, pour s'annuler à une certaine pression  $P^*$  comprise entre 3 000 et 12 000 atmosphères pour les solvants organiques. L'annulation de la pression interne correspond à un état liquide « sans interactions » par compensation interne des forces intermoléculaires. La variation de  $P_i$  en fonction de la pression extérieure est en relation directe avec la forme de la courbe du potentiel d'interaction moléculaire (11).

La connaissance de cette fonction  $P_i = f(P)$  a donc une portée théorique considérable pour l'étude quantitative des interactions moléculaires dans les liquides. Malheureusement, il n'y a presque pas de données disponibles dans la littérature pour cette fonction dont l'établissement par la voie expérimentale implique la mesure (souvent laborieuse) de  $\alpha$  et de  $\beta$  sous hautes pressions. Il serait donc intéressant de chercher une autre voie d'accès à cette fonction.

Si nous admettons la validité de l'équation T-T pour les liquides (ce qui est prouvé expérimentalement dans une gamme de pression assez large), nous pouvons donner une forme analytique à la fonction  $P_i = f(P)$ . Il suffit, pour cela, d'explicitier la variation de  $\alpha$  et de  $\beta$  en fonction de la pression et de les remplacer dans la relation (III). Ce calcul, sans être difficile, est laborieux. Nous nous contenterons ici d'en indiquer les étapes principales.

Le point de départ est l'équation (III) que nous dérivons par rapport à la pression, en utilisant la relation (XI) et la condition  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$ , pour obtenir :

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P - \alpha T + \frac{\alpha T}{\beta(P+B)} - 1. \quad (\text{XXII})$$

Le problème est donc de calculer  $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$ . Pour ce faire, nous dérivons la relation (XII) par rapport à la température, en y introduisant la condition :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial [\beta_0 B]}{\partial T}\right)_P &= 0 = B \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \beta_0 \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P &= -\frac{B}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P, \end{aligned} \quad (\text{XXIII})$$

étant donné que le produit  $\beta_0 B$  est indépendant de la température.

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P &= \frac{\beta}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \left[ 1 + (P-1) \left( \beta - \frac{1}{B+P} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{B+P}{B+1} \beta \text{Ln} \frac{B+P}{B+1} \right] = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (\text{XXIV})$$

que nous introduisons dans la relation (XXII) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P_i}{\partial P}\right)_T &= -\alpha T \left[ 1 - \frac{1}{\beta(B+1)} \right] - 1 - \frac{T}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P [1 + (P-1) \\ &\quad \left( \beta - \frac{1}{B+P} \right) + \frac{B+P}{B+1} \beta \text{Ln} \frac{B+P}{B+1} ]. \end{aligned} \quad (\text{XXV})$$

Résultat intéressant, comportant déjà implicitement la fonction  $P_i = f(P)$ . Pour expliciter cette fonction, il nous reste à établir la relation décrivant la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  avec la pression. Notre point de départ est la définition de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

que nous dérivons par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta + \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} (\beta V). \quad (\text{XXVI})$$

Le problème est de calculer le terme  $\frac{\partial}{\partial T} (\beta V)$ . Pour cela, nous dérivons la relation tirée de (XV) :

$$\beta V = \frac{B+1}{B+P} \beta_0 V_0$$

en utilisant (XXIII), pour obtenir :

$$\frac{\partial}{\partial T}(\beta V) = -\frac{P-1}{(B+P)^2} V_0 B \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \frac{B+1}{B+P} V_0 \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \frac{B+1}{B+P} \alpha_0 \beta_0 V_0 \quad (\text{XXVII})$$

que nous introduisons dans l'expression (XXVI) :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta - \alpha_0 \beta_0 \frac{V_0 B + 1}{V B + P} - \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \frac{V_0}{V} \left[ \frac{B+1}{B+P} - \frac{B(P-1)}{(B+P)^2} \right] = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P \quad (\text{XXVIII})$$

Nous pouvons maintenant égaliser (XXIV) et (XXVIII), tout en utilisant (XV), pour obtenir la fonction recherchée :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \left\{ \frac{V}{V_0} \left[ \frac{B+1}{B+P} - \frac{B(P-1)}{(B+P)^2} \right] - \frac{\beta}{\beta_0} \left[ 1 + (P-1) \left( \beta - \frac{1}{B+P} \right) + \frac{B+P}{B+1} \beta \text{Ln} \frac{B+P}{B+1} \right] \right\}$$

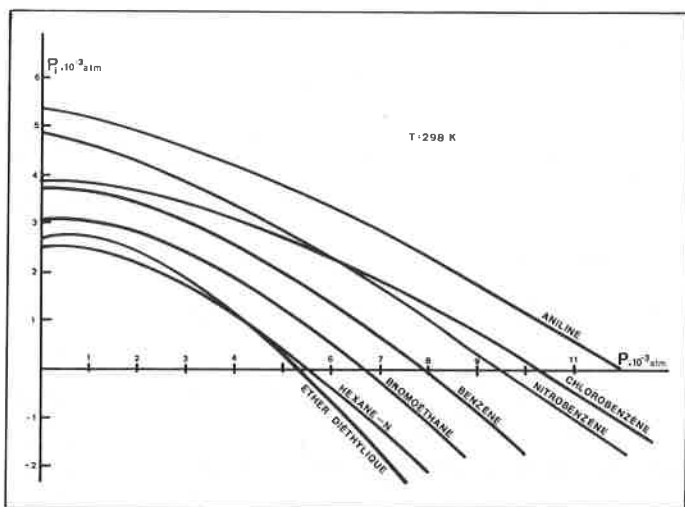


Fig. La densité d'énergie de cohésion en fonction de la pression.

Tableau III. Éléments pour le calcul de la fonction  $P_i = f(P)$

Liquide	$10^4 \alpha_0$	$10^5 \beta_0$	$10^7 \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P$	B (atm)
Aniline	8,5007	4,7320	2,509	1980
Octane-n	11,627	12,139	9,317	776
Benzène	12,247	9,7980	7,990	968
Nitrobenzène	8,2871	5,0970	2,750	1840
Chlorobenzène	9,8076	7,610	4,5098	1232
Bromoéthane	9,1066	7,620	4,3017	1230
Hexane-n	13,779	16,273	14,4226	597
Éther diéthylique	18,084	19,959	23,36	≈ 500
Iodoéthane	11,8955	10,330	7,9857	918
Bromoéthane	14,1458	13,750	13,0667	689
Dichloro-1,2 éthane	11,7462	8,420	6,24399	1126
Toluène	10,7986	9,375	6,17143	1011
m-Xylène	10,004	8,6016	5,71429	1068

Pour calculer la pression interne en fonction de la pression extérieure, on utilise donc le système d'équations composé des relations (III), (XII), (XIV) et (XXIX). Le traitement de ce système d'équations est à la portée d'une calculatrice électronique personnelle programmable. Dans ce cas, pour le calcul complet de la fonction  $P_i = f(P)$ , il faut introduire dans la machine  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $B_1$  et le terme  $\left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P$  de l'équation (XXIX) que l'on estime facilement

par interpolation entre deux valeurs de  $\beta_0$  mesurées à deux températures voisines. D'un autre côté, faute de données expérimentales directes, on évalue B à l'aide de l'approximation (XVII). On voit sur la figure quelques courbes calculées de la fonction  $P_i = f(P)$ . Le tableau III contient les éléments pour le calcul de cette fonction pour quelques liquides.

## 9. Conclusions

Eu égard à ses bases thermodynamiques, l'équation de Tait-Tamman ne doit plus être considérée comme étant une relation empirique, mais une équation d'état pour liquides, au même titre que la loi de Boyle-Mariotte pour les gaz. La relation isotherme :

$$\beta V(B+P) = \text{constante} = \bar{h}$$

découlant de l'équation de Tait-Tamman est, par ailleurs, équivalente à l'isotherme  $PV = \text{constante}$ , pour les gaz parfaits. De ce fait, on pourrait l'appeler équation d'état des liquides normaux.

La constante  $\bar{h}$  de cette équation isotherme est approximativement égale au « volume interne » du liquide que l'on définit par la relation :

$$v_i = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$$

Le volume interne est une fraction donnée (environ 1/10) du volume occupé par le liquide non comprimé, à la température ordinaire. D'autre part, on constate qu'à l'intérieur d'une catégorie de liquides, le produit  $\omega = \beta_0 B$  est une constante indépendante de la pression et de la température.  $\omega = 9,48 \cdot 10^{-2}$  pour l'écrasante majorité des solvants organiques.

En se basant sur les considérations développées dans ce travail, il est possible d'établir, avec une précision suffisante, la courbe isotherme de n'importe quel liquide en connaissant son coefficient de compressibilité à la pression atmosphérique.

De plus, en disposant du coefficient de dilatation thermique et du coefficient de température de la compressibilité, la fonction pression interne-pression extérieure,  $P_i = f(P)$ , peut être calculée, valablement, au moins jusqu'à la pression extérieure,  $P^*$  annulant la densité d'énergie de cohésion. La fonction  $P_i = f(P)$  est en relation directe avec la courbe de potentiel d'interaction moléculaire dans les liquides.

## Bibliographie

- (1) P.G. Tait, Collected Scientific Papers, Cambridge Univ. Press. Volume 2.
- (2) G. Tammann, *Z. phys. chem.*, 1895, **17**, 620.
- (3) J. Dayantis, *J. de chim. phys.*, 1972, n° 1, 94.
- (4) A. Wohl, *Z. Physik. Chem.*, 1921, **99**, 234.
- (5) H. Carl, *Z. Physik. Chem.*, 1922, **101**, 238.
- (6) R. Ginell, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1776.
- (7) R.E. Gibson, J.E. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 511.
- (8) J. Orszagh, K. Nanizey, *Maadini* (Revue de la Gecamines Lubumbashi), 1979.
- (9) CRC Handbook of chemistry and physics, 47<sup>e</sup> édition, Section F-9.
- (10) I. Prigogine, R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Desoer, 1950, Liège.
- (11) J. Orszagh, *La chimie physique des phases condensées*, UNAZA, Lubumbashi, 1978.