

## Remarques sur les équations d'état empiriques des liquides

par Annie Perez \* et Jean Dayantis \*\*

(\* Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Groupe de dynamique des phases condensées, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex et \*\* Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex)



A. Perez

### Liste des symboles utilisés

P : pression  
 T : température absolue  
 V : volume  
 U : énergie interne  
 $\alpha$  : coefficient de dilatation isobare  
 $\beta$  : coefficient de compressibilité isotherme  
 $\gamma$  : coefficient de température de la pression à volume constant  
 $P_i$  : pression interne  
 $\left. \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ B \\ C \end{matrix} \right\}$  : constantes expérimentales

$\theta$  : angle formé par la tangente à la courbe  $\gamma^{-1} = h(V)$  en un point d'abscisse  $V'$  avec l'axe des V

$b(V')$  : intersection de la tangente précédente avec l'axe des V

$B(V')$  : fonction égale à  $(Rtg \theta)^{-1}$



J. Dayantis

### Introduction

Il existe un fossé non-comblé entre l'étude théorique de l'état liquide à partir de la fonction de distribution entre paires  $g(r)$  (qui est la probabilité de trouver une molécule à la distance  $r$  d'une première molécule prise comme référence) et l'application de ces théories aux liquides réels. L'origine de ce fossé est la suivante : le calcul théorique de  $g(r)$ , problème en tout état de cause fort difficile, nécessite une connaissance précise du potentiel d'interaction moléculaire  $u(r)$ . Or, ce dernier n'est pas, en général, connu de manière précise, même pour des liquides aussi simples que l'argon. Aussi, le calcul de  $g(r)$  n'est effectivement possible que pour des liquides « idéaux », tel le liquide formé de sphères dures sans interactions. Pour ce dernier, on sait calculer  $g(r)$ , en accord parfait avec les résultats de calculs-machine utilisant la méthode de dynamique moléculaire ou une méthode de Monte Carlo.

En attendant donc que l'on soit en mesure (si cela est jamais possible) de déterminer expérimentalement  $u(r)$  et par là  $g(r)$  avec précision pour tout liquide, auquel cas on sera enfin en mesure de prévoir théoriquement le comportement des liquides réels, la considération des différentes équations d'état empiriques ou semi-empiriques proposées par le passé pour décrire l'état liquide conserve son intérêt. Parmi ces équations, qui comprennent les relations de compressibilité isotherme, certaines datent de plus d'un siècle. (Exemple : l'équation de Van der Waals.) Ce n'est cependant que très récemment que l'on s'est aperçu que les plus utilisées de ces équations dérivent toutes plus ou moins directement de l'équation d'état dite « thermodynamique », qui s'écrit :

$$P = T(\partial P/\partial T)_V - (\partial U/\partial V)_T = T\gamma - P_i \quad (I)$$

et à laquelle nous nous référons par la suite par l'abréviation EET.

Cette relation est de validité générale pour toute phase matérielle, quelle que soit sa nature. P, V, et T ont leur signification usuelle, U est l'énergie interne;  $(\partial P/\partial T)_V$ , souvent aussi noté par le symbole  $\gamma$ , est le coefficient de température de la pression (le « thermal pressure coefficient » des auteurs anglo-saxons). On a  $\gamma = \alpha/\beta$  où  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  est le coefficient d'expansion isobare et  $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$  est le coefficient de compressibilité isotherme.  $(\partial U/\partial V)_T$  est la « pression interne » du liquide et est souvent représentée par le symbole  $P_i$ .

Récemment, Lambiliotte et Orszagh (1) ont montré que l'équation de Tamann-Tait (ou équation « dite de Tait »),

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = C \text{ Log } \frac{B + P}{B} \quad (\text{II})$$

proposé par Tamann, en 1895 (2), dérive de l'équation I. Dans cette équation, établie pour décrire la compression isotherme des liquides,  $V^0$  est le volume à pression nulle (que l'on peut sans inconvénient prendre égale à la pression atmosphérique) et C et B des constantes qui doivent être déterminées à chaque température expérimentalement.

Il ne faut pas confondre l'équation II avec l'équation de Tait proprement dite, proposée par ce dernier en 1888 et qui s'écrit (3) :

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{A_1 P}{A_2 + P} \quad (\text{III})$$

où  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes. On peut montrer que le développement, au deuxième ordre, des relations II et III conduit à des expressions équivalentes, ce qui explique que l'on puisse utiliser l'une comme l'autre pour décrire la compression isotherme des liquides.

En partant de l'EET, moyennant les approximations  $V \simeq V^0$  et  $P_i \gg P^0$ , Lambiliotte et Orszagh démontrent toute une série de relations fort intéressantes. La relation fondamentale obtenue est :

$$\beta V(P_i^0 + P) = \beta^0 V^0 P_i^0 = C^0 \quad (\text{IV})$$

où l'indice  $^0$  indique que le paramètre correspondant est pris à pression nulle ( $\simeq$  pression atmosphérique). La relation IV est une équation d'état d'une simplicité très séduisante.

Dans ce qui suit, nous examinons d'abord, de manière plus précise que ne l'ont fait les auteurs cités précédemment, l'approximation qui permet d'obtenir II à partir de l'EET I. Nous montrons que la

relation IV est une conséquence directe de l'approximation introduite, sans avoir à passer par la relation II de Tamann-Tait. Le domaine de validité de l'approximation introduite est étudié expérimentalement, ce qui délimite du même coup les domaines de validité des équations II (de Tamann-Tait) et IV (de Lambiliotte-Orszagh).

Par ailleurs, l'équation de Van der Waals, et par suite les équations qui en dérivent, telle l'équation très utilisée en pratique de Redlich-Kwong (4) dérivent aussi de l'EET. (Voir la deuxième partie de ce travail.) On en conclut que les différentes équations d'état empiriques proposées pour l'état liquide sont toutes des approximations diverses de l'EET. Dans ces conditions, le terme même « d'équations empiriques » apparaît inadéquat et pourrait être avantageusement remplacé par le terme plus long mais plus judicieux de « approximations de l'EET ».

Dans la deuxième partie de l'article, nous procédons à une décomposition exacte de I. On obtient ainsi une forme équivalente à l'EET et qui a la forme de l'équation de Van der Waals. La décomposition introduite ne permet pas d'évaluer directement le terme de pression interne  $(\partial U/\partial V)_T$  directement; cependant, la dite décomposition implique la connaissance expérimentale du coefficient  $\gamma = (\partial P/\partial T)_V$  et le terme de pression interne en résulte à partir de I. Du point de vue pratique, la décomposition proposée peut n'avoir qu'un intérêt limité, mais, vu qu'il s'agit d'une équation rigoureuse, elle pourrait permettre d'interpréter les déficiences de l'équation de Van der Waals au voisinage des conditions critiques. D'autres applications pourraient apparaître ultérieurement.

Faisons la remarque suivante pour clore cette introduction : l'étude de l'état liquide à partir de la fonction de distribution  $g(r)$  entre paires de molécules se fait soit à partir de l'équation du viriel, soit à partir de l'équation de compressibilité; dans les deux cas, en vue de l'application pratique à un liquide réel de ces équations, il est indispensable de connaître avec une bonne précision le potentiel intermoléculaire  $u(r)$ . Comme nous l'avons déjà signalé, il s'agit là d'un problème qui n'est pas résolu de manière satisfaisante. Par ailleurs, l'approche de l'état liquide à partir de l'EET implique une connaissance précise du coefficient  $\gamma = (\partial P/\partial T)_V$ . Les mesures directes de ce coefficient ne sont ni très nombreuses ni très précises et certaines d'entre elles, effectuées par J. H. Hildebrand (5), datent de plus d'un demi-siècle. On se heurte donc, en pratique, au même problème que précédemment : impossibilité de connaître avec une précision suffisante le paramètre de base. C'est pourquoi les équations d'état empiriques (mieux : approchées) de l'état liquide, y compris l'équation IV, très récemment proposée, conservent tout leur intérêt.

## Première partie : obtention des équations de compressibilité à partir de l'EET.

### 1. Obtention des équations de Tamann-Tait et Lambiliotte-Orszagh

A partir de I et de la définition du coefficient de compressibilité isotherme  $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ , on obtient aisément :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{\alpha VT}{P_i + P} \quad (\text{V})$$

Faisons l'approximation qui consiste à poser  $V = V^0$ ,  $\alpha = \alpha^0$  et  $P_i = P_i^0$ , l'indice signifiant que l'on prend le paramètre concerné à la pression nulle assimilable, en pratique, à la pression atmosphérique. Si cette approximation est valable, il faudrait que  $(\partial P/\partial V)_T = (\beta V)^{-1}$ , calculé en faisant la dite approximation, soit sensiblement égal à la valeur exacte calculée à partir de V. En inversant la relation V, ceci revient à dire qu'il faudrait que :

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{P_i + P}{\alpha VT} = \frac{P_i^0 + P}{\alpha^0 V^0 T} \quad (\text{VI})$$

Or, d'après l'EET :

$$P_i + P = T\gamma \quad (\text{I}) \quad \text{et} \quad P_i^0 = T\gamma^0 \quad (\text{I}')$$

En reportant I et I' dans VI, on obtient :

$$\frac{\gamma}{\alpha V} = \frac{\gamma^0}{\alpha^0 V^0} + \frac{P}{\alpha^0 V^0 T}$$

ou encore :

$$-(\partial P/\partial V)_T = \frac{1}{\beta V} = \frac{1}{\beta^0 V^0} + \frac{P}{\beta^0 P_i^0 V^0} \quad (\text{IV}')$$

puisque  $(\gamma/\alpha) = \beta^{-1}$ ,  $(\gamma^0/\alpha^0) = \beta^{0-1}$  et, d'après I',  $\alpha^0 T = \beta^0 P_i^0$ . La relation IV' s'écrit encore :

$$\beta^0 V^0 P_i^0 = \beta V(P_i + P) \quad (\text{IV})$$

qui est la forme de l'équation d'état pour les liquides donnée par Lambiliotte et Orszagh (1).

L'approximation VI sera valable si d'après IV'  $(\beta V)^{-1}$  est linéaire en P. Nous examinons expérimentalement ce point dans le paragraphe suivant. Montrons ici que VI, qui implique IV, implique aussi la relation II de Tamann-Tait. En effet, à partir de VI on obtient :

$$-\int_{V_0}^V \frac{dV}{V_0} = \alpha^0 T \int_0^P \frac{dP}{P_i^0 + P} \quad (\text{VII})$$

où, ce qui est sans conséquence, on peut intégrer, par rapport à la pression, de la pression nulle à la pression P. Il résulte de VII que

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \alpha^0 T \text{Log} \frac{P_i^0 + P}{P_i^0} \quad (\text{II})$$

qui est la relation de Tamann-Tait, si l'on procède aux identifications  $\alpha^0 T \equiv C$  et  $P_i^0 \equiv B$ , identifications déjà proposées par Lambiliotte et Orszagh. Ces identifications éclairent du même coup la signification physique des constantes B et C : B n'est autre chose que la pression interne dans le liquide à la pression atmosphérique et C est le produit du coefficient d'expansion à la pression atmosphérique et la température considérée par la température absolue (d'où possibilité théorique de prévoir la variation de C avec la température).

## 2. Vérification expérimentale de l'approximation VI

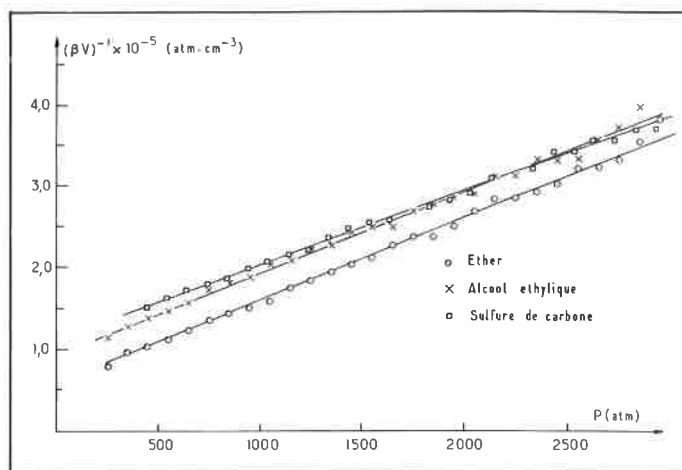
Une telle vérification est évidemment essentielle. Le domaine de pressions où VI est valable définit du même coup le domaine de validité des relations II de Tamann-Tait et IV de Lambiliotte-Orszagh.

Sur la figure 1, nous avons porté  $(\beta V)^{-1}$  en fonction de P pour l'éther, l'alcool éthylique et le sulfure de carbone, d'après les mesures de compressibilité d'Amagat (6). Ces mesures, déjà fort anciennes, conservent une bonne réputation d'exactitude même selon les normes actuelles(7). On ne peut jusqu'à 3 kbar mettre en évidence une courbure systématique du diagramme pour l'un quelconque des liquides cités plus haut. Sur la figure 2, on a tracé le même diagramme jusqu'à 6 kbar pour l'eau, d'après les mesures de Bridgman (8). Là encore, on ne peut mettre en évidence quelque déviation systématique d'une droite. Ce résultat, plutôt inattendu, permet d'affirmer que la relation IV (ainsi du reste que la relation II) est valable pour les liquides usuels jusqu'à 3 kbar au moins, et pour l'eau jusqu'à 6 kbar. Il est à espérer que d'autres chercheurs viendront compléter les présentes recherches sur cette intéressante question.

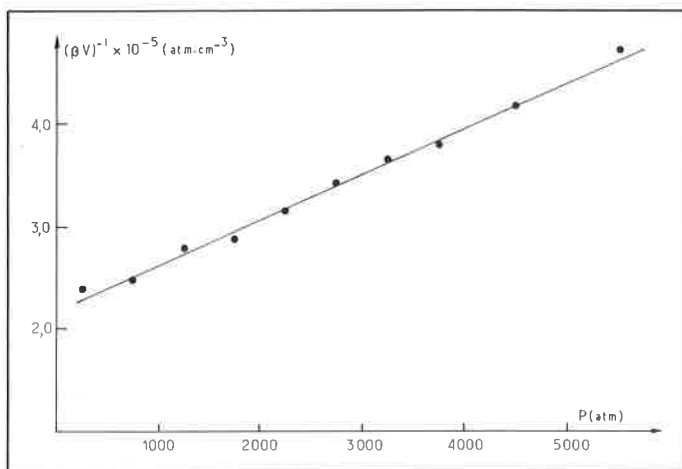
La pente de la droite  $(\beta V)^{-1} = f(P)$  permet de déterminer la pression interne  $P_i^0$  à la pression atmosphérique et son intersection avec l'axe  $(\beta V)^{-1}$ , la compressibilité isotherme à pression nulle. Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit :

**Tableau 1**

Liquide	Température (°C)	$\beta \times 10^{11}$ (cm <sup>2</sup> × dyne <sup>-1</sup> )	$\beta \times 10^{11}$ (cm <sup>2</sup> × dyne <sup>-1</sup> ) (Handbook, 20 °C)	Écart, %	$P_i^0$ (bar)
Éther éthylique .....	19,8	16,98	18,65 18,44	- 9,8 - 8,6	564
Alcool éthylique .....	19,8	10,85	11,19 10,98	- 3,1 - 0,3	925
Sulfure de carbone .....	19,3	8,58	9,26	- 7,1	1 278
Eau .....	20,4	4,68	4,58	+ 2,1	2 710



**Figure 1. Diagrammes de  $(\beta V)^{-1}$  où  $\beta$  est la compressibilité isotherme et V le volume en fonction de la pression P pour l'éther éthylique, l'alcool éthylique et le sulfure de carbone, d'après les données de P, V, T d'Amagat (6). Température aux environs de 20 °C (voir tableau 1).**



**Figure 2. Diagramme de  $(\beta V)^{-1}$  en fonction de P pour l'eau, d'après les résultats de Bridgman (8), à 20 °C.**

Les valeurs admises des compressibilités sont celles du Handbook of Chemistry and Physics (9). Au sujet de ce tableau, on peut faire les remarques suivantes : la mesure de la compressibilité isotherme à pression nulle est délicate (10) et il n'est pas rare de trouver dans la littérature des valeurs qui s'écartent de 5 % ou plus. Par rapport

aux valeurs de Handbook, l'accord est bon pour l'eau et l'alcool éthylique; toutefois, l'extrapolation linéaire conduit à des valeurs nettement plus basses pour l'éther et le sulfure de carbone. Bien que ce point nécessite une vérification attentive, il n'est pas exclu que les valeurs ici données et obtenues par extrapolation linéaire soient plus exactes. Ceci suppose bien entendu que les mesures d'Amagat pour les liquides considérés sont bonnes.

La simplicité avec laquelle on obtient à partir de l'EET la relation de Tamann-Tait (ainsi du reste que la relation de Lambillette-Orszagh) fait que l'on puisse s'étonner que cette propriété de

l'équation n'ait pas été mise en évidence plus tôt, alors qu'elle a été proposée depuis plus de 80 ans et qu'elle a été constamment utilisée depuis. La réponse à cette question est qu'il était a priori loin d'être évident qu'en remplaçant dans I, V par  $V^0$ ,  $\alpha$  par  $\alpha^0$  et  $P_i$  par  $P_i^0$  l'on obtiendrait ainsi une approximation valable pour les liquides. Lorsque l'on passe de la pression atmosphérique à 1 000 bar, le volume des liquides usuels diminue d'environ 7%. Quant au coefficient de dilatation isotherme, il diminue pour la même pression d'environ moitié. L'approximation définie par VI était donc parfaitement imprévisible.

## Deuxième partie : la décomposition exacte de l'EET

Les relations précédentes ne sont que des approximations dérivées de l'EET, même si leur domaine d'application semble assez étendu. Dans ce qui suit, nous donnons une décomposition exacte de l'EET, dont il apparaît que l'équation de Van der Waals en est un cas limite. Pour cela, nous traçons le diagramme de  $(\partial T/\partial P)_V = \beta/\alpha$ , (l'inverse du coefficient de température de la pression) en fonction du volume V. Un tel diagramme est donné sur la figure 3 pour l'argon, du point triple au point critique, en se plaçant le long de la courbe de coexistence du liquide saturé avec sa vapeur, d'après les tables élaborées par Rowlinson (11). D'une manière générale,  $(\partial T/\partial P)_V$  est une fonction de deux variables d'état, par exemple V et T; cependant, du fait que nous sommes placés le long de la courbe du liquide saturé, la donnée de V définit parfaitement  $(\partial T/\partial P)_V$  qui est donc une fonction du volume seul  $f(V)$ . Si l'on porte la tangente à cette courbe  $f(V)$  en un point d'abscisse  $V'$ , celle-ci coupe l'axe des V en un point  $b(V')$ . L'on a

$$[V' - b(V')] \operatorname{tg} \theta = (\partial T/\partial P)_V \quad \text{(VIII)}$$

où  $\theta$  est l'angle formé par la tangente et l'axe des V et qui dépend du point  $V'$  considéré. En reportant VIII dans I et en éliminant le « prime » non nécessaire, on obtient :

$$P = \frac{T}{V - b(V) \operatorname{tg} \theta} - (\partial U/\partial V)_T \quad \text{(IX)}$$

Par ailleurs, on est toujours en droit de poser :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{RB(V)} \quad \text{(X)}$$

où R est la constante des gaz et B(V) une certaine fonction de V. La relation X n'est, en fait, qu'une autre façon d'écrire  $\operatorname{tg} \theta$ . En reportant X dans IX on obtient :

$$P = \frac{RTB(V)}{V - b(V)} - (\partial U/\partial V)_T \quad \text{(XI)}$$

Cette relation se réduit à l'équation de Van der Waals usuelle si  $\operatorname{tg}(\theta) = (1/R)$ ,  $B(V) = 1$  et que l'on pose  $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ .

Le diagramme 4 donne l'allure générale des fonctions  $b(V)$  et  $B(V)$ , obtenue à partir du diagramme 3.  $b(V)$  est une fonction régulièrement croissante du volume qui tend vers une limite supérieure;  $B(V)$  est une fonction régulièrement décroissante du volume qui semble tendre vers un au voisinage du point critique (12a).

La relation XI, conséquence directe de l'EET, est une équation d'état générale de toute phase matérielle, quelle que soit sa nature. Toutefois, son utilisation pratique dépend de la connaissance explicite des fonctions  $b(V)$ ,  $B(V)$  et  $P_i = (\partial U/\partial V)_T$ . Le long d'une isotherme, ces fonctions ne dépendent que du seul volume. Le long d'un trajet quelconque dans le plan P, V, ces fonctions dépendent en général de V et T. Toutefois, comme la donnée de V définit aussi T, on peut encore considérer que, quel que soit le trajet, les fonctions plus haut sont parfaitement définies par la donnée du seul

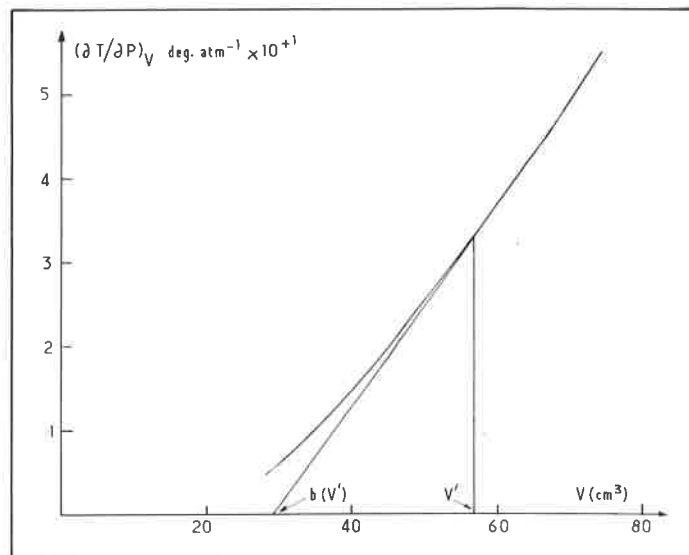


Figure 3. Diagramme de  $\gamma^{-1} = (\partial T/\partial P)_V$  en fonction de V pour l'argon, d'après les données de Rowlinson (11).

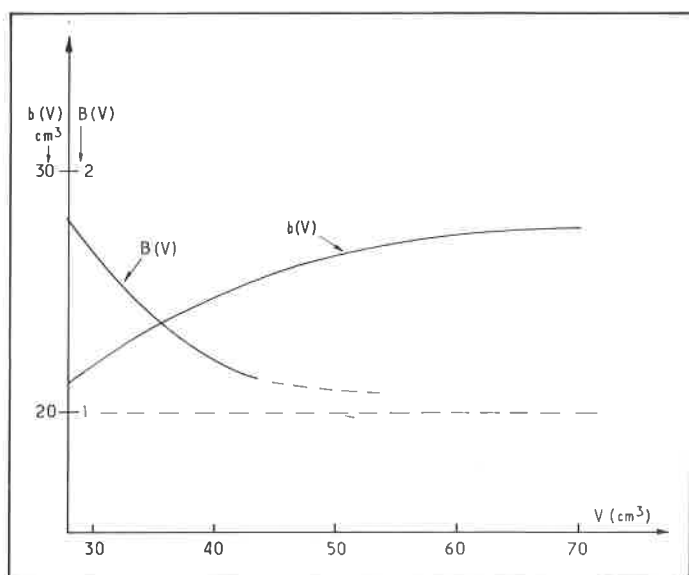


Figure 4. Allure approximative des fonctions  $b(V)$  et  $B(V)$  le long de la courbe du liquide saturé pour l'argon, obtenue à partir du diagramme de la figure 3.

volume et la construction tangentielle de la figure 3 est toujours valable. Si l'on considère deux trajets différents, par exemple deux isothermes voisines  $T_1$  et  $T_2$ , on peut approcher l'équation d'état valable sur l'isotherme  $T_2$  à partir de celle valable le long de

l'isotherme  $T_1$ . L'approximation du premier ordre donne, par exemple (12b) :

$$P = \frac{RT_1 B(V, T_1)}{V - b(V, T_1)} + w(V) \left( \frac{T_1^2}{2} - T_1 T_2 \right) - f(V) \quad (\text{XII})$$

où  $f(V)$  et  $w(V)$  sont des fonctions du volume seul. Le terme en facteur de  $w(V)$  contient une partie de pression cinétique et une partie de pression interne.

La mécanique statistique, en vue des applications, résoud en général de manière satisfaisante les problèmes posés par l'état solide et l'état gazeux. Pour des raisons déjà exposées, il n'en est pas de même de l'état liquide et c'est pourquoi d'autres approches peuvent conserver leur intérêt. Ainsi, la construction de la figure 3 pourrait permettre d'étudier de manière plus adéquate certains aspects de l'état liquide. On sait, par exemple, qu'au voisinage du point critique,  $P - P_c$  ne varie pas en fonction de  $V - V_c$  selon la

loi de puissance prévue par l'équation de Van der Waals et il en est de même de la courbe de coexistence (13). L'explication théorique de ce phénomène relève des techniques modernes du groupe de renormalisation (14); toutefois, la relation XI, par définition exacte, pourrait permettre, grâce à l'introduction des deux fonctions  $B(V)$  et  $b(V)$ , de décrire de manière correcte les données expérimentales au voisinage du point critique, sans avoir à introduire pour cela des fonctions compliquées et parfaitement arbitraires (15). De surcroît, on peut penser que, vu la façon « naturelle » dont les fonctions  $b(V)$  et  $B(V)$  sont introduites, elles devraient avoir une signification physique précise, qu'il serait vain de chercher aux paramètres arbitraires introduits dans les développements purement empiriques. Ainsi  $b(V)$  serait un covolume de Van der Waals qui au lieu d'être une constante varierait avec le volume (16). Quant à  $B(V)$ , son interprétation physique est plus délicate, mais elle est nécessairement reliée aux fonctions de corrélation dans le liquide, fonctions de corrélation positionnelles et fonctions de corrélation orientationnelles, lorsque ces dernières existent. Nous espérons pouvoir revenir sur ce dernier point ailleurs.

## Conclusion

Le présent article montre, nous l'espérons à l'évidence, l'importance de l'équation d'état thermodynamique pour l'étude de l'état liquide. Certaines relations approchées obtenues à partir de cette équation, par exemple les relations de Tamann-Tait et Lambiliotte Orszagh, peuvent avoir une importance pratique incontestable. D'un point de vue plus fondamental, elle peut rendre des services importants pour une description correcte de l'état liquide, et peut-être, en particulier, au voisinage des conditions critiques.

## Bibliographie

- (1) P. Lambiliotte et J. Orszagh, *L'actualité chimique*, 1980 (décembre), p.28.
- (2) G. Tamann, *Z. phys. Chem.*, 1895, **17**, 620.
- (3) P. G. Tait, *Collected Scientific Papers*, Cambridge University Press, volume 2.
- (4) O. Redlich et J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, 1949, **44**, 233.
- (5) On peut citer parmi d'autres : (a) W. Westwater, H. W. Frantz et J. H. Hildebrand, *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 135; (b) J. H. Hildebrand et J. M. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3592; (c) B. J. Alder, E. W. Haycock, J. H. Hildebrand et H. E. Watts, *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1060.
- (6) E.-H. Amagat, *Annales Chim. (Phys.)*, 1893, **29**, 505.
- (7) J. S. Rowlinson, « Liquids and Liquid Mixtures », deuxième édition, Butterworths, Londres, 1969.
- (8) P. W. Bridgman, *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 597.
- (9) « Handbook of Chemistry and Physics », The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio.
- (10) Réf. 7, chap. 2, p. 28.
- (11) Réf. 7, table p. 46.
- (12) J. Dayantis, (a) *J. Chim. Phys.*, 1975, **72**, 127. La façon dont  $b$  et  $B$  varient au delà du point critique est loin d'être élucidée; (b) *C.R. Acad. Sci., Série C*, 1976, **282**, 985.
- (13) Voir par exemple : B. Widom, *Science*, 1967, **157**, 375.
- (14) C. Toulouse et P. Pfeuty, « Introduction au groupe de renormalisation », Presses Universitaires de Toulouse, 1975.
- (15) Comme exemple de ce genre de travail, citons l'article relativement récent de J. J. Martin et T. G. Stanford, *AICHE, Symposium Series*, 1974, **70**, 1.
- (16) Signalons à ce propos que Van der Waals n'a jamais prétendu qu'à mesure que le volume diminuait pour tendre vers le volume critique, le covolume  $b$  devait demeurer constant. Voir « la Dissertation de J. D. Van der Waals », traduction française, G. Carré Éd., Paris, 1894 et, en particulier, la page 80.