

84.1.2
Juin 1984/Juillet 2002

UNE AUTRE DESCRIPTION DES MÉLANGES DE FLUIDES

Jean-Michel Laffaille

Résumé : Éventuelle voie de recherche à propos d'un modèle statistique des interactions dans les fluides ?

1. L'idée de départ

1.1. Introduction

• Durant les années suivant le baccalauréat, les étudiants sont souvent surpris par la notion d'état fluide (et le point critique associé). En ce qui me concerne, je me souviens avoir été étonné aussi par le fait que cet état à double aspect (liquide et gazeux) puisse être décrit, même approximativement, par une équation aussi simple que celle de Van der Waals. À l'époque j'ai remarqué que, dans son principe, l'équation de Van der Waals semblait pouvoir être généralisée à des mélanges de fluides.

Lorsque j'ai fait une révision générale pour passer les concours d'enseignement, cette remarque m'est revenue à l'esprit et, étonné de n'avoir rencontré nulle part de tels développements, j'ai essayé d'en rédiger les bases (ceci correspond à la première partie du présent article). J'ai aussi tenté quelques approfondissements théoriques, mais j'ai vite constaté qu'ils conduisent à des complications diminuant énormément l'intérêt du modèle ; faute de temps, tout ceci est alors resté au brouillon. Aujourd'hui, j'ai fini par me convaincre qu'il pouvait être intéressant d'en rédiger un peu plus, ne serait-ce que par intérêt pour la démarche scientifique (ce qui constitue la seconde partie du présent article).

1.2. Fluide de Van der Waals

• Il est généralement admis que la notion de pression partielle, très utile dans l'étude des équilibres homogènes en phase gazeuse, n'a plus de sens dans le cas des équilibres, même homogènes, en phase liquide. Pourtant, gaz et liquide ne sont que deux aspects de la phase fluide, que l'on peut d'ailleurs décrire de façon globale, bien qu'approchée, en utilisant une équation d'état du type de celle de Van der Waals :

$$p + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{n}{V} \frac{RT}{1 - b \frac{n}{V}} = \frac{nRT}{V - bn}$$

où a est un coefficient décrivant qualitativement l'influence sur p des interactions entre les constituants du fluide, et où b est un coefficient décrivant qualitativement l'influence sur V de l'impénétrabilité des constituants [1].

Ce type de description constitue en fait une forme particulière d'approximation du développement du viriel :

$$p = RT \frac{n}{V} \left(1 + B(T) \frac{n}{V} + C(T) \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots \right)$$

qui exprime que la pression est la résultante des chocs des constituants microscopiques, développée en interactions avec un constituant, deux constituants, etc...

L'équation de Van der Waals est très approximative : le terme $1 - b \frac{n}{V}$ n'est là que pour "simuler" l'effet d'un développement infini à l'aide d'un nombre très limité de termes (en principe seul le premier ordre devrait intervenir, mais la description de l'état fluide utilise "tous" les termes). On peut d'ailleurs proposer des améliorations de cette équation, par exemple avec des coefficients a et b dépendant de T (ainsi on utilise $a(T) = \frac{a_0}{T}$ dans l'équation de Clausius).

• Il est important de noter à ce niveau les propriétés particulières de la fonction $p(n, V, T)$ dans la zone de changement d'état : entre les volumes v' et v'' limites de changement de phase à n et T fixés, la pression macroscopique physique p_s (pression saturante) n'est pas égale à la pression déduite de l'équation mathématique décrivant l'interaction microscopique. Pour éviter l'ambiguïté, dans ce domaine, on note $P(n, V, T)$ la fonction mathématique formelle.

En particulier, à l'équilibre entre les deux phases (α) et (β) on doit avoir $T = T_\alpha = T_\beta$ et $p = p_\alpha = p_\beta$ avec $p_\alpha = P(n_\alpha, V_\alpha, T)$ et $p_\beta = P(n_\beta, V_\beta, T)$ et $n_\alpha + n_\beta = n$ et $V_\alpha + V_\beta = V$, mais pour (n, V, T) fixés il y a neuf inconnues ($n_\alpha, n_\beta, V_\alpha, V_\beta, T_\alpha, T_\beta, p_\alpha, p_\beta, p_s$) et il est nécessaire d'utiliser une équation de plus, qui peut être écrite sous la forme (pouvant servir à déterminer la pression $p = p_s$ de changement d'état) :

$$\int_{v'}^{v''} (P(n, V, T) - p_s) dV = 0$$

qui équivaut en fait, pour le potentiel chimique $\mu(p, T)$, à la propriété : $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$.

1.3. Mélange de fluides

• Si on veut décrire ensuite un équilibre analogue pour un mélange de gaz parfaits, on peut utiliser des pressions partielles définies par $p_i = RT \frac{n_i}{V}$; or il y a une généralisation très simple de ceci au cas des fluides en prenant modèle sur l'équation de Van der Waals :

$$p_i + \sum_j \left(a_{ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} \right) = \frac{n_i RT}{V - \sum_j (n_j b_j)}$$

Ce type d'équation représente en effet des termes d'interaction : $a_{ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V}$ proportionnels aux concentrations, qui généralisent simplement le terme d'interaction en $a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$; par ailleurs le covolume $n b$ est remplacé par $\sum_j (n_j b_j)$, et s'il n'est pas évident que la présence des constituants $j \neq i$ ne modifie pas le covolume b_i , il est raisonnable de considérer que cette modification est du second ordre.

Ceci conduit (avec $p = \sum_i p_i$ et $n = \sum_i n_i$) à l'équation pour le mélange : $p + \sum_{ij} \left(a_{ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} \right) = \frac{nRT}{V - \sum_j (n_j b_j)}$.

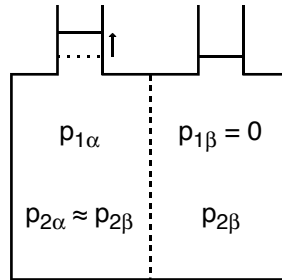
Une difficulté apparaît par contre immédiatement : ces équations sont couplées et les pressions partielles p_i varient quand on change les quantités des autres constituants n_j (toutefois les pressions partielles, bien que couplées, restent additives).

♦ remarque : en généralisant l'idée que la constante R de la loi des gaz parfaits est indépendante du type de constituants, et conformément au principe des actions réciproques, on peut postuler que la symétrie des interactions microscopiques conduit à des coefficients symétriques $a_{ij} = a_{ji}$.

◊ remarque : pour justifier que le covolume b_i est peu influencé par les autres constituants, on peut considérer qu'il décrit la zone d'interaction "dure" où chaque constituant peut être considéré "incompressible".

• Ce type de description des équilibres homogènes en phase fluide a l'avantage de permettre une interprétation assez intuitive de notions telles que la pression osmotique [1, 2].

Soit par exemple un récipient constitué de deux compartiments séparés par une paroi poreuse, imperméable à un soluté (1) et perméable à un solvant (2) :



Si on place (1) en solution diluée dans (2) dans le compartiment de gauche (α), puis (2) seul dans le compartiment de droite (β), alors on peut considérer des pressions partielles $p_{1\beta} = 0$ et $p_{2\beta}$ à droite, $p_{1\alpha}$ et $p_{2\alpha}$ à gauche (avec $p_{2\alpha} \approx p_{2\beta}$ si le soluté est suffisamment dilué, même si l'interaction avec la paroi poreuse fait qu'on n'a pas rigoureusement $p_{2\alpha} = p_{2\beta}$), d'où une surpression $\Pi \approx p_{1\alpha}$ dans le compartiment de gauche.

Ceci interprète, au moins qualitativement, la pression osmotique en termes de pression partielles s'exerçant réellement dans les solutions.

Il n'est par contre pas évident à ce niveau que l'équation conduite dans ces conditions à une solution $p_{1\alpha}$ proche de la loi des gaz parfaits, donc en particulier indépendante du soluté, si celui-ci est suffisamment dilué (n_2 ne tend pas vers zéro contrairement à n_1) :

$$p_1 + \sum_j \left(a_{1j} \frac{n_1 n_j}{V} \right) = \frac{n_1 RT}{V - \sum_j (n_j b_j)}, \text{ c'est à dire : } p_1 + a_{12} \frac{n_1 n_2}{V} \approx \frac{n_1 RT}{V - n_2 b_2} ;$$

ceci donne $p_1 \approx \lambda \frac{n_1}{V} RT$ avec un coefficient correctif $\lambda = \frac{1}{1 - b_2 \frac{n_2}{V}} - \frac{a_{12} n_2}{RT V}$ qui semble n'être comparable

à 1 que si le terme d'ordre 1 est négligeable dans le développement du viriel du solvant (il correspond à une expression semblable, avec a_{22}), ce qui est faux a priori dans ce cas.

• La situation se complique si on veut décrire de cette façon la zone de changement d'état pour le mélange : à l'équilibre entre les deux phases (α) et (β) on doit avoir $T = T_{i\alpha} = T_{i\beta}$ et $p = p_\alpha = p_\beta$ avec $p_\alpha = \sum_i p_{i\alpha}$ et $p_\beta = \sum_i p_{i\beta}$ et $p_{i\alpha} = P_i(\{n_{j\alpha}\}, V_\alpha, T)$ et $p_{i\beta} = P_i(\{n_{j\beta}\}, V_\beta, T)$ et $n = \sum_i n_i$ et $n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta}$ et $V_\alpha + V_\beta = V$; mais pour $(\{n_j\}, V, T)$ fixés il y a $6 + 6i$ inconnues et il est nécessaire d'utiliser i équations de plus, qui peuvent être écrites sous la forme :

$$\mu_{i\alpha}(\{p_{j\alpha}\}, T) = \mu_{i\beta}(\{p_{j\beta}\}, T) \quad (\text{que l'on exprime habituellement : } \mu_{i\alpha}(\{n_{j\alpha}\}, V_\alpha, T) = \mu_{i\beta}(\{n_{j\beta}\}, V_\beta, T)).$$

On peut alors peut-être envisager de les écrire sous une forme telle que :

$$p_{i\alpha} = p_{i\beta} \quad (\text{soit } i - 1 \text{ équations puisqu'on a déjà } p_\alpha = p_\beta)$$

$$\text{et } \int_{V'}^{V''} (P(n, V, T) - p) dV = 0$$

avec cette différence qu'ici les pressions partielles, et donc la pression totale p , sont a priori variables au fur et à mesure du changement d'état.

Cette dernière condition soulève toutefois une difficulté : selon quelle fonction $P(n,V,T)$ calculer l'intégrale si l'expression diffère (selon les $n_{i\alpha} \neq n_{i\beta}$) dans la phase liquide et dans la phase gazeuse ? Si les quantités des différents constituants dans chaque phase dépendent de la pression d'équilibre, qui dépend de ces quantités, on obtient des équations intégrales couplées dont la résolution est pour le moins complexe.

♦ remarque : on pourrait proposer à la place de considérer individuellement pour chaque pression partielle :

$$\int_{v'}^{v''} (P_i(\{n_j\}, V, T) - p_i) dV = 0$$

mais ces relations sont encore plus difficilement envisageables ainsi, dans la mesure où le calcul des intégrales devrait être effectué a priori entre des limites v' et v'' dépendant de l'indice i .

• Ce type de description des équilibres hétérogènes en phase fluide pourrait permettre une interprétation assez intuitive de notions telles que le passage progressif de la loi de Raoult à la loi de Henry : si on considère un soluté (1) dissous à faible concentration dans un solvant (2), pour le soluté :

$$p_1 + \sum_j \left(a_{1j} \frac{n_1 n_j}{V} \right) = \frac{n_1 RT}{V - \sum_j (n_j b_j)}, \text{ c'est à dire : } p_1 + a_{12} \frac{n_1 n_2}{V} \approx \frac{n_1 RT}{V - n_2 b_2}.$$

mais pour $n_1 \ll n_2$ l'équation est modifiée par rapport à celle du soluté pur, à cause du terme $a_{12} \frac{n_1 n_2}{V}$: on obtient toujours p_1 approximativement proportionnel à n_1 (donc à X_1), mais avec un coefficient de proportionnalité qui peut être différent de p , conformément à la loi de Henry (supérieur si $a_{12} < a_{11}$, inférieur si $a_{12} > a_{11}$).

En raisonnant d'une façon analogue pour le solvant (qui est très peu influencé) la situation est toutefois plus délicate car on obtient :

$$p_2 + \sum_j \left(a_{2j} \frac{n_2 n_j}{V} \right) = \frac{n_2 RT}{V - \sum_j (n_j b_j)}, \text{ c'est à dire pour } n_1 \ll n_2 : p_2 + a_{22} \cdot \left(\frac{n_2}{V} \right)^2 \approx \frac{n_2 RT}{V - n_2 b_2}.$$

Dans un domaine d'autant plus grand que les coefficients a_{ij} ne sont pas trop différents, et de même pour les coefficients b_j , l'équation est donc équivalente à celle du solvant pur avec un nombre de moles de molécules n_2 . Si, à l'équilibre, il y a égalité des pressions partielles dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, la loi de Raoult correspondrait à une pression partielle dans le liquide $p_2 \approx X_2 p$ (proportionnelle à la fraction molaire) ; or, en phase liquide, l'équation précédente ne semble pas aboutir à ce résultat de façon évidente.

• Cette description pourrait permettre également de représenter les cas des liquides non miscibles : si le coefficient d'interaction a_{12} devient trop petit (et a fortiori s'il est négatif) il existe une limite au delà de laquelle la phase liquide globale ne peut exister, alors que les phases liquides non mélangées (qui ne dépendent que de a_{11} et a_{22}) peuvent exister séparément.

• On obtient tout aussi bien les variations des pressions de liquéfaction et d'ébullition à température constante lors du mélange de deux fluides : augmentation si a_{12} est inférieur à a_{11} et a_{22} , diminution dans le cas contraire. La description des azéotropes n'est toutefois qu'approximative : ainsi dans le cas de l'équilibre d'un mélange de deux fluides (1) et (2) avec une phase liquide (α) et une phase vapeur (β), on peut écrire en bonne approximation :

$$\frac{p_{2\beta}}{p_{1\beta}} = \frac{X_{2\beta}}{X_{1\beta}}$$

mais les conditions d'équilibre et la condition d'azéotropie imposent alors :

$$\frac{p_{2\alpha}}{p_{1\alpha}} = \frac{X_{2\alpha}}{X_{1\alpha}} \quad \text{d'où on déduit : } a_{21}X_1 + a_{22}X_2 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2.$$

Or cette condition correspond à l'extremum, en fonction des X_i , de la quantité $a = \sum_{ij} (a_{ij} X_i X_j)$, ce qui n'est pas rigoureusement l'extremum de la pression déterminée par :

$$p + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{nRT}{V - n \sum_j (X_j b_j)}$$

sauf si on a en plus $b_2 = b_1$.

Ceci semble montrer les limites du modèle, dont les approximations au premier ordre sont probablement encore un peu plus délicates à utiliser que celles de l'équation de Van der Waals.

1.4. D'autres idées qui peuvent en découler

Avec ce type d'équations, on peut envisager la description des réactions chimiques en phase fluide (ou même, avec peut-être quelques modifications, les réactions dans les plasmas) : si par exemple deux constituants (1) et (2) peuvent réagir pour donner deux autres constituants (3) et (4), la réaction représente l'analogie d'un changement de phase pour ces constituants. Le principe d'égalité des pressions partielles dans les deux phases correspond ici à la stationnarité des p_i par rapport aux n_i pour $i = 1$ à 4, ce qui donne au premier ordre une relation d'équilibre de la forme :

$$a_{12} \frac{n_1}{V} \frac{n_2}{V} = a_{34} \frac{n_3}{V} \frac{n_4}{V}$$

On obtient donc pour la réaction $(1) + (2) \rightleftharpoons (3) + (4)$ une constante d'équilibre $K = \frac{a_{12}}{a_{34}}$.

Si on veut généraliser ceci aux réactions faisant intervenir des nombres différents de constituants, on est amené à ajouter des termes d'interaction de l'ordre correspondant dans le développement de l'équation d'état ; on obtient ainsi la forme générale :

$$p_i + a_{(1)i} \frac{n_i}{V} + \sum_j \left(a_{(2)ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} \right) + \dots = \frac{n_i}{V} \frac{RT}{1 - \sum_j (b_{(1)j} \frac{n_j}{V}) + \dots}$$

où les coefficients $a_{(i)}$ du premier développement décrivent principalement le comportement des interactions à grande distance, et où les coefficients $b_{(i)}$ du second développement décrivent principalement le comportement à courte distance (le développement du viriel montre que les coefficients $b_{(i)}$ ne sont pas nécessaires en principe, mais ils peuvent être utilisés en pratique pour décrire le comportement à courte distance sans avoir besoin d'une infinité de coefficients $a_{(i)}$, ce qui est le cas dans l'équation de Van der Waals).

Cette forme générale est pour le moins compliquée, mais il n'y a en réalité qu'un nombre limité de termes non négligeables, et il faut remarquer que l'on peut toujours, du point de vue de l'utilisation pratique dans un domaine physique limité, éviter un certain nombre de termes du développement en effectuant une renormalisation par des coefficients d'activité (qui peuvent dépendre modérément de T et des concentrations $\frac{n_i}{V}$).

Si on veut de plus généraliser ceci aux réactions faisant intervenir des corps à l'état solide, il faut que les coefficients puissent être choisis de façon à ce qu'il n'y ait pas de point critique pour la courbe de fusion (ce qui exclut éventuellement des solides vitreux). Mais puisque le type d'équations utilisé correspond à une description semi-empirique, on peut se limiter à rejeter le point critique dans une région éloignée du domaine physique étudié ; or ceci est au besoin rendu possible en tenant compte, comme le prévoit le développement du viriel, de la dépendance en T des coefficients $a_{(i)}$ et $b_{(i)}$.

1.5. Conclusion partielle

- Une conclusion de cette première approche est que la généralisation proposée de l'équation de type Van der Waals, déduite d'une interprétation microscopique, pourrait permettre une représentation au moins qualitative, et assez intuitive, d'un certain nombre de phénomènes (comme le modèle de la "goutte liquide" en physique nucléaire).

Cette affirmation optimiste doit toutefois être tempérée par les difficultés rencontrées dans l'interprétation des phénomènes dès ce simple niveau : un modèle simplifié, et qui à cause de cette simplification n'est qu'approximatif, n'a d'intérêt réel que s'il permet une interprétation qualitative simple d'un nombre suffisant de phénomènes (comme c'est le cas de l'équation de Van der Waals).

2. Un peu plus de théorie

2.1. Introduction

- Quelle que soit l'opinion qu'on peut avoir de l'approche intuitive ébauchée dans la partie précédente, quelques calculs théoriques s'imposent pour en préciser l'éventuel bien fondé. Deux aspects peuvent être approfondis : le prolongement de l'équation du type Van der Waals aux ordres supérieurs, et la généralisation pour les pressions partielles dans les cas de mélanges de fluides.

2.2. Équation du type Van der Waals aux ordres supérieurs

- On peut effectuer le calcul du développement du viriel (ici exprimé avec les notations microscopiques k et N au lieu des notations molaires R et n) :

$$p = kT \frac{N}{V} \left(1 + B(T) \frac{N}{V} + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right)$$

en utilisant le potentiel thermodynamique :

$$\Omega = U - TS - \mu N = -pV \quad \text{tel que : } d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu = -p dV - V dp [1].$$

D'après la distribution de Gibbs pour un ensemble de N corpuscules (dont r et q symbolisent les positions et les impulsions) :

$$d\omega_N = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N}{kT}} \left(\frac{dr \cdot dq}{h} \right)^{3N} \quad \text{avec } \sum_N \int d\omega_N = 1 \quad \text{on obtient :}$$

$$e^{\frac{-\Omega}{kT}} = \sum_N \left(\frac{1}{N!} e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{\frac{-E_N}{kT}} \left(\frac{dr \cdot dq}{h} \right)^{3N} \right)$$

(où la division par le nombre de permutations $N!$ sert à compenser les comptages multiples).

En utilisant alors $E_N = E_{cN} + E_{pN} = \sum_i \frac{q_i^2}{2m} + E_{pN}$ et en posant $\xi = \frac{\mu}{h^3} \int e^{\frac{-E_{c1}}{kT}} d^3q$ on obtient :

$$e^{\frac{-\Omega}{kT}} = \sum_N \left(\frac{\xi^N}{N!} \int e^{\frac{-E_{pN}}{kT}} (d^3r)^N \right)$$

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{kT}{V} \ln \left[\sum_N \left(\frac{\xi^N}{N!} \int e^{\frac{-E_{pN}}{kT}} (d^3r)^N \right) \right].$$

• Mais puisque E_{pN} ne dépend que des coordonnées relatives, on peut choisir les $3.(N-1)$ variables indépendantes $r'_i = r_i - r_1$ pour $i = 2$ à N , ce qui donne :

$$\int e^{\frac{-E_{pN}}{kT}} (d^3r)^N = V \int e^{\frac{-E_{pN}}{kT}} (d^3r')^{N-1}.$$

D'autre part, puisque E_{pN} n'est différent de zéro qu'au voisinage immédiat des interactions, on simplifie les développements en utilisant :

$$\int e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} d^3r' = J_2 + V \quad \text{avec} \quad J_2 = \int \left(e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \right) d^3r'$$

$$\int e^{\frac{-E_{p3}}{kT}} (d^3r')^2 = J_3 + 3V J_2 + V^2 \quad \text{avec} \quad J_3 = \int \left(e^{\frac{-E_{p3}}{kT}} - 3 \left(e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \right) - 1 \right) (d^3r')^2$$

$$\int e^{\frac{-E_{p4}}{kT}} (d^3r')^3 = J_4 + 4V J_3 + 3V J_2^2 + 6V^2 J_2 + V^3 \quad \text{avec} :$$

$$J_4 = \int \left(e^{\frac{-E_{p4}}{kT}} - 4 \left(e^{\frac{-E_{p3}}{kT}} - 3 \left(e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \right) - 1 \right) - 3 \left(e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \right)^2 - 6 \left(e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \right) - 1 \right) (d^3r')^3$$

(J_N est tel qu'il n'y ait de contribution qu'au voisinage d'une interaction à N atomes).

Le développement du logarithme aboutit alors à :

$$p = kT \sum_N \left(J_N \frac{\xi^N}{N!} \right).$$

• Pour obtenir le développement du viriel, il faut encore exprimer ξ en fonction de $\frac{N}{V}$ (où N est la valeur moyenne de N) ; à cette fin on peut calculer :

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{V \xi}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{T,V} = V \sum_N \left(J_N \frac{\xi^N}{(N-1)!} \right).$$

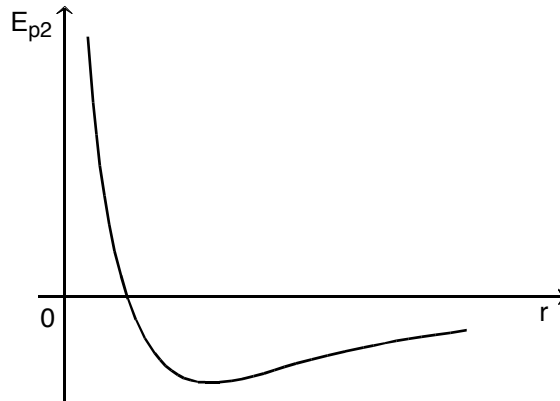
En se limitant à l'ordre 4 (troisième ordre au delà de l'approximation des gaz parfaits), on en déduit :

$$\frac{p}{N} = \frac{kT}{V} \left(1 - \xi \frac{J_2}{2} - \xi^2 \left(\frac{J_3}{3} - \frac{J_2^2}{2} \right) - \xi^3 \left(\frac{J_4}{6} - \frac{7J_2J_3}{12} - \frac{J_2^3}{2} \right) \right)$$

$$\xi = \frac{N}{V} \left(1 - J_2 \frac{N}{V} - \left(\frac{J_3}{2} - 2J_2^2 \right) \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right)$$

$$p = kT \frac{N}{V} \left(1 - \frac{J_2}{2} \frac{N}{V} - \left(\frac{J_3}{3} - J_2^2 \right) \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \left(\frac{J_4}{8} - \frac{3J_2J_3}{2} + \frac{3J_2^3}{2} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^3 \right).$$

• Si on veut ensuite estimer l'allure des expressions des coefficients $J_N(T)$, on peut prendre exemple sur J_2 : l'intégrale se sépare dans ce cas simplement en un domaine $D_{(+)}$ où E_{p2} est positif et un domaine $D_{(-)}$ où E_{p2} est négatif.



Sur $D_{(+)}$ on a en moyenne $E_{p2} \gg kT$ et $e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \approx -1$; par suite l'intégrale sur $D_{(+)}$ est une constante négative que l'on peut écrire $-2b$.

Sur $D_{(-)}$ on a en moyenne $E_{p2} \ll kT$ (si T n'est pas trop petit) et $e^{\frac{-E_{p2}}{kT}} - 1 \approx -\frac{E_{p2}}{kT}$; par suite l'intégrale sur $D_{(-)}$ peut s'écrire la forme $\frac{2a}{kT}$.

On obtient donc au total, en première approximation :

$$J_2(T) \approx 2 \left(\frac{a}{kT} - b \right)$$

où a et b sont des coefficients qui ne varient que lentement en fonction de T . Un raisonnement analogue peut être fait, en première approximation, pour les autres coefficients J_N .

• L'équation de Van der Waals correspond à l'approximation du second ordre (premier ordre au delà du gaz parfait) :

$$p \approx kT \frac{N}{V} - \frac{J_2(T)}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \approx kT \frac{N}{V} - (a - bkT) \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

mais ce développement en $\frac{N}{V}$ décrit très mal le comportement aux petites distances (grandes valeurs de $\frac{N}{V}$), qui nécessiterait un grand nombre de termes d'ordre supérieur. On résout alors artificiellement ce problème en écrivant :

$$p + a \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2 = \frac{NkT}{V - bN}$$

qui est une forme équivalente à la précédente pour $\frac{N}{V}$ petit, et donne une description qualitative correcte pour $\frac{N}{V}$ grand. Il est donc important, dans la recherche d'une approximation à un ordre supérieur, de tenir compte du caractère semi-empirique de cette description : prédit qualitativement par la théorie, mais ajusté empiriquement à l'expérience du point de vue quantitatif (en particulier avec des coefficients a et b pouvant dépendre notablement de T , contrairement à ce que prévoit initialement le calcul théorique).

- En écrivant d'une façon analogue à J_2 : $J_3(T) \approx 3 \left(\frac{a'}{kT} - b' \right)$, on obtient à l'ordre suivant :

$$p \approx kT \frac{N}{V} - (a - b kT) \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \left((a' - b' kT) - \frac{(a - b kT)^2}{kT} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^3.$$

On peut alors chercher à prolonger l'approximation de Van der Waals sous la forme :

$$p + a \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2 + a'' \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^3 \approx \frac{NkT}{V - bN - b'' \frac{N^2}{V}}$$

ce qui correspond à $a'' = 2ab + a' - \frac{a^2}{kT}$ et $b'' = b'$ si on veut retrouver le même développement pour $\frac{N}{V}$ petit.

On peut remarquer que a'' dépend explicitement de T même si a , b et a' n'en dépendent pas, mais puisque de toute façon la description du comportement pour $\frac{N}{V}$ grand est artificielle, cette dernière équation des gaz réels est tout à fait acceptable au degré d'approximation correspondant (avec a , b , a'' et b'' dépendant de T).

- On pourrait bien entendu procéder de même aux ordres suivants, ce qui donnerait une forme générale :

$$p + \sum_i (a_{(i)}) \left(\frac{N}{V} \right)^i \approx \frac{N}{V} \frac{kT}{1 + \sum_i (b_{(i)}) \left(\frac{N}{V} \right)^i}$$

mais il est important de se rappeler que les coefficients $b_{(i)}$ ne sont ajoutés qu'artificiellement pour "forcer" le comportement aux grandes valeurs de $\frac{N}{V}$, et que tout calcul désirant rester proche de l'aspect théorique de départ devra être effectué en minimisant l'effet des $b_{(i)}$ au profit des $a_{(i)}$ (le terme en $b_{(i)}$ correspond au même ordre que $a_{(i+1)}$ dans le développement).

2.3. Mélanges de fluides

- Il s'agit maintenant de généraliser le calcul précédent en utilisant le potentiel thermodynamique :

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i = -pV \quad \text{tel que :} \quad d\Omega = -p dV - V dp = -S dT - p dV - \sum_i (N_i d\mu_i).$$

D'après la distribution de Gibbs (en notant (N_i) un ensemble de valeurs telles que $\sum_i N_i = N$) :

$$d\omega_{(N_i)} = e^{\frac{\Omega + \sum_i (\mu_i N_i) - E_{(N_i)}}{kT}} \left(\frac{dr \cdot dq}{h} \right)^{3N} \quad \text{avec} \quad \sum_{(N_i)} \int d\omega_{(N_i)} = 1 \quad \text{on obtient :}$$

$$e^{\frac{-\Omega}{kT}} = \sum_{(N_i)} \left(\frac{1}{\prod_i N_i!} e^{\frac{\sum_i (\mu_i N_i)}{kT}} \int e^{\frac{-E_{(N_i)}}{kT}} \left(\frac{dr \cdot dq}{h} \right)^{3N} \right)$$

En utilisant alors $E_{(N_i)} = E_{c(N_i)} + E_{p(N_i)}$ et en posant $\xi_i = \frac{\mu_i}{h^3} \int e^{\frac{-E_{c_{fi}}}{kT}} d^3q$ on obtient :

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \sum_{(N_i)} \left(\prod_i \frac{\xi_i^{N_i}}{N_i!} \int e^{-\frac{E_p(N_i)}{kT}} (d^3r)^N \right)$$

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{kT}{V} \ln \left[\sum_{(N_i)} \left(\prod_i \frac{\xi_i^{N_i}}{N_i!} \int e^{-\frac{E_p(N_i)}{kT}} (d^3r)^N \right) \right].$$

• En utilisant pour les types de constituants une notation explicite (ijk...) plutôt qu'une notation globale (N_i), on peut aussi écrire (on se limite ici à l'ordre 3) :

$$p = \frac{kT}{V} \ln \left[1 + \sum_i \xi_i V + \sum_{ij} \left(\frac{1}{\alpha_{ij}} \xi_i \xi_j \int e^{-\frac{E_p(ij)}{kT}} (d^3r)^2 \right) + \sum_{ijk} \left(\frac{1}{\alpha_{ijk}} \xi_i \xi_j \xi_k \int e^{-\frac{E_p(ijk)}{kT}} (d^3r)^3 \right) \right]$$

où : $\alpha_{ij} = 2$ si $i = j$ et $\alpha_{ij} = 1$ sinon, et de même : $\alpha_{ijk} = 6$ si $i = j = k$ et $\alpha_{ijk} = 2$ pour deux indices égaux.

Le développement du logarithme et le calcul des intégrales donnent ensuite une expression de la forme :

$$p = kT \left(\sum_i \xi_i + \sum_{ij} \left(\frac{J_{(ij)}}{\alpha_{ij}} \xi_i \xi_j \right) + \sum_{ijk} \left(\frac{J_{(ijk)}}{\alpha_{ijk}} \xi_i \xi_j \xi_k \right) + \dots \right)$$

ce qui permet d'envisager des pressions partielles (avec $p = \sum_i p_i$) :

$$p_i = kT \left(\xi_i + \sum_j \left(\frac{J_{(ij)}}{\alpha_{ij}} \xi_i \xi_j \right) + \sum_{jk} \left(\frac{J_{(ijk)}}{\alpha_{ijk}} \xi_i \xi_j \xi_k \right) + \dots \right) = kT \xi_i \left(1 + \sum_j \left(\frac{J_{(ij)}}{\alpha_{ij}} \xi_j \right) + \sum_{jk} \left(\frac{J_{(ijk)}}{\alpha_{ijk}} \xi_j \xi_k \right) + \dots \right)$$

qui généralisent pour le mélange de fluides les pressions partielles du mélange de gaz (mais qui sont nettement plus compliquées).

• Pour obtenir le développement du viriel, il faut encore exprimer les ξ_i en fonction des $\frac{N_i}{V}$ (où N_i est la valeur moyenne de N_i) ; à cette fin on peut calculer :

$$N_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_i} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \xi_i} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial \mu_i} \right)_{T,V} = \frac{V \xi_i}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi_i} \right)_{T,V}$$

$$N_i = V \left(\xi_i + \sum_j (J_{(ij)}) \xi_i \xi_j + \sum_{jk} \left(\frac{J_{(ijk)}}{\alpha_{ijk}} \xi_i \xi_j \xi_k \right) + \dots \right) = V \xi_i \left(1 + \sum_j (J_{(ij)}) \xi_j + \sum_{jk} \left(\frac{J_{(ijk)}}{\alpha_{ijk}} \xi_j \xi_k \right) + \dots \right).$$

On en déduit ensuite (par la même méthode que précédemment pour un fluide unique) : $\frac{p_i}{N_i}$ en fonction des ξ_i , puis ξ_i en fonction des N_i , puis p_i en fonction des N_i :

$$p_i = kT \frac{N_i}{V} \left(1 + \sum_j (Y_{(ij)}) \frac{N_j}{V} + \sum_{jk} (Y_{(ijk)}) \frac{N_j}{V} \frac{N_k}{V} + \dots \right)$$

où les coefficients Y sont des combinaisons des coefficients J.

2.4. Équations du type Van der Waals pour les mélanges de fluides

• Si on utilise des approximations de la forme $J \approx \frac{a}{kT} - b$ on peut écrire à l'ordre 2 (sous la forme de Van der Waals) :

$$p_i + \sum_j \left(a_{ij} \frac{N_i}{V} \frac{N_j}{V} \right) \approx \frac{N_i}{V} \frac{kT}{1 + \sum_j \left(b_{ij} \frac{N_j}{V} \right)}$$

et il apparaît que le prolongement (artificiel) de cette relation pour les grandes valeurs des $\frac{N_i}{V}$ supprime le caractère additif des pressions partielles (la dépendance en i intervient aussi dans les covolumes).

Cette difficulté (typiquement due au fait que la forme de Van der Waals fait passer au dénominateur une partie des termes du développement) provient du fait que l'encombrement causé par les constituants d'un type j n'est pas subi de la même façon par tous les autres constituants.

• Puisque l'équation du type Van der Waals est semi-empirique, rien n'interdit de restreindre l'influence des coefficients b_{ij} au profit des coefficients a_{ij} en prenant les valeurs moyennées (problème déjà évoqué, pour d'autres raisons, dans la partie 1, à propos de l'azéotropie) : $b'_j = \sum_i (b_{ij} X_i)$, et de façon analogue pour les ordres supérieurs si on prolonge le développement limité.

Toutefois, l'inconvénient majeur de cette méthode est de rendre le modèle de plus en plus empirique : non seulement la probabilité qu'on obtienne ainsi un ensemble de coefficients permettant de décrire au moins qualitativement les phénomènes physiques est faible, mais de plus sa signification physique n'a pratiquement aucune chance d'exister.

2.5. Conclusion

• Il semble donc que l'utilisation de pressions partielles pour décrire les mélanges de fluides soit, sinon impossible, au mieux d'un intérêt très limité, et ceci d'autant plus qu'on dispose par ailleurs d'un outil assez efficace : le potentiel chimique. L'idée de cette interprétation par interactions microscopiques peut toutefois être intéressante à exposer, ne serait-ce que pour le principe de la démarche scientifique (après tout, peut-être qu'un modèle de ce type est intéressant, mais que je n'ai tout simplement pas su en tirer les bonnes ficelles).

Lorsqu'une recherche n'aboutit en apparence à rien de vraiment utile, la question se pose de savoir s'il faut la faire connaître ou non. Ne rien en dire peut conduire d'autres personnes à refaire le même travail en vain ; inversement, d'autres personnes en reprenant la même recherche avec un esprit neuf peuvent en tirer autre chose d'utile. D'un autre point de vue, trop rédiger sur les voies qui semblent en impasse peut nuire : la recherche atteint un niveau tel que le scientifique est souvent submergé de publications. Il n'est pas évident de trouver un juste milieu.

L'une des étapes cruciales à franchir pour la communauté scientifique dans les années à venir sera probablement l'archivage et l'indexation efficace des connaissances et des recherches en cours. Le réseau Internet en sera probablement une pièce importante.

Références :

1. Landau, L. et Lifchitz, E. : "Physique statistique", tome V du cours de physique théorique, Ed. MIR (Moscou, 1967)
2. Morlaës, P. et Morlaës, J.C. : "Thermodynamique chimique", Ed. Vuibert (Paris, 1982)