Année :2001 *N^{0}d'ordre 05 / 200/ - M / CH*

Université des Sciences et de la Technologie « HOUARI BOUMEDIENE »

Faculté de chimie

Thèse

Présentée par

M^{elle} HIDOUCHE Malika

en vue de l'obtention du diplôme de

Magister en chimie

Spécialité : Chimie Physique.
Option : Thermodynamique des Matériaux Organiques.

Thème

Application de la théorie des perturbations à quelques diagrammes d'équilibre liquide – vapeur des mélanges binaires

Soutenue le 24 / 06 / 2001 devant la commission d'examen composée de :

M^r. A. AIT-KACI	***Professeur (USTHB))***	***Président***
M^r A.Y. BADJAH HADJ AHMED	***Professeur (USTHB***	***Examinateur***
M^r. H.M.GUERMOUCHE	***Professeur (USTHB)***	***Examinateur***
M^r Ab.DAHMANI	***Maître de Conférences (USTHB)***	***Examinateur***
M^r Ao.DAHMANI	***Maître de Conférences(USTHB)***	***Directeur de Thèse***

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

I.1. Introduction……..3

I.2. Mesures et corrélations…….4

Partie A : Méthodes de mesures et résultats expérimentaux ……..…4

A-1. Méthodes de mesures ……..…4

A-1-1. La méthode dynamique ……...4

A-1-2. La méthode statique ……...5

A-2. Appareillage utilisé ……5

A-2-1. Description du dispositif de mesure de pression ……...…6

A-2-2. Protocole opératoire du dispositif de mesure de pression ……..…6

A-2-3. Description du dispositif de mesure des variables d'équilibres …….7

A-2-4. Protocole opératoire du dispositif de mesure des variables d'équilibres…….7

A-2-5. Description du régulateur de pression ……8

A-2-6. Protocole opératoire du régulateur de pression ……..…8

A-3. Mesures ……12

A-3-1. Analyses des phases et courbes d'étalonnages …….12

A-3-1-1. Réfractomètre ……12

A-3-1-2. Densimètre ……...12

A-3-1.3. Etalonnage ……....13

A-3-2. Mesure des températures ……....16

A-3.2.1. Description de la thermistance ……....16

A-3.2.2. Etalonnage de la thermistance ……..…16

A-3.3. Contrôle du fonctionnement de l'ébulliomètre utilisé ……..…17

A.3.4. Résultats expérimentaux……....19
A.3.4.1. Tensions de vapeur des corps purs ……19
A.3.4.2. Diagrammes d'équilibre liquide - vapeur des mélanges binaires …..21
Partie B : Exploitation des résultats expérimentaux, corrélations ……40
B.1. Introduction ……..40
B.2. Fonctions objectives ……40
B.3. Exploitation des résultats expérimentaux ……42
B.3.1. Méthodes de corrélations et différentes équations ….……...42
B.3.2. Application …….…….……..45
B.3.3. Test de cohérence thermodynamique…….……49
I.3. Conclusion …….…….77

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

II.1. Introduction ……..79
II.2. Notion d'ensemble ……...…….80
II.2.1 Définition ……..…….80
II.2.2 Types d'ensembles …….…….81
II-3. Fonction de partition et grandeurs thermodynamiques …….……..81
II.4. Potentiel intermoléculaire…….84
II.5. Principe de la méthode des perturbations ……88
II.6. Théorie HSE-CST ……93
II.6.1. Introduction ……...93
II.6.2. Equation d'état de mélange ……...94

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA THEORIE HSE-CST AUX DIAGRAMMES D'EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR.

III.1. Introduction ……97
III.2. Modifications apportées à la théorie HSE-CST ……...97
III.3. Calcul des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur ……99
III.4. Conclusion ……114

CONCLUSION GENERALE…….....115

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……..117

ANNEXES

Annexe A : Propriétés des corps…….120
Annexe B : Relations mathématiques…….121
Annexe C :Résultats d'étalonnages…….122
Annexe D :Correction des pressions……...129
Annexe E :Coefficients de l'équation IPTS- 68……..130
Annexe F :Tableaux de résultats des systèmes tests……...131
Annexe G : Tableaux de résultats des systèmes étudiés…….135
Annexe H :Diagrammes d'équilibres liquide – vapeur des systèmes étudiés ……...159
Annexe I :Coefficients du paramètre énergétique $\varepsilon_{\circ i} / k$ et du paramètre d'interaction binaire K_{ij} ……....171

Introduction générale :

L'étude des équilibres liquide- vapeur (ELV) a trouvé un grand champ d'applications. C'est pourquoi, la détermination des ELV a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques.

Du point de vue expérimentale, il y a toute une série de méthodes et de techniques pour déterminer ces diagrammes, telles que la méthode dynamique [1,2,3] et la méthode statique [1,4,5,6]. L'établissement de ces diagrammes constitue une des principales étapes qui permettent d'optimiser les installations et les rendements dans les processus de séparation.

Du point de vue théorique, dans l'étude des solutions liquides beaucoup de modèles ont été proposés. A titre d'exemple, nous pouvons citer des modèles empiriques ou semi – empiriques comme Redlich – Kister [7], Wilson [8], NRTL[9] et UNIQUAC [10]. Il y a aussi des modèles de contributions de groupements fonctionnels tels que UNIFAC[11,12], ASOG [13] et DISQUAC[14,15]. Les modèles basés sur la thermodynamique statistique [16,17,18] ont pour but de prévoir les propriétés macroscopiques de corps purs ou de mélanges à partir des propriétés microscopiques de la matière. En dehors de l'aspect purement théorique permettant d'expliquer des phénomènes en solution, les modèles théoriques permettent aussi l'évaluation de propriétés quand elles ne sont pas accessibles expérimentalement.

Lan et Mansoori [19] ont développé une théorie de perturbation « **H**ard **S**phere **E**xpansion - **C**onformal **S**olution **T**heory » (HSE-CST) basée sur la thermodynamique statistique dans le but de prévoir les équilibres liquide – vapeur des systèmes à multicomposants . Dans cette théorie, les molécules sont sphériques et non polaires. Le potentiel de Kihara [20] et le potentiel de Lennard – Jones (12-6) [20] y ont été utilisés. Les paramètres de ces potentiels sont souvent évalués à partir des données des seconds coefficients du viriel et / ou des données de viscosités [21,22]. Ces mêmes auteurs ont montré qu'il y a un bon accord entre la théorie et l'expérience[20,23] quand le potentiel utilisé est celui de Kihara . Avec le potentiel de Lennard – Jones, ils ont constaté qu'il n'était pas possible de prévoir un diagramme de phase liquide – vapeur[23] dans les mélanges. Dans un travail récent [22], les paramètres ε_{0i}/k et $\sigma_{\circ i}$ du potentiel de Lennard - Jones(12-6) ont été évalués de manière différente de celle de Lan et Mansoori. Un terme électrostatique a été ajouté dans l'expression du potentiel d'interaction de Lennard – Jones (12-6)

et les paramètres mixtes ont été évalués par une règle de mélange originale. Enfin, il a été constaté que les paramètres énergétiques du potentiel de Lennard – Jones(12-6) pouvaient dépendre de la température.

Dans ce travail, nous nous proposons d'appliquer la théorie HSE-CST en tenant compte des modifications introduites précédemment [22]. Nous avons tenu particulièrement compte de la variation en fonction de la température des paramètres énergétiques $\varepsilon_{\circ i}/k$ dans le potentiel de Lennard – Jones(12-6). Pour cela des données d'équilibre liquide – vapeur à pression constante sont nécessaires pour balayer un large domaine de températures et étudier cette dépendance.

La première partie de ce travail consiste en la détermination des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur isobares des systèmes binaires suivants :

$$1-Chlorobu\tan e(1)+\begin{cases}Hep\tan e(2)\\ Cyclohexane(2)\\ Toluène(2)\end{cases}\quad\text{et}\quad 2-Chlorobu\,tan\,e(1)+\begin{cases}Hep\,tan\,e(2)\\ Cyclohexane(2)\\ Toluène(2)\end{cases}$$

Les mesures ont été faites à trois différentes pressions : 760, 600 et 400 mmHg.

L'étude des équilibres liquide – vapeur des mélanges binaires consiste à déterminer la composition des deux phases en équilibre, la pression et la température d'équilibre. Pour déterminer ces variables d'équilibres, nous avons mis au point un ébulliomètre. Les techniques expérimentales et le traitement des données sont décrits dans ce travail (chapitre I).

Dans la deuxième partie de ce travail, la théorie HSE - CST a été appliquée aux différents systèmes binaires étudiés (chapitre III). Les équations de base de cette théorie et les principales notions auxquelles elle fait appelle y sont reprises (chapitre II).

Les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur ont été calculés en tenant compte des modifications précédentes. La dépendance des paramètres $\varepsilon_{\circ i}/k$ en fonction de la température a aussi été introduite dans les calculs sous forme de polynômes. Les résultats des calculs ont ensuite été comparés à ceux de l'expérience.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale.

I.2. Mesures et corrélations :

A. Méthodes de mesures et résultats expérimentaux :

A.I. Méthodes de mesures :

La modélisation des équilibres liquide - vapeur en utilisant un modèle empirique ,semi-empirique ou théorique nécessite des données expérimentales parfois inexistantes dans la littérature. Dans ces conditions l'étude expérimentale devient inévitable. Pour caractériser un équilibre liquide - vapeur, il est nécessaire de mesurer les variables d'équilibre suivantes : la pression , la température et les compositions des phases liquides .Ces données d'équilibre peuvent être déterminées par deux principales méthodes [1]:

- ♣ Méthode dynamique
- ♣ Méthode statique

Ces méthodes ont été largement décrites par plusieurs auteurs[2,3,4,5,6]. Nous rappellerons brièvement leurs principes.

A.1.1. La méthode dynamique :

Dans la technique dynamique l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur est réalisé par circulation d'une ou de deux phases avec un phénomène d'ébullition. Les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur sont déterminées par une technique appropriée (densimétrie, réfractomètrie ou chromatographie). Cette méthode présente deux aspects :

♣ Un avantage certain qui est la simplicité pour la mesure et la possibilité de déterminer expérimentalement toutes les variables d'équilibre(surtout la composition de la phase vapeur).

♣ Un inconvénient dû à la difficulté d'atteindre un équilibre réel entre les phases.

Parmi les méthodes dynamiques, on distingue :

Méthode par distillation [2,24,25] :

La distillation est une méthode très utilisée pour séparer les constituants d'un mélange liquide de volatilité différente. C'est la plus ancienne , la plus simple mais la moins précise quand il s'agit de mesurer des variables d'équilibre liquide-vapeur.. Elle est indiquée pour la récupération des huiles essentielles légères.

Méthode à circulation de phase :

Dans la méthode de circulation, on peut faire circuler soit la phase vapeur [26,27,28,29] soit la phase vapeur et la phase liquide en même temps [3,30,31,32].

A.1.2. La méthode statique :

Dans la méthode statique [4,5,6], la circulation des phases est supprimée (pas de phénomène d'ébullition). Elle consiste à mesurer une pression d'équilibre dans une enceinte thermorégulée à une température choisie. La composition de la phase liquide est déterminée par une méthode d'analyse appropriée tandis que la composition de phase vapeur est souvent calculée.

Cette méthode qui permet d'obtenir des mesures de bonne qualité est cependant compliquée par un certain nombre de contraintes :

♣ Une des principales difficultés de mesures de pression de vapeur réside dans l'obtention de produits totalement dégazés.

♣ La cellule de mesure doit plonger dans un bain parfaitement thermostaté .

Dans ce travail nous avons opté pour la méthode dynamique pour la détermination expérimentale des équilibres liquide - vapeur de nos systèmes.

A.2. Appareillage utilisé :

L'appareil que nous avons mis au point dans le cadre de ce travail est un ébulliomètre schématisé sur la figure 1. Il comprend les parties suivantes

- Dispositif de mesure de pression.
- Dispositif de mesure des variables d'équilibre.

En plus de ces deux dispositifs, une régulation de pression a été mise au point. Cette régulation est schématisée sur la figure 2 .

A.2.1. Description du dispositif de mesure de pression :

L'appareil de mesure de pression est un ébulliomètre standard pour corps purs, représenté sur la figure 1 (a) . Il nous a permis de déterminer la pression de vapeur saturante des corps purs ainsi que la pression expérimentale des systèmes binaires étudiés. Cette pression peut être maintenue constante en utilisant une électrovanne de régulation. L'appareil comporte :

♣ Deux ballons (B_1) et (B_2) de capacité de 50cc reliés par un tube cylindrique (T_1) de diamètre 10mm soudé sur les parties inférieures des deux ballons.

♣ Une double paroi (D) liée au ballon (B_1) à travers un tube cylindrique (T_2) de même diamètre que (T_1).

♣ Une tête à distillation (TD) où peut s'insérer un thermomètre ou une thermistance (TH) permettant de lire la température à l'équilibre.

♣ Un réfrigérant (R) pour une condensation des vapeurs.

♣ Un compte goutte (CG) permettant de contrôler la puissance de chauffage.

L'appareil est isolé par un ruban enroulé uniformément sur la tête à distillation (TD) afin d'éviter les pertes de chaleur et la condensation partielle de la vapeur.

A.2.2. Protocole opératoire du dispositif de mesure de pression:

Avant toute manipulation, l'appareil est soigneusement nettoyé et séché. On remplit la partie inférieure de l'ébulliomètre avec de l'eau bidistillée jusqu'au niveau N. Le principe de cet appareil est de faire passer rapidement du liquide chaud du bouilloire (B_1) où il est porté à

ébullition, au ballon (B_2) par injection continue sur la tête à distillation. Le liquide est alors recyclé et est de nouveau éjecté sur la tête à distillation pour entamer un nouveau cycle. On arrive ainsi au bout de 15 à 20 minutes à un équilibre se traduisant par une température constante à ± 0.05 °C , ce qui correspond à une résistance constante de la thermistance à ± 0.1Ω. On en déduira ainsi la pression à l'aide de l'équation de la pression de vapeur saturante de l'eau . La puissance de chauffage est contrôlée grâce au moyen du compte-gouttes.

A.2.3. Description du dispositif de mesure des variables d'équilibre :

Cet appareil dérive de celui d'Othmer [26,28,33]. Il est schématisé sur la figure 1 (b) . Il se compose de deux parties mobiles afin de faciliter l'opération de nettoyage. Il comporte :

♣ Un ballon (A) à deux cols d'une capacité de 250 ml et qui sert comme récipient bouilleur contenant le mélange à étudier. Un des cols est utilisé pour l'ajout d'un des constituants et le prélèvement des échantillons de la phase liquide.

♣ Un ballon (B) à deux cols d'une capacité de 50 ml qui va permettre de récupérer la phase vapeur condensée. Un des cols sert à la prise d'échantillon de la phase vapeur. Le reflux de la vapeur condensée se fait de (B) vers (A).

♣ La colonne comporte une tête à distillation (TD) et une double paroi concentrique (D), où la thermistance (TH) ou le thermomètre sera inséré de telle manière que son bulbe soit toujours au niveau de la sortie des vapeurs.

♣ Deux réfrigérants (R_1) et (R_2) pour la condensation de la vapeur alimentés par de l'eau froide circulant dans un circuit fermé.

♣ Un compte-gouttes (C G)

A.2.4. Protocole opératoire du dispositif de mesure des variables d'équilibre:

Le fonctionnement est relativement simple. On introduit un volume V du mélange binaire étudié dans le ballon (A) . Celui ci contient de la pierre ponce. Le liquide est porté à ébullition stable à la pression de travail. Lorsque la phase vapeur quitte (A), elle se condense , rejoint le ballon (B) puis est recyclée dans (A). On laisse le système fonctionner et la vapeur condensée circuler pendent 20 à 30 mn (un temps qui dépend principalement du binaire considéré) jusqu'à

ce que le régime permanent soit obtenu (invariance de la température). On note la température d'équilibre, on arrête le chauffage et on procède au prélèvement du liquide et du condensât. On procède ensuite à l'analyse des deux échantillons.

Les deux dispositifs sont couplés pendant les mesures et un système de régulation a été mis au point de manière à pouvoir travailler à pression constante ou à température constante.

A.2.5. Description du régulateur de pression :

L'appareil a été mis au point au laboratoire dans le cadre de ce travail. Il est représenté en figure 2. Il comporte essentiellement :

♣ Un tube cylindrique (T) de diamètre 20 mm en forme U rempli de mercure.

♣ Deux tiges métalliques (M_1) et (M_2) plongeant chacune dans les compartiments (I_1) et (I_2). Le mercure servira à établir le contact électrique.

♣ Une électrovanne commandée par un relais.

♣ Un grand réservoir à vide V1

♣ Un grand réservoir V2

♣ Un autre robinet (R_1) permettant de mettre en liaison les deux compartiments (I_1) et (I_2) , donc de leur imposer la même pression.

A.2.6. Protocole opératoire du régulateur de pression :

Fixer une pression de travail revient à fixer une température d'ébullition de l 'eau distillée. Les deux ébulliomètres étant couplés, on diminue ou on augmente la pression dans le système jusqu'à ce que la température d'ébullition de l'eau corresponde à la pression à laquelle on veut travailler. Le système de régulation est alors mis en action. Dans le système, la dérive de la pression va toujours dans le sens de l'augmentation. La régulation va alors agir en mettant le système pendant un cours temps en communication avec un réservoir à vide. Quand la pression atteint de nouveau la valeur de celle de la consigne, l'électrovanne se referme automatiquement.

Pour traduire de façon plus exacte la relation $P = f(T)$ dans un large domaine de température ,on a utilisé l'équation de Wexler ,IPTS-68 [34] :

$$\log P = \sum_{i=0}^{6} g_i T^{i-2} + g_7 \log T \qquad (1)$$

ou g_i sont les coefficients dont les valeurs sont regroupées dans le tableau E1 donné en annexe E.

En pratique, il est difficile de fixer exactement une pression à une valeur donnée. La pression réelle dans le système est alors toujours soit légèrement inférieure soit légèrement supérieure à celle à laquelle on veut travailler. Pour cela , la pression d'équilibre est ramenée à une valeur ronde en faisant une petite correction. Les détails du calcul se trouvent en annexe 1.

Pour le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif et une bonne lecture de température, le nombre de gouttes ne doit être ni trop élevé, ni trop faible. Swietoslawski [35] proposa :

♣ Pour l'eau : 8 à 25 gouttes par minutes. Si on est à plus que 25 gouttes, on a un sur chauffage et si on est à moins que 8 gouttes, le chauffage est trop faible.

♣ Pour les liquides organiques : Le nombre de gouttes par minutes doit être nettement plus grand que celui de l'eau (l'eau a une chaleur de vaporisation relativement grande).

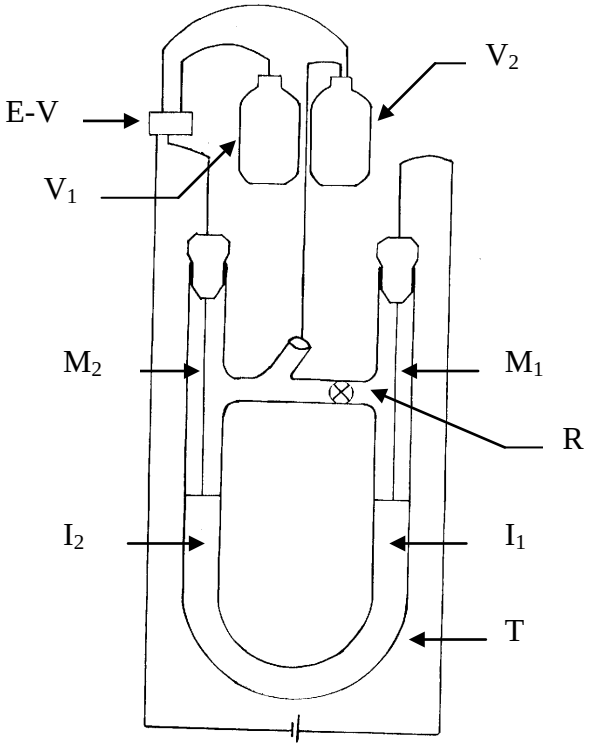


Figure 2 :

Dispositif du régulateur de pression.

T : Tube cylindrique.
M_1,M_2 : Tiges métalliques.
I_1,I_2 : Compartiments.
V_1 : Réservoir à vide.
V_2 : Réservoir.
E-V : Electrovanne.
T : Tube en U (manomètre)

A-3. Mesures :

Nous avons entrepris une étude sur des systèmes binaires simples qui nous ont permis d'établir des diagrammes expérimentaux d'équilibre liquide - vapeur .

Des produits de différentes familles ont été envisagés. Leur température d'ébullition normale va de 50°C à 111°C. Le tableau suivant résume leurs caractéristiques :

Tableau 1. : Produits utilisés.

Produit	Origine	Pureté >%	Point d'ébullition °C	n_d^{20}	d_4^{20}
1-Chlorobutane	Fluka	99.0	75-78	1.402	0.884
2-Chlorobutane	Fluka	98.0	67-69	1.396	0.872
Toluène	Fluka	99.5	110-111	1.497	0.866
Cyclohéxane	Merck	99.0	79-81	1.426	0.776
Heptane	Fluka	99.5	98-99	1.388	0.684
Acétone	Janssen	99.5	55-56	1.359	0.790
Eau bidistillée	———	———	100	1.330	1.00

A.3.1. Analyses des phases et courbes d'étalonnages :

Pour des raisons techniques et pratiques, l'analyse des phases a été faite soit par réfractomètrie, soit par densimétrie. On choisit l'une ou l'autre en fonction des propriétés des corps purs étudiés.

A.3.1.1. Réfractomètre :

Un réfractomètre d'ABBE a été utilisé pour analyser les phases liquide et vapeur. La précision de cet appareil est de ± 1 à 2 unités de la quatrième décimale. Le réfractomètre est muni d'un circuit d'eau pour réguler sa température.

A.3.1.2. Densimètre :

L'appareil utilisé est un densimètre digital de type «Anton Parr » .Il est constitué de deux parties :

♣ Une partie mécanique qui contient la cellule de mesure . L'ensemble est thermorégulé grâce à une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. La température du bain est contrôlée à ± 0.01. La température du bloc est contrôlée à l'aide d'un thermomètre.

♣ Une partie électrique qui contient un compteur à affichage digital qui nous indique directement la valeur de la période d'oscillation .

A.3.1.3. Etalonnage :

Pour la détermination des compositions des phases, nous avons établi une courbe d'étalonnage pour chaque système étudié.

On prépare par pesée sur la balance de précision de ± 0.1 mg prés, des solutions étalons. A partir des résultats expérimentaux [x_1, τ] et [x_1, n_D], nous avons choisi de représenter la période d'oscillation et l'indice de réfraction par un polynôme de type Redlich-Kister [7] :

$$F^E = x_1 x_2 \sum_{l=0}^{Np} A_l (x_1 - x_2)^l, x_2 = 1 - x_1 \qquad (2)$$

Np : nombre de coefficients A_l considérés. La fonction F^E est définie par la relation :

$$F^E = F - F^\circ \qquad (3)$$

où F° est définie comme :

$$F^\circ = x_1(F_1^\circ) + x_2(F_2^\circ) \qquad (4)$$

Dans l'équation (3) F représente la période d'oscillation ou l'indice de réfraction du mélange et dans l'équation (4) F_i^0 représente la période d'oscillation ou l'indice de réfraction du constituant purs i . De cette manière, on retrouve les propriétés exactes des corps purs.

Les paramètres A_l sont obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{(F_{exp}^{E} - F_{cal}^{E})_i^2}{\sigma_F^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{1,exp} - x_{1,cal})_i^2}{\sigma_x^2} \qquad (5)$$

où n est le nombre de points expérimentaux, σ_F l'incertitude d'erreur commise sur la valeur expérimentale F et σ_x l'incertitude d'erreur commise sur la valeur expérimentale de la composition X. La valeur de σ_F est de 0.0003 pour l'indice de réfraction et de 10^{-7} pour la période d'oscillation. La valeur de σ_x est de 0.001.

Pour les systèmes [1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)], [2-Chlorobutane (1) + Heptane (2)], [1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)] et [2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)], la densimétrie a été utilisée pour analyser les phases liquide et vapeur. Des polynômes de degrés 4 (Np = 4) se sont révélés suffisants. Par contre, pour les systèmes [1-Chlorobutane (1) + Toluène (2)] et [2-Chlorobutane (1) + Toluène (2)], c'est la réfractométrie qui a été utilisée pour analyser les phases. Des polynômes de degrés (Np = 2) se sont révélés suffisants.

Les résultats des courbes d'étalonnages des systèmes étudiés sont regroupés dans les tableaux C3 à C8 donnés en annexe C. Les valeurs des paramètres A_l de l'équation (2) sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs des paramètres A_l et écarts types de l'équation (2) des courbes d'étalonnages.

Systèmes binaires	**Paramètres**	
	A_l	**$\sigma(A_l)$**
1-chlobutane (1) + Heptane (2)	A0 = -0.04064	0.00001
	A1 = 0.00566	0.00003
	A3 = 0.00176	0.00003
	A4 = 0.00214	0.00007
2-chlobutane (1) + Heptane (2)	A0 = -0.03696	0.00001
	A1 = 0.00376	0.00002
	A3 = 0.00429	0.00002
	A4 = 0.00650	0.00005
1-chlobutane (1) + Cyclohexane (2)	A0 = -0.00821	0.00000
	A1 = 0.00182	0.00001
	A3 = -0.00136	0.00001
	A4 = -0.00563	0.00003
2-chlobutane (1) + Cyclohexane (2)	A0 = -0.00733	0.00000
	A1 = -0.00052	0.00001
	A3 = -0.0010	0.00001
	A4 = 0.00055	0.00003
1-chlobutane (1) + Toluène (2)	A0 = -0.00057	0.00000
	A1 = -0.00458	0.00001
2-chlobutane (1) + Toluène (2)	A0 = -0.00161	0.00001
	A1 = -0.00313	0.00002

A.3.2. Mesure des températures :

A.3.2.1. Description de la thermistance :

Pour la mesure des températures ,nous avons utilisé une thermistance . La variation de résistance d'une thermistance en fonction de la température est décrite par la dépendance suivante :

$$R(\Omega) = C_R \exp \frac{B_R}{T + A_R} \qquad (6)$$

où C_R est une constante homogène à une résistance, A_R une constante homogène à une température et B_R l'indice de sensibilité thermique, homogène à une température.

Cette thermistance est branchée à un multimètre permettant de mesurer et de lire directement les résistances avec une précision de $\pm 0.1\Omega$, ce qui correspond à $\Delta T = \pm 0.05^{\circ}C$.

A.3.2.2. Etalonnage de la thermistance :

La thermistance a été testée et étalonnée par la méthode des points fixes [36]. Pour cela, nous avons utilisé des produits de bonne pureté et dont les températures d'ébullition sont bien connues (Acétone ,toluène ,Eau bidistillé……..). Les paramètres A_R, B_R et C_R de l'équation (6) sont obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{(R_{\exp} - R_{cal})_i^2}{\sigma_R^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(T_{\exp} - T_{cal})_i^2}{\sigma_T^2} \qquad (7)$$

où n est le nombre de points expérimentaux, $R_{exp\,l}$ la résistance indiquée par le métrix et R_{cal} la résistance calculée . Dans l'équation (7) , on a pris : $\sigma_R = 0.1\Omega$ et $\sigma_T = 0.05^{\circ}C$. Les valeurs expérimentales, (R_{exp}, T_{exp}) et calculées (R_{cal}, T_{cal}) des résistances et températures ainsi que les déviations correspondantes sont réunis dans le tableau C1. Le tracé correspondant est présenté sur la figure C3 (voir annexe C).

Les valeurs des constantes d'étalonnage obtenues sont :

$A_R = -4.0738$, $B_R = 3580.7867$, $C_R = 3.4092$

A.3.3. Contrôle du fonctionnement de l'ébulliomètre utilisé :

Pour vérifier le bon fonctionnement de l'ébulliomètre, nous avons établi les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur de quelques systèmes binaires connus dans la littérature [37,38].

Les systèmes binaires que nous avons choisis pour tester notre ébulliomètre sont :

- ♣ Acétone (1) – Eau (2) à P = 760 mmHg
- ♣ 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à T = constante.

Les critères ayant guidés le choix de ces systèmes binaires tests sont :

- ♣ Large disponibilité des produits et de volatilité différentes .
- ♣ Pureté suffisamment élevée.
- ♣ Données abondantes dans la littérature.

Pour le système Acétone (1) + Eau (2), la densimétrie a été utilisée pour analyser les phases liquide et vapeur. Par contre, pour le système 2-Chlorobutane (1) + Toluène (2) la réfractométrie a été utilisée.

Les résultats expérimentaux d'équilibre liquide – vapeur de ces systèmes étalons ainsi que le tableau des paramètres de lissage sont reportés dans les annexes F2 à F4. Les tracés complets de ces diagrammes sont représentés sur les figures 3 à 4 . Ces résultats montrent que notre ébulliomètre donne des résultats en très bon accord avec ceux de la littérature.

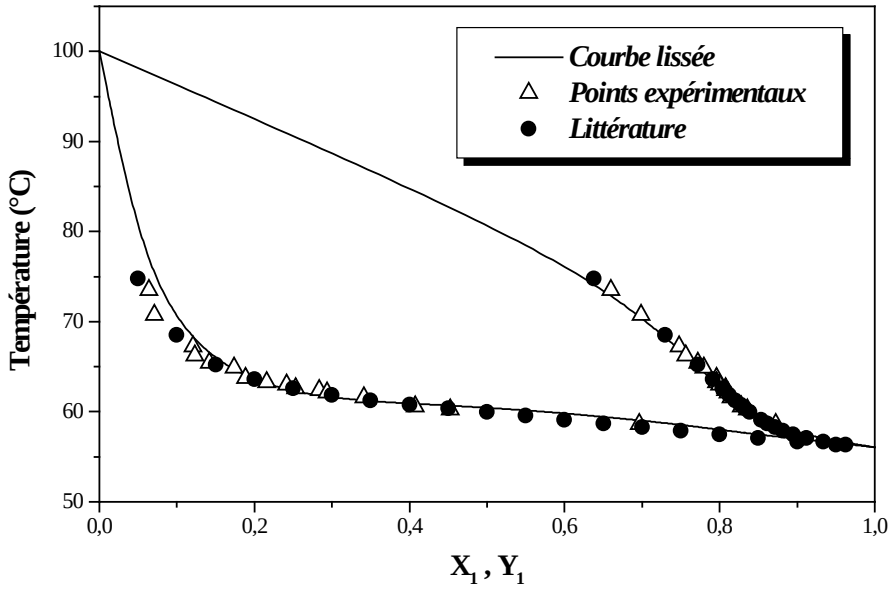


Figure 3 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du système binaire Acétone (1) – Eau (2) à P = 760 mmHg

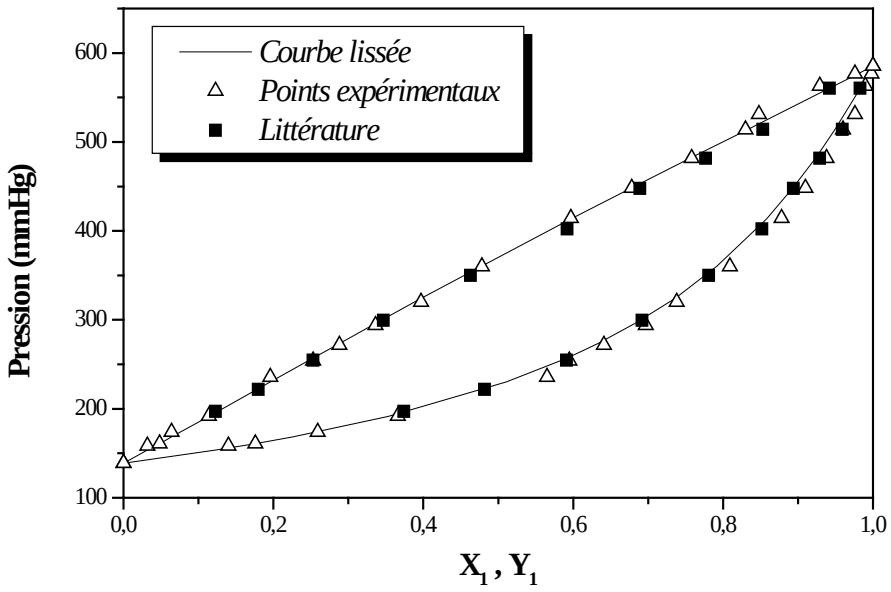


Figure 4 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du système binaire 2-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à T = 333.15 K

A.3.4. Résultats expérimentaux:

Nous avons déterminé les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur à trois pressions différentes P_1 = 760 mmHg, P_2 = 600 mmHg et P_3 = 400 mmHg . Les systèmes binaires étudiés sont :

- ♣ 1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)
- ♣ 2-Chlorobutane (1) + Heptane (2)
- ♣ 1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)
- ♣ 2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)
- ♣ 1-Chlorobutane (1) + Toluène (2)
- ♣ 2-Chlorobutane (1) + Toluène (2)

Au préalable, nous avons mesuré les pressions de vapeurs des constituants purs en fonction de la température. Les températures d'équilibre et les compositions des phases vapeur et liquide des mélanges binaires liquides ont été déterminées à chaque pression.

A.3.4.1. Tensions de vapeur des corps purs :

Pour chaque constituants, on a mesuré des pressions de vapeurs saturantes à plusieurs températures. Les pressions mesurées ont été représentées par l'équation d'Antoine :

$$Log_{10} P(mmHg) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \qquad (8)$$

Les paramètres A, B et C sont obtenus par la méthode des moindres carrés en minimisant la fonction objective :

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{(LogP_{exp} - LogP_{cal})_i^2}{\sigma^2(LogP)} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(T_{exp} - T_{cal})_i^2}{\sigma_T^2} \qquad (9)$$

Les valeurs expérimentales, P_{exp}, T_{exp} et calculées, P_{cal}, T_{cal} des pressions de vapeur et températures respectivement, ainsi que les écarts relatifs correspondant sont réunis dans les

tableaux 3 à 7. Sur le tableau 8 sont donnés les températures d'ébullitions normales des corps purs, comparées à celles de la littérature. Les valeurs des coefficients A, B et C de l'équation d'Antoine sont réunis dans le tableau 9.

Tableau 8 : Comparaison des températures d'ébullitions normales

Corps purs	T_{eb} expérimentale	T_{eb} littérature [39]
1-Chlorobutane	78.38	78.45
2-Chlorobutane	68.08	68.25
Heptane	98.32	98.45
Cyclohexane	80.58	80.75
Toluène	110.61	110.63

Tableau 9 : Valeurs des paramètres de l'équation d'Antoine

Constituant	**A**	$\sigma(A)$	**B**	$\sigma(B)$	**C**	$\sigma(C)$
1-Chlorobutane	6.9819	0.0067	1240.3681	1.9135	224.0655	0.0000
2-Chlorobutane	6.9605	0.0098	1199.5329	2.7939	225.9497	0.0000
Cychlohexane	6.8772	0.0067	1211.6851	1.9398	222.6158	0.0000
Toluène	6.9612	0.0115	1346.8142	3.5826	219.4640	0.0000
Heptane	6.9541	0.0061	1292.8897	1.8089	219.0875	0.0000

A.3.4.2. Diagrammes d'équilibre liquide - vapeur des mélanges binaires :

Les valeurs expérimentales des 18 systèmes binaires étudiés ont été corrélées par des polynômes de type Redlich - Kister [7] et en utilisant un système d'équations dont le détail figure dans la partie B. Les résultats des équilibres liquide - vapeur des systèmes binaires sont indiqués dans les tableaux suivants :

- ♣ Tableaux 10 à 15 à P = 760 mmHg.
- ♣ Tableaux 16 à 21 à P = 600 mmHg.
- ♣ Tableaux 22 à 27 à P = 400 mmHg.

Tableau 10 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	98.32	.000	.0000
760	96.18	.0526	.1290
760	94.75	.0941	.2001
760	92.43	.1641	.3073
760	90.95	.2155	.3779
760	89.23	.2690	.4520
760	87.95	.3210	.5010
760	87.26	.3557	.5402
760	86.01	.4243	.5954
760	84.09	.5205	.6827
760	83.25	.5840	.7241
760	82.37	.6368	.7569
760	81.69	.6906	.7955
760	81.25	.7167	.8095
760	80.74	.7437	.8296
760	80.26	.8023	.8676
760	79.81	.8437	.8946
760	79.49	.8795	.9179
760	79.11	.9118	.9394
760	78.38	1.0000	1.000

Tableau 11 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	98.32	0.0000	0.0000
760	92.96	0.0865	0.2334
760	91.59	0.1148	0.2870
760	89.98	0.1493	0.3492
760	88.50	0.1783	0.4002
760	86.62	0.2175	0.4630
760	84.87	0.2634	0.5176
760	83.27	0.3132	0.5667
760	81.63	0.3647	0.6139
760	78.77	0.4437	0.7069
760	76.96	0.5122	0.7529
760	75.26	0.5792	0.7969
760	74.06	0.6429	0.8306
760	72.80	0.7056	0.8609
760	71.85	0.7544	0.8862
760	70.82	0.8197	0.9157
760	69.90	0.8871	0.9462
760	69.07	0.9269	0.9669
760	68.36	0.9737	0.9868
760	68.08	1.0000	1.0000

Tableau 12 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	80.58	0.0000	0.000
760	79.99	0.0496	0.0717
760	79.39	0.1005	0.1413
760	78.77	0.1553	0.2012
760	78.32	0.2152	0.2596
760	77.86	0.2796	0.3277
760	77.48	0.3448	0.3862
760	77.09	0.4529	0.4725
760	77.04	0.4705	0.4904
760	76.99	0.5832	0.5892
760	76.99	0.5887	0.5850
760	77.01	0.6302	0.6197
760	77.07	0.6967	0.6819
760	77.27	0.7747	0.7534
760	77.47	0.8344	0.7988
760	77.80	0.8960	0.8777
760	78.11	0.9524	0.9395
760	78.38	1.0000	1.0000

Tableau 13 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	80.58	0.0000	0.0000
760	78.83	0.0516	0.1049
760	76.66	0.1386	0.2363
760	75.21	0.2054	0.3229
760	74.25	0.2553	0.3779
760	73.60	0.3064	0.4299
760	72.65	0.3680	0.4862
760	71.93	0.4218	0.5335
760	71.53	0.4701	0.5757
760	70.98	0.5119	0.6094
760	70.48	0.5709	0.6534
760	70.12	0.6116	0.6845
760	69.70	0.6592	0.7212
760	69.25	0.7342	0.7771
760	68.99	0.7662	0.8012
760	68.73	0.8071	0.8357
760	68.66	0.8385	0.8587
760	68.46	0.8834	0.8954
760	68.24	0.9263	0.9326
760	68.08	1.0000	1.0000

Tableau 14 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	110.61	0.0000	0.0000
760	104.24	0.1480	0.3079
760	103.23	0.1725	0.3498
760	99.98	0.2528	0.4668
760	98.77	0.2771	0.5098
760	96.66	0.3280	0.5728
760	95.79	0.3495	0.5962
760	93.89	0.4074	0.6584
760	92.78	0.4353	0.6928
760	91.35	0.4868	0.7292
760	90.15	0.5211	0.7538
760	89.76	0.5340	0.7632
760	88.55	0.5716	0.7989
760	87.59	0.6059	0.8215
760	86.66	0.6402	0.8338
760	84.69	0.7228	0.8848
760	83.64	0.7657	0.9062
760	82.62	0.8076	0.9256
760	81.84	0.8451	0.9438
760	80.84	0.8848	0.9599
760	78.38	1.0000	1.0000

Tableau 15 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
760	110.61	0.0000	0.0000
760	107.89	0.0331	0.1170
760	102.50	0.1232	0.3239
760	99.60	0.1661	0.4179
760	97.10	0.2017	0.4797
760	95.00	0.2355	0.5354
760	90.10	0.3237	0.6521
760	88.25	0.3663	0.6895
760	85.90	0.4158	0.7322
760	84.65	0.4483	0.7532
760	82.10	0.5059	0.8017
760	80.50	0.5532	0.8314
760	78.34	0.6190	0.8667
760	76.80	0.6667	0.8903
760	74.80	0.7296	0.9123
760	73.90	0.7706	0.9296
760	73.15	0.7963	0.9384
760	72.19	0.8224	0.9503
760	71.30	0.8684	0.9596
760	69.65	0.9293	0.9890
760	68.08	1.0000	1.0000

Tableau 16 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	90.52	0.0000	0.0000
600	88.26	0.0476	0.1214
600	87.19	0.0989	0.2022
600	85.04	0.1709	0.3006
600	83.53	0.2094	0.3725
600	82.63	0.2328	0.3995
600	80.86	0.3090	0.4891
600	79.85	0.3517	0.5331
600	78.36	0.4213	0.5950
600	76.57	0.5252	0.6807
600	75.72	0.5854	0.7204
600	75.02	0.6330	0.7552
600	74.29	0.6809	0.7896
600	74.05	0.7155	0.8090
600	73.77	0.7392	0.8276
600	72.94	0.8015	0.8654
600	72.58	0.8432	0.8929
600	72.18	0.8672	0.9027
600	71.67	0.9114	0.9380
600	70.99	1.0000	1.0000

Tableau 17 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	90.52	0.0000	0.0000
600	85.39	0.0857	0.2262
600	83.52	0.1140	0.2836
600	82.41	0.1420	0.3410
600	81.19	0.1699	0.3931
600	79.26	0.2134	0.4468
600	77.53	0.2575	0.5068
600	76.12	0.3046	0.5703
600	74.59	0.3571	0.6097
600	71.39	0.4421	0.7056
600	69.47	0.5059	0.7536
600	68.05	0.5727	0.7906
600	66.99	0.6384	0.8255
600	65.73	0.7031	0.8616
600	64.86	0.7533	0.8830
600	63.58	0.8206	0.9163
600	62.78	0.8866	0.9460
600	62.09	0.9267	0.9660
600	61.40	0.9729	0.9872
600	60.86	1.0000	1.0000

Tableau 18 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	72.98	0.0000	0.000
600	72.37	0.0534	.0684
600	71.81	0.1017	0.1385
600	71.26	0.1532	0.1987
600	70.75	0.2118	0.2517
600	70.28	0.2842	0.3255
600	69.99	0.3446	0.3816
600	69.62	0.4704	0.4885
600	69.61	0.5183	0.5317
600	69.54	0.6213	0.6172
600	69.67	0.7109	0.6798
600	69.83	0.7703	0.7382
600	69.89	0.8300	0.8041
600	70.39	0.8946	0.8796
600	70.70	0.9526	0.9399
600	70.99	1.0000	1.0000

Tableau 19 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	72.98	0.0000	0.000
600	71.38	0.0514	0.1010
600	69.48	0.1345	0.2339
600	67.91	0.2051	0.3197
600	67.12	0.2536	0.3738
600	66.35	0.3085	0.4262
600	65.45	0.3654	0.4811
600	64.63	0.4199	0.5333
600	64.24	0.4726	0.5732
600	63.73	0.5258	0.6140
600	63.38	0.5685	0.6491
600	62.89	0.6099	0.6809
600	62.50	0.6580	0.7193
600	62.06	0.7334	0.7809
600	61.78	0.7660	0.8011
600	61.58	0.8065	0.8325
600	61.45	0.8344	0.8581
600	61.22	0.8838	0.8953
600	60.86	1.0000	1.0000

Tableau 20 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	102.51	0.0000	0.0000
600	96.36	0.1339	0.2873
600	95.19	0.1564	0.3474
600	93.31	0.1993	0.4085
600	91.08	0.2637	0.4889
600	88.95	0.3184	0.5559
600	87.83	0.3506	0.5962
600	86.11	0.4031	0.6584
600	85.17	0.4332	0.6896
600	83.77	0.4868	0.7260
600	82.63	0.5179	0.7561
600	82.44	0.5308	0.7475
600	81.20	0.5726	0.7989
600	80.09	0.6069	0.8215
600	79.64	0.6369	0.8312
600	77.28	0.7249	0.8826
600	76.33	0.7625	0.9052
600	75.26	0.8097	0.9277
600	74.40	0.8419	0.9449
600	73.54	0.8859	0.9599
600	70.99	1.0000	1.0000

Tableau 21 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
600	102.51	0.0000	0.0000
600	99.63	0.0351	0.1276
600	96.79	0.0794	0.2393
600	93.01	0.1347	0.3704
600	89.36	0.1930	0.4816
600	88.22	0.2142	0.5167
600	85.46	0.2554	0.5868
600	84.06	0.2856	0.6195
600	83.26	0.2956	0.6376
600	82.11	0.3258	0.6567
600	79.49	0.3761	0.7180
600	75.84	0.4516	0.7832
600	73.79	0.5149	0.8184
600	71.31	0.5904	0.8630
600	69.22	0.6497	0.8856
600	66.77	0.7413	0.9194
600	64.26	0.8389	0.9596
600	62.11	0.9384	0.9897
600	60.86	1.0000	1.0000

Tableau 22 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
00	77.99	0.0000	0.0000
400	75.15	0.0932	0.1815
400	72.62	0.1704	0.3108
400	71.15	0.2107	0.3780
400	70.02	0.2510	0.4200
400	69.12	0.2990	0.4550
400	68.19	0.3442	0.5259
400	66.51	0.4067	0.5924
400	64.82	0.5259	0.6765
400	64.07	0.5789	0.7164
400	63.12	0.6328	0.7524
400	62.36	0.6838	0.7862
400	62.08	0.7145	0.8045
400	61.28	0.8011	0.8652
400	60.89	0.8430	0.8915
400	60.44	0.8793	0.9158
400	59.99	0.9115	0.9383
400	59.13	1.0000	1.0000

Tableau 23 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
400	77.99	0.0000	0.0000
400	74.96	0.0857	0.1495
400	71.39	0.1140	0.2996
400	70.54	0.1420	0.3410
400	68.95	0.1699	0.3931
400	67.12	0.2134	0.4668
400	65.64	0.2575	0.5202
400	63.93	0.3046	0.5703
400	62.34	0.3571	0.6275
400	59.64	0.4421	0.7056
400	58.11	0.5059	0.7536
400	56.46	0.5727	0.7906
400	55.25	0.6384	0.8255
400	54.17	0.7031	0.8616
400	53.35	0.7533	0.8830
400	52.08	0.8206	0.9163
400	51.21	0.8866	0.9460
400	50.61	0.9267	0.9660
400	49.89	0.9729	0.9872
400	49.27	1.0000	1.0000

Tableau 24 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
400	60.81	0.0000	0.0000
400	60.25	0.0490	0.0714
400	59.67	0.1020	0.1385
400	59.19	0.1516	0.1940
400	58.84	0.2096	0.2568
400	58.35	0.2903	0.3232
400	58.10	0.3461	0.3794
400	57.72	0.4663	0.4787
400	57.59	0.5218	0.5241
400	57.67	0.5772	0.5756
400	57.64	0.6404	0.6121
400	57.82	0.7010	0.6763
400	58.01	0.7660	0.7416
400	58.20	0.8369	0.8092
400	58.58	0.8964	0.8765
400	58.85	0.9513	0.9392
400	59.13	1.0000	1.0000

Tableau 25 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
400	60.81	0.0000	0.0000
400	59.37	0.0520	0.0989
400	57.31	0.1386	0.2374
400	56.28	0.2008	0.3149
400	55.44	0.2501	0.3705
400	54.57	0.3053	0.4234
400	53.59	0.3684	0.4845
400	53.17	0.4180	0.5274
400	52.67	0.4634	0.5674
400	52.23	0.5228	0.6127
400	51.66	0.5710	0.6494
400	51.43	0.6116	0.6879
400	50.99	0.6578	0.7162
400	50.63	0.7323	0.7742
400	50.28	0.7662	0.7989
400	50.29	0.8065	0.8325
400	49.98	0.8367	0.8584
400	49.76	0.8838	0.8946
400	49.27	1.0000	1.0000

Tableau 26 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
400	89.49	0.0000	0.0000
400	83.45	0.1285	0.2862
400	82.16	0.1618	0.3474
400	80.70	0.1972	0.4128
400	79.17	0.2401	0.4686
400	76.52	0.3173	0.5629
400	75.27	0.3506	0.6069
400	73.75	0.4031	0.6595
400	72.82	0.4332	0.6863
400	71.25	0.4868	0.7273
400	70.51	0.5104	0.7549
400	69.75	0.5308	0.7432
400	69.12	0.5716	0.7893
400	67.73	0.6069	0.8258
400	67.49	0.6359	0.8312
400	65.21	0.7249	0.8848
400	64.38	0.7693	0.9041
400	63.24	0.8108	0.9277
400	62.59	0.8419	0.9416
400	61.62	0.8848	0.9609
400	59.13	1.0000	1.0000

Tableau 27 : Données expérimentales de l'équilibre liquide – Vapeur du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}(mmHg)$	$T_{\exp}(^{\circ}C)$	$X_{1,\exp}$	$Y_{1,\exp}$
400	89.49	0.0000	1.0000
400	86.37	0.0461	0.1472
400	85.43	0.0592	0.1850
400	79.75	0.1538	0.4021
400	78.39	0.1759	0.4428
400	77.82	0.1829	0.4591
400	76.32	0.1961	0.5021
400	73.00	0.2574	0.5927
400	70.31	0.3046	0.6537
400	70.30	0.3100	0.6615
400	68.51	0.3399	0.6950
400	63.20	0.4575	0.7983
400	62.76	0.4756	0.8088
400	61.66	0.5139	0.8267
400	59.49	0.5773	0.8589
400	57.15	0.6588	0.8952
400	54.96	0.7402	0.9284
400	52.67	0.8389	0.9505
400	50.31	0.9465	0.9897
400	49.27	1.0000	1.0000

B. Exploitation des résultats expérimentaux, corrélations :

B.1. Introduction :

Dans le traitement des résultats expérimentaux, on a souvent besoin de corrélations. La méthode utilisée est celle bien connue des moindres carrés qui consiste à minimiser une fonction objective S. On distingue deux méthodes :

1) " moindres carrés " dite simple.
2) "moindres carrés " avec le principe de la vraisemblance maximum (Maximum Likelihood Method) [40].

B.2. Fonctions objectives :

Dans les corrélations des données liquide - vapeurs P,T,x,y la fonction objective S peut s'écrire sous différentes formes [41]:

$$S = \sum_{1}^{n} \left(\frac{g_{exp}^{E}}{RT} - \frac{g_{cal}^{E}}{RT} \right)_{i}^{2} \tag{10}$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n} \left(P_{exp} - P_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(T_{exp} - \mathrm{T}_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_T^2} \tag{11}$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n} \left(P_{exp} - P_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(Y_{exp} - \mathrm{Y}_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_Y^2} \tag{12}$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n} \left(P_{exp} - P_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(X_{exp} - \mathrm{X}_{cal} \right)_{i}^{2}}{\sigma_X^2} \tag{13}$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n}\left(P_{exp} - P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(Y_{exp} - \mathrm{Y}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(X_{exp} - \mathrm{X}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_X^2} \quad (14)$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n}\left(P_{exp} - P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(Y_{exp} - \mathrm{Y}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(T_{exp} - \mathrm{T}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_T^2} \quad (15)$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n}\left(P_{exp} - P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(X_{exp} - \mathrm{X}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_X^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(T_{exp} - \mathrm{T}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_T^2} \quad (16)$$

$$S = \frac{\sum_{1}^{n}\left(P_{exp} - P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(T_{exp} - \mathrm{T}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_T^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(Y_{exp} - \mathrm{Y}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} + \frac{\sum_{1}^{n}\left(X_{exp} - \mathrm{X}_{cal}\right)_i^2}{\sigma_X^2} \quad (17)$$

Dans ce travail , nous avons utilisé la méthode des moindres carrés avec le principe de la vraisemblance maximum et la fonction objective choisie est l'équation (17) où $\left(P_{exp}, \mathrm{T}_{\mathrm{exp}}, Y_{exp}, X_{exp}\right)$ sont les variables d'équilibre expérimentales, $\left(P_{cal}, \mathrm{T}_{\mathrm{cal}}, Y_{cal}, X_{cal}\right)$ les variables d'équilibre calculées et $\left(\sigma_P, \sigma_{\mathrm{T}}, \sigma_Y, \sigma_X\right)$ les incertitudes d'erreurs sur les variables expérimentales. Ces dernières valeurs sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 28 : Incertitude d'erreur

Variable	σ : incertitude d'erreur
P	0.15% de P (mmHg)
T	0.05 °C
X	0.002
Y	0.003

B.3. Exploitation des résultats expérimentaux :

B.3.1. Méthodes de corrélations et différentes équations :

Le concept d'activité et de coefficient d'activité est très important dans le domaine des équilibres liquide – vapeur. Ainsi la qualité de la représentation des données expérimentales dépend surtout du choix de l'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès g^E qui doit pouvoir reproduire au mieux toutes les données expérimentales .

Une fois la forme de la fonction g^E choisie, le coefficient d'activité γ_i est donnée par la relation :

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\delta(ng^E)}{\delta n_i} \right]_{T,P,nj\neq i} \tag{18}$$

où n est le nombre de moles total.

Les relations utilisées pour le calcul de la pression totale P et de la composition de la phase vapeur sont données par les équations suivantes :

♣ **Fugacité en phase vapeur :**

La fugacité du constituant i dans la phase vapeur f_i^v est exprimée à l'aide du coefficient de fugacité φ_i comme :

$$f_i^v(T,P,Y_i) = PY_i\varphi_i(T,P,Y_i) \tag{19}$$

où Y_i est la fraction de molaire du constituant i en phase vapeur et P la pression totale

Le coefficient de fugacité du constituant i dans le mélange gazeux est donnée par :

$$\ln\varphi_i = \left(2\sum_{j=1}^{n} Y_i B_{ij} - B^M \right) \frac{P}{RT} \tag{20}$$

où les seconds coefficients du viriel des constituants purs ont été déterminés à l'aide des relations de Tsonopolos [42] .

Le second coefficient du viriel croisé B_{ij} relatif au mélange est considéré comme la moyenne :

$$B_{ij} = \frac{\left(B_{ii} + B_{jj}\right)}{2} \tag{21}$$

et

$$B^M = \sum_i \sum_j Y_i Y_j B_{ij} \tag{22}$$

Pour une molécule donnée i, le second coefficient du viriel est donnée par la relation de Tsonopolos [42] suivante :

$$\frac{B_{ii}\, P_{ci}}{R\, T_{ci}} = f^{(0)} + w_i f^{(1)} + f^{(2)} \tag{23}$$

avec:

$$f^{(0)} = 0{,}1445 - \frac{0{,}330}{T_{ri}} - \frac{0{,}1385}{T_{ri}^2} - \frac{0{,}0121}{T_{ri}^3} - \frac{0{,}000607}{T_{ri}^8}$$

$$f^{(1)} = 0{,}0637 + \frac{0{,}331}{T_{ri}^2} - \frac{0{,}423}{T_{ri}^3} - \frac{0{,}008}{T_{ri}^8}$$

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_{ri}^6}$$

avec : $a = -2{,}140\, 10^{-4}\, \mu_r - 4{,}308\, 10^{-21}\, \mu_r^8$ et $\mu_r = \frac{10^5\, \mu_i^2\, P_{ci}}{T_{ci}}$

μ_i est le moment dipolaire en debye, P_{ci}, la pression critique en atmosphère et T_{ci}, la température critique en Kelvin.

♣ **Fugacité en phase liquide :**

La fugacité du constituant i dans la phase liquide est donnée par la relation :

$$f_i^L(T, P, X_i) = f_i^{L*}(T, X_i)\ exp \int_0^P \frac{\overline{V_i^l}}{RT} dP \tag{24}$$

le coefficient d'activité du constituant i dans le mélange est défini par :

$$\gamma_i(T, X_i) = \frac{f_i^{L*}(T, X_i)}{X_i\, f_i^{\circ L*}(T)} \tag{25}$$

f_i^{L*} : fugacité du constituant i dans le mélange ramené à pression nulle.

f_i^{0L*} : fugacité de référence ramené à pression nulle du constituant i pur.

$$f_i^{0L*} = P_i^s(T)\,\varphi_i^s(T, P_i^s) exp\left(\frac{-V_i^0\, P_i^s}{R\,T}\right) \tag{26}$$

P_i^s : désigne la pression de saturation du constituant i pur à la température T.

φ_i^s : coefficient de fugacité de la vapeur saturée du constituant i pur donné par l'équation :

$$ln\,\varphi_i^s = \frac{P_i^s\, B_{ii}}{R\,T} \tag{27}$$

γ_i s'écrit alors :

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{X_i\, P_i^s\, exp\left[\frac{B_{ii}\, P_i^s + v_i^0(P - P_i^s)}{RT}\right]} \tag{28}$$

où v_i^0 est le volume molaire du constituant i pur liquide. v_i^0 est évalué par la relation de Gunn et Yamada [43] définie comme suit :

$$\frac{V}{V_{sc}} = V_r^{(0)}(1 - w\,\Gamma) \tag{29}$$

V :volume spécifique du liquide

V_{sc} : paramètre scalaire définit par la relation

$$V_{sc} = \frac{R\,T_c}{P_c}(0{,}2920 - 0.0967\,w) \tag{30}$$

Pour un domaine

$0{,}2 \le T_r \le 0{,}8$

$$V_r^{(0)} = 0{,}33593 - 0{,}33953\,T_r + 1{,}51941\,T_r^2 - 2{,}02512\,T_r^3 + 1{,}11422\,T_r^4 \tag{31}$$

$0{,}8 \le T_r < 1{,}0$

$$V_r^{(0)} = 1{,}0 + 1{,}3\,(1 - T_r)^{\frac{1}{2}}\,log(1 - T_r) - 0{,}50879\,(1 - T_r) - 0{,}91534\,(1 - T_r)^2 \quad (32)$$

$0{,}2 \le T_r < 1$

$$\Gamma = 0{,}29607 - 0{,}09045\,T_r - 0{,}04842\,T_r^2 \quad (33)$$

B.3.2. Application :

A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$f_i^v(T, P, Y_i) = f_i^L(T, P, X_i) \quad (34)$$

On en déduit :

$$Y_{i,cal} = \frac{\gamma_i\, X_i P_i^s}{P}\, Exp\left[\frac{\left(V_i^\circ - B_{ii}\right)\left(P - P_i^s\right)}{RT}\right] \quad (35)$$

et $(i = 1,2)$

$$P_{cal} = \sum_1^2 \gamma_i\, X_i P_i^s\, Exp\left[\frac{\left(V_i^\circ - B_{ii}\right)\left(P - P_i^s\right)}{RT}\right] \quad (36)$$

L'expression analytique de l'enthalpie libre molaire totale d'excès, g^E que nous avons adoptée pour représenter les coefficients d'activité γ_i est un polynôme de type Redlich – Kister [7]:

$$g^E = X_1\, X_2 \sum_0^{Np} A_L\,(X_1 - X_2)^L \quad (37)$$

où X_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide et N_P le nombre de paramètres A_L

La méthode utilisée consiste à trouver le jeu de paramètres A_L du modèle qui rend la fonction objective S minimale .

La fonction S est une fonction non linéaire des paramètres A_l, des variables X_i et T_i. La pression totale et la composition Y_i de la phase vapeur sont considérées comme des fonctions des variables indépendantes A_l, X_i et T_i.

Le système linéaire est obtenu en faisant un développement limité au premier ordre de $Y_{1,cal}$ et P_{cal} [44]. Le système linéaire équivalent est donc :

$$Y_{1,ical} = Y_{1,i0} + \sum_{1}^{Np}\left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta A_L}\,\Delta A_L\right)_L + \left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta X_{1i}}\,\Delta X_{1i}\right) + \left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta T_i}\,\Delta T_i\right) \qquad (38)$$

$$P_{ical} = P_{i0} + \sum_{1}^{Np}\left(\frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta A_L}\,\Delta A_L\right)_L + \left(\frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta X_{1i}}\,\Delta X_{1i}\right) + \frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta T_i}\,\Delta T_i \qquad (39)$$

En substitution l'éq (38) et l'éq (39) dans l'éq (17) on obtient la fonction objective des ΔA_i , ΔX_i et ΔT_i suivante :

$$S = \frac{\sum_{1}^{N}\left\{P_{iexp} - P_{i0} - \sum_{1}^{Np}\left(\frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta A_L}\,\Delta A_L\right)_L - \left(\frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta X_{1i}}\,\Delta X_{1i}\right) - \frac{\partial P_{ical}}{\partial \Delta T_i}\,\Delta T_i\right\}_i^2}{\sigma_P^2}$$

$$+ \frac{\sum_{1}^{N}\left\{Y_{1,iexp} - Y_{1,i0} - \sum_{1}^{Np}\left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta A_L}\,\Delta A_L\right)_L - \left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta X_{1i}}\,\Delta X_{1i}\right) - \left(\frac{\partial Y_{1,ical}}{\partial \Delta T_i}\,\Delta T_i\right)\right\}_i^2}{\sigma_Y^2}$$

$$+ \frac{\sum_{1}^{N}\left\{X_{1,exp} - X_{1,cal}\right\}_i^2}{\sigma_X^2}$$

$$+ \frac{\sum_{1}^{N}\left\{T_{exp} - T_{cal}\right\}_i^2}{\sigma_T^2} \qquad (40)$$

La fonction S est minimale quand les dérivées premières par rapport aux variables et aux paramètres sont nulles, C'est à dire :

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta A_l} = -2\,\frac{\partial P_{cal}}{\partial \Delta A_l}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(P_{exp} - P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} - 2\,\frac{\partial Y_{cal}}{\partial \Delta A_l}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(Y_{1,exp} - Y_{1,cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} = 0.$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta X_i} = -2\frac{\partial P_{cal}}{\partial \Delta X_i}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(P_{exp}-P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} - 2\frac{\partial Y_{cal}}{\partial \Delta X_i}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(Y_{1,exp}-Y_{1,cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} - 2\frac{\left(X_{exp}-X_{cal}\right)}{\sigma_X^2} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta T_i} = -2\frac{\partial P_{cal}}{\partial \Delta T_i}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(P_{exp}-P_{cal}\right)_i^2}{\sigma_P^2} - 2\frac{\partial Y_{cal}}{\partial \Delta T}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(Y_{1,exp}-Y_{1,cal}\right)_i^2}{\sigma_Y^2} - 2\frac{\left(T_{exp}-T_{cal}\right)_i}{\sigma_T^2} = 0$$

(41)

On remplace $P_{cal}(i)$ et $Y_{cal}(i)$ par leur expression dans le système d'équation (41). En réarrangeant ensuite ces équations , on obtient un système d'équations qui peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$A \,.X=B \qquad (42)$$

Avec :

A : est une matrice carrée de dimension (N_p+2N) (N_P+2N).

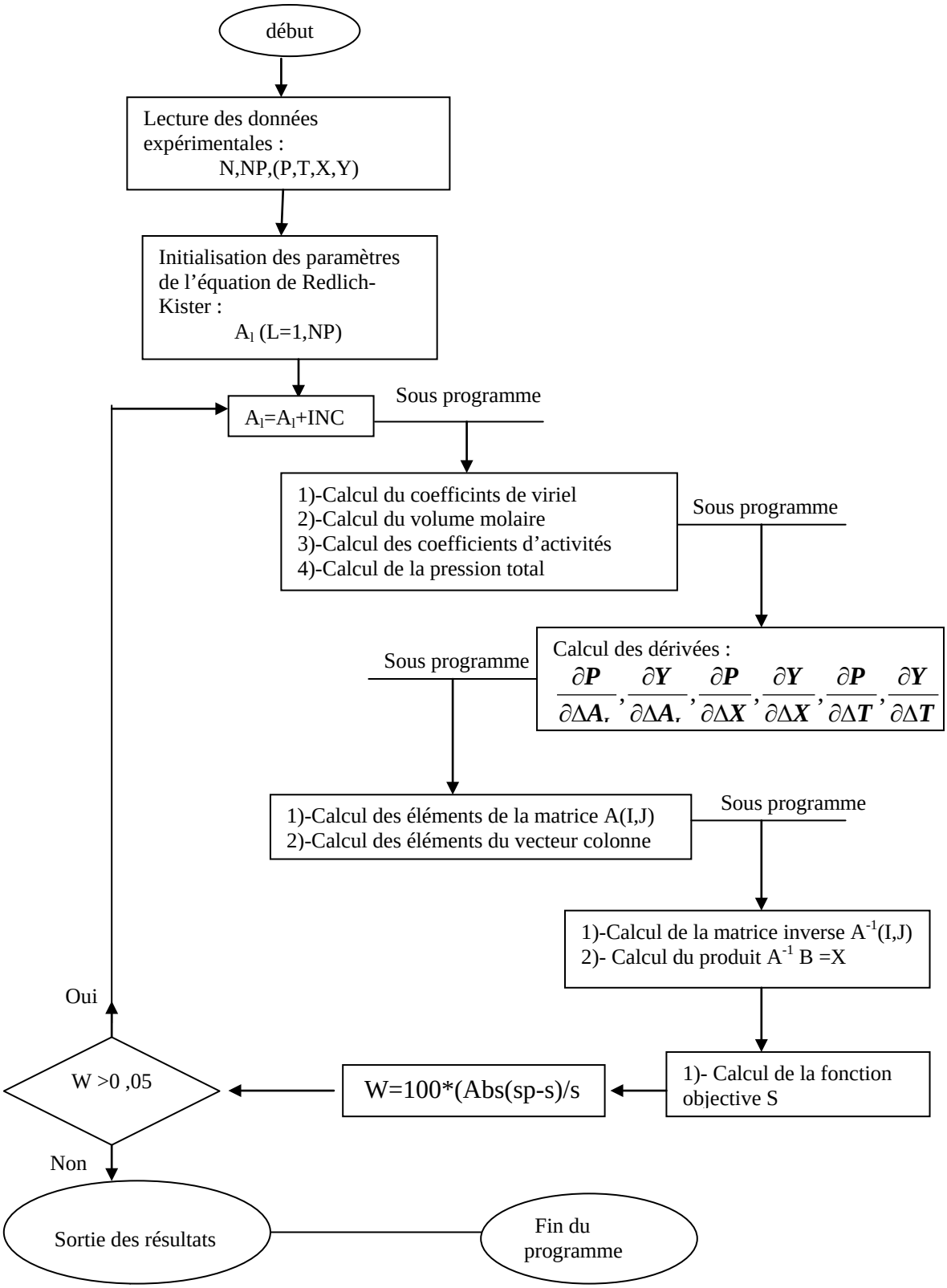
B : est un vecteur colonne de dimension (N_p+2N).

X : est un vecteur colonne de dimension (N_p+2N).

Les composantes du vecteur colonne X ne sont rien d'autre que les N_p incréments des paramètres ΔA_L , les N incréments des variables ΔX_i et les N incréments des variables ΔT_i .

La résolution de l'équation (42) qui est un système de (N_P+2N) équations et (N_P+2N) inconnues se fait par inversion de matrice. On en déduit X qui va être égale au produit $A^{-1}B$.

La méthode de résolution du système d'équation (42) peut être schématisée dans un organigramme. L'organigramme représenté ci-après résume les différentes étapes du calcul de X.


début
Lecture des données expérimentales :
N,NP,(P,T,X,Y)
Initialisation des paramètres de l'équation de Redlich-Kister :
A_l (L=1,NP)
$A_l=A_l+INC$
Sous programme
1)-Calcul du coefficints de viriel
2)-Calcul du volume molaire
3)-Calcul des coefficients d'activités
4)-Calcul de la pression total
Sous programme
Calcul des dérivées :
$\frac{\partial P}{\partial \Delta A_r}, \frac{\partial Y}{\partial \Delta A_r}, \frac{\partial P}{\partial \Delta X}, \frac{\partial Y}{\partial \Delta X}, \frac{\partial P}{\partial \Delta T}, \frac{\partial Y}{\partial \Delta T}$
Sous programme
1)-Calcul des éléments de la matrice A(I,J)
2)-Calcul des éléments du vecteur colonne
Sous programme
1)-Calcul de la matrice inverse A^{-1}(I,J)
2)- Calcul du produit A^{-1} B =X
1)- Calcul de la fonction objective S
W=100*(Abs(sp-s)/s
W >0 ,05
Oui
Non
Sortie des résultats
Fin du programme

Dans les tableaux 29 à 34, on peut voir la sortie des résultats à l'issue du lissage des données expérimentales d'équilibres liquide – vapeur des six systèmes binaires à P = 760 mmHg, Sur les figures 6 à 11, sont représentées les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de ces systèmes à la même pression.

Les valeurs des paramètres A_l de l'équation (37) et les déviations standards des variables sont regroupées dans le tableau 35. Les résultats des calculs sont consignés dans les tableaux 36 à 41.

Les tableaux des résultats de lissage des systèmes à P = 600 mmHg et P= 400 mmHg , ainsi que les figures correspondantes sont donnés en annexe G.

B.3.3. Test de cohérence thermodynamique :

Le modèle empirique de Redlich-Kister [7] à deux paramètres corrèle correctement les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur mesurés. Les déviations standards résultant des lissages sont du même ordre de grandeur que les incertitudes sur les variables d'équilibre mesurées. On remarque aussi que les déviations (différences entre valeurs mesurées et valeurs calculées) s'alternent en signes et sont aussi du même ordre de grandeur que les incertitudes sur les variables d'équilibre mesurées. Ces remarques prouvent que les résultats expérimentaux obtenus sont cohérents thermodynamiquement (test de Van Ness - Byer –Gibbs) [45].

Si on considère les résultats expérimentaux brutes, on peut leur appliquer le test de cohérence thermodynamique consistant à vérifier la relation de Gibbs – Duhem :

$$X_1 d\ln\gamma_1 + X_2 d\ln\gamma_2 = 0 \qquad (43)$$

Une dérivation de l'équation précédente par rapport à X_1 permet d'écrire :

$$X_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dX_1} = -X_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dX_1} \qquad (44)$$

D'autre part l'enthalpie molaire totale d'excès est donnée par la relation :

$$\frac{g^E}{RT} = X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2 \qquad (45)$$

La dérivée de l'équation (45) par rapport à X_1 (à T et P constantes) donne :

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dX_1} = ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \qquad (46)$$

Cette relation peut être intégrée entre les limites $X_1 = 0$ et $X_1 = 1$. On en déduit :

$$\int_{X_1=0}^{X_1=1} \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 = 0 \qquad (47)$$

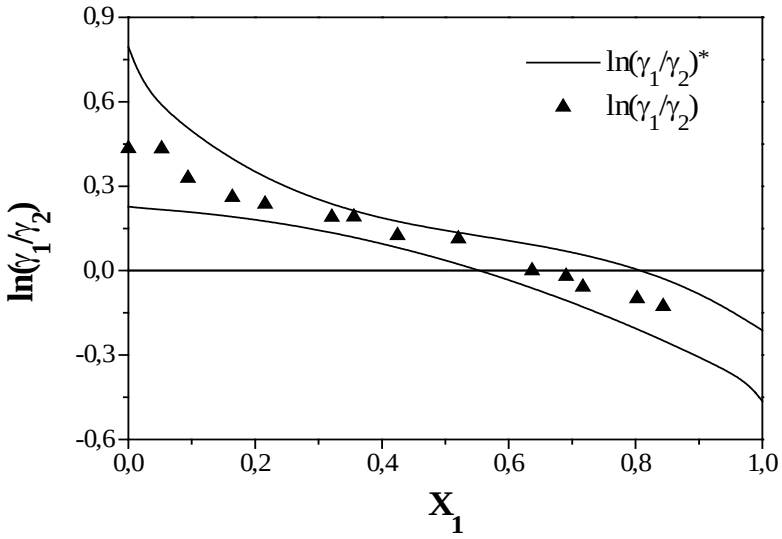
Pour vérifier la cohérence thermodynamique, on trace $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ en fonction de X_1. La fonction $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ s'annule pour une certaine valeur X_0 de X_1. L'équation (47) correspondra alors à la somme algébrique de deux surfaces S_1 et S_2 qu'il s'agit de calculer.

Pour des résultats expérimentaux parfaitement cohérents cette somme algébrique doit être nulle conformément à l'équation (47).

En pratique on se donne une certaine marge d'erreur. On calcul la quantité D définie comme le rapport de la valeur absolue de la différence entre S_1 et S_2 à la somme des valeurs absolues de S_1 et S_2 .

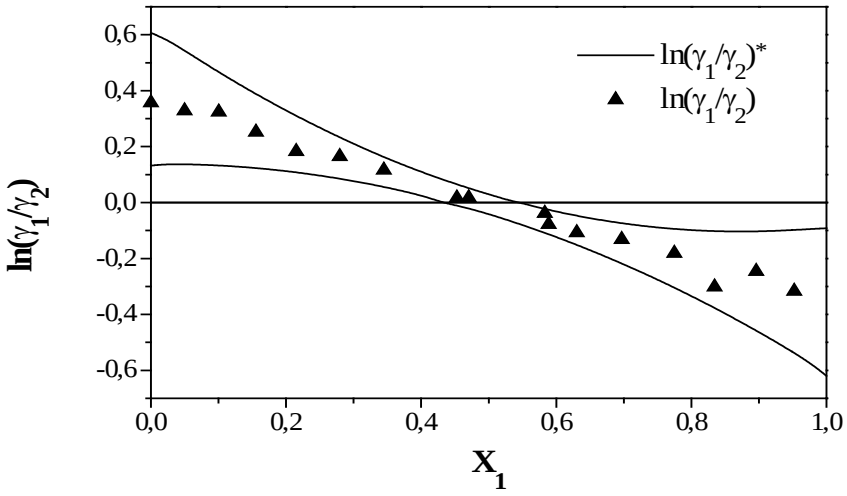
$$D = \frac{|S_1 - S_2|}{|S_1| + |S_2|} * 100$$

Smith [46] a montré que pour D<10, on peut considérer que les résultats expérimentaux sont cohérents thermodynamiquement.



(*) Calcul à $\pm\ \delta(varibles)$

Figure 12: vérification de la cohérence thermodynamique du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Heptane(2) à P= 760 mmHg



(*) Calcul à $\pm\ \delta(varibles)$

Figure 13: vérification de la cohérence thermodynamique du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2) à P= 760 mmHg

A titre d'exemples, les valeurs du rapport D ont été calculés pour les résultats expérimentaux des systèmes 1-chlorobutane+ Heptane et 1-chlorobutane+cyclohexane. Si pour le système 1-chlorobutane+cyclohexane la valeur de D est de 0.92% vérifie le test de cohérence, il n'en est pas de même pour le système 1-chlorobutane + Heptane où cette valeur est de 51.85%. Dans ce cas cette valeur peut être ramenée à moins que 10 si on tient compte des incertitudes sur les variables d'équilibre Ptxy. Un exemple de calcul est reporté dans le tableau ci-dessous. Sur les figure12 et 13 la fonction $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ expérimentale est encadrée par celles calculées à $\pm \delta(\text{var}\,iable)$ (courbes données en trait plein).

Test de cohérence D	$+\delta(\text{var}\,iables)$	$\text{var}\,iables$	$-\delta(\text{var}\,iables)$
1-Chlorobutane + Heptane	5.46%	51.85%	82.71%
1-Chlorobutane + cyclohexane	60.32%	0.92%	56.03%

Tableau 3 : Tensions de vapeur expérimentales du cyclohexane

P_{exp}	σ_P	T_{exp}	σ_T	P_{cal}	δP	T_{cal}	δT
767.603	0.384	80.963	0.050	768.063	+0.460	80.929	-0.034
713.814	0.357	78.574	0.050	714.170	+0.356	78.545	-0.029
609.002	0.305	73.427	0.050	608.821	-0.180	73.445	+0.018
555.100	0.278	70.533	0.050	554.872	-0.228	70.558	+0.025
524.670	0.262	68.806	0.050	524.454	-0.216	68.832	+0.026
453.690	0.227	64.443	0.050	453.488	-0.202	64.471	+0.028
374.997	0.187	58.930	0.050	374.859	-0.138	58.954	+0.024
287.089	0.144	51.584	0.050	287.122	+0.033	51.576	-0.008
286.404	0.143	51.578	0.050	286.609	+0.206	51.528	-0.050
Déviation moyenne :					0.224		0.027
Ecart moyen :					0.252		0.029
Déviation standard :					0.268		0.031

Fonction objective: 4.4683
Variance totale des erreurs: 0.6383
Nombre d'itérations: 8

Tableau 4 : Tensions de vapeur expérimentales du 1-Chlorobutane.

P_{exp}	σ_P	$T_{\exp}$	σ_T	P_{cal}	δP	T_{cal}	δT
760.510	0.380	78.460	0.050	760.956	+0.446	78.425	-0.035
692.650	0.346	75.480	0.050	692.938	+0.288	75.455	-0.025
656.450	0.328	73.690	0.050	655.910	-0.540	73.740	+0.050
541.710	0.271	67.890	0.050	541.559	-0.151	67.908	+0.018
490.700	0.245	64.960	0.050	490.525	-0.175	64.983	+0.023
447.080	0.224	62.290	0.050	447.055	-0.025	62.294	+0.004
405.560	0.203	59.530	0.050	405.586	+0.026	59.526	-0.004
385.020	0.193	58.130	0.050	385.270	+0.250	58.086	-0.044
366.230	0.183	56.630	0.050	366.038	-0.192	56.666	+0.036
362.820	0.181	56.450	0.050	362.924	+0.104	56.430	-0.020
351.550	0.176	55.510	0.050	351.383	-0.168	55.543	+0.033
331.200	0.166	53.990	0.050	331.396	+0.196	53.949	-0.041
306.570	0.153	51.850	0.050	306.547	-0.023	51.855	+0.005

Déviation moyenne :	0.199	0.026
Ecart moyen :	0.249	0.030
Déviation standard :	0.259	0.031

Fonction objective:	6.7224
Variance totale des erreurs:	0.6111
Nombre d'itérations:	7

Tableau 5 : Tensions de vapeur expérimentales du 2-Chlorobutane.

P_{exp}	σ_P	T_{exp}	σ_T	P_{cal}	δP	T_{cal}	δT
770.855	0.385	68.600	0.050	771.501	+0.646	68.550	-0.050
722.855	0.361	66.500	0.050	722.708	-0.147	66.512	+0.012
700.918	0.350	65.600	0.050	701.167	+0.249	65.578	-0.022
672.130	0.336	64.190	0.050	671.456	-0.674	64.252	+0.062
624.717	0.312	62.050	0.050	624.591	-0.125	62.063	+0.013
585.448	0.293	60.100	0.050	585.247	-0.201	60.122	+0.022
558.676	0.279	58.750	0.050	558.666	-0.010	58.751	+0.001
489.083	0.245	55.000	0.050	489.599	+0.516	54.930	-0.070
459.769	0.230	53.100	0.050	459.545	-0.224	53.133	+0.033
443.070	0.222	52.100	0.050	443.038	-0.032	52.105	+0.005
376.697	0.188	47.600	0.050	376.553	-0.144	47.627	+0.027
362.571	0.181	46.650	0.050	362.739	+0.168	46.618	-0.032
Déviation moyenne :					0.261		0.029
Ecart moyen :					0.339		0.036
Déviation standard :					0.354		0.037

Fonction objective: 8.9586
Variance totale des erreurs: 0.8959
Nombre d'itérations: 7

Tableau 6 : Tensions de vapeur expérimentales de l'heptane.

P_{exp}	σ_P	T_{exp}	σ_T	P_{cal}	δP	T_{cal}	δT
760.980	0.380	98.515	0.050	762.245	+1.265	98.422	-0.093
649.192	0.325	93.076	0.050	649.181	-0.010	93.077	+0.001
613.221	0.307	91.210	0.050	613.135	-0.086	91.218	+0.008
596.628	0.298	90.292	0.050	596.326	-0.301	90.322	+0.030
569.059	0.285	88.877	0.050	569.391	+0.332	88.842	-0.035
509.951	0.255	85.342	0.050	509.794	-0.157	85.361	+0.019
479.899	0.240	83.458	0.050	479.728	-0.171	83.480	+0.022
439.317	0.220	80.747	0.050	439.077	-0.240	80.781	+0.034
379.696	0.190	76.380	0.050	379.390	-0.306	76.432	+0.052
358.530	0.179	74.702	0.050	358.224	-0.305	74.757	+0.055
321.615	0.161	71.615	0.050	321.450	-0.165	71.649	+0.034
267.461	0.134	66.547	0.050	267.535	+0.074	66.528	-0.019
241.814	0.121	63.799	0.050	241.850	+0.036	63.789	-0.010
222.706	0.111	61.657	0.050	222.860	+0.154	61.608	-0.049
198.666	0.099	58.666	0.050	198.801	+0.135	58.616	-0.050
Déviation moyenne :					0.249		0.034
Ecart moyen :					0.382		0.041
Déviation standard :					0.395		0.042

Fonction objective: 14.9519
Variance totale des erreurs: 1.1501
Nombre d'itérations: 8

Tableau 7: Tensions de vapeur expérimentales du toluène.

P_{exp}	σ_P	T_{exp}	σ_T	P_{cal}	δP	T_{cal}	δT
765.016	1.148	110.950	0.050	767.071	+2.055	110.934	-0.016
760.013	1.140	110.620	0.050	760.217	+0.204	110.618	-0.002
749.214	1.124	110.100	0.050	749.087	-0.127	110.101	+0.001
618.595	0.928	103.500	0.050	618.114	-0.481	103.505	+0.005
525.930	0.789	98.250	0.050	527.113	+1.183	98.236	-0.014
476.099	0.714	95.100	0.050	477.875	+1.776	95.076	-0.024
416.937	0.625	90.600	0.050	414.923	-2.014	90.633	+0.033
385.107	0.578	88.150	0.050	383.181	-1.926	88.184	+0.034
344.688	0.517	84.750	0.050	342.481	-2.207	84.795	+0.045
327.529	0.491	83.500	0.050	327.812	+0.283	83.494	-0.006
282.074	0.423	79.100	0.050	281.990	-0.084	79.102	+0.002
279.126	0.419	78.900	0.050	279.832	+0.706	78.882	-0.018
243.099	0.365	75.000	0.050	243.810	+0.711	74.978	-0.022
219.092	0.329	72.100	0.050	219.595	+0.503	72.082	-0.018

Déviation moyenne :	1.019	0.017
Ecart moyen :	1.283	0.022
Déviation standard :	1.332	0.022

Fonction objective: 14.1595
Variance totale des erreurs: 1.1800
Nombre d'itérations: 9

Tableau 29 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	760.27	-0.04	96.18	96.17	+0.01	0.0526	0.0611	-0.0085	0.1290	0.1175	+0.0115
760.00	760.28	-0.04	94.75	94.74	+0.01	0.0941	0.1019	-0.0078	0.2001	0.1886	+0.0115
760.00	759.73	+0.04	92.43	92.44	-0.01	0.1641	0.1713	-0.0072	0.3073	0.2969	+0.0104
760.00	760.15	-0.02	90.95	90.94	+0.01	0.2155	0.2217	-0.0062	0.3779	0.3665	+0.0114
760.00	758.64	+0.18	89.23	89.29	-0.06	0.2690	0.2790	-0.0100	0.4520	0.4375	+0.0145
760.00	758.30	+0.22	87.95	88.02	-0.07	0.3210	0.3280	-0.0070	0.5010	0.4922	+0.0088
760.00	759.62	+0.05	87.26	87.27	-0.01	0.3557	0.3620	-0.0063	0.5402	0.5272	+0.0130
760.00	761.23	-0.16	86.01	85.95	+0.06	0.4243	0.4256	-0.0013	0.5954	0.5873	+0.0081
760.00	760.66	-0.09	84.09	84.06	+0.03	0.5205	0.5243	-0.0038	0.6827	0.6690	+0.0137
760.00	762.40	-0.32	83.25	83.14	+0.11	0.5840	0.5845	-0.0005	0.7241	0.7137	+0.0104
760.00	761.34	-0.18	82.37	82.31	+0.06	0.6368	0.6373	-0.0005	0.7569	0.7507	+0.0062
760.00	761.94	-0.25	81.69	81.60	+0.09	0.6906	0.6912	-0.0006	0.7955	0.7870	+0.0085
760.00	760.73	-0.10	81.25	81.22	+0.03	0.7167	0.7175	-0.0008	0.8095	0.8043	+0.0052
760.00	758.90	+0.15	80.74	80.79	-0.05	0.7437	0.7465	-0.0028	0.8296	0.8233	+0.0063
760.00	760.73	-0.10	80.26	80.23	+0.03	0.8023	0.8038	-0.0015	0.8676	0.8606	+0.0070
760.00	760.45	-0.06	79.81	79.79	+0.02	0.8437	0.8453	-0.0016	0.8946	0.8881	+0.0065
760.00	760.66	-0.09	79.49	79.46	+0.03	0.8795	0.8808	-0.0013	0.9179	0.9121	+0.0058
760.00	759.62	+0.05	79.11	79.13	-0.02	0.9118	0.9135	-0.0017	0.9394	0.9349	+0.0045
Dév. standard :		0.14			0.05			0.0050			0.0095

Variance : 20.520
N.d'itérations: 4

Tableau 30 : : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	759.09	+0.12	92.96	93.00	-0.04	0.0865	0.0982	-0.0117	0.2334	0.2239	+0.0095
760.00	759.41	+0.08	91.59	91.61	-0.02	0.1148	0.1252	-0.0104	0.2870	0.2768	+0.0102
760.00	759.98	+0.00	89.98	89.98	+0.00	0.1493	0.1585	-0.0092	0.3492	0.3370	+0.0122
760.00	759.56	+0.06	88.50	88.52	-0.02	0.1783	0.1887	-0.0104	0.4002	0.3872	+0.0130
760.00	759.09	+0.12	86.62	86.66	-0.04	0.2175	0.2293	-0.0118	0.4630	0.4484	+0.0146
760.00	759.55	+0.06	84.87	84.89	-0.02	0.2634	0.2715	-0.0081	0.5176	0.5051	+0.0125
760.00	760.94	-0.12	83.27	83.22	+0.05	0.3132	0.3152	-0.0020	0.5667	0.5573	+0.0094
760.00	761.88	-0.25	81.63	81.54	+0.09	0.3647	0.3627	+0.0020	0.6139	0.6074	+0.0065
760.00	760.82	-0.11	78.77	78.73	+0.04	0.4437	0.4495	-0.0058	0.7069	0.6847	+0.0222
760.00	761.02	-0.13	76.96	76.91	+0.05	0.5122	0.5159	-0.0037	0.7529	0.7338	+0.0191
760.00	760.36	-0.05	75.26	75.24	+0.02	0.5792	0.5836	-0.0044	0.7969	0.7775	+0.0194
760.00	761.67	-0.22	74.06	73.98	+0.08	0.6429	0.6446	-0.0017	0.8306	0.8128	+0.0178
760.00	761.19	-0.16	72.80	72.74	+0.06	0.7056	0.7073	-0.0017	0.8609	0.8462	+0.0147
760.00	760.46	-0.06	71.85	71.83	+0.02	0.7544	0.7570	-0.0026	0.8862	0.8716	+0.0146
760.00	760.81	-0.11	70.82	70.78	+0.04	0.8197	0.8214	-0.0017	0.9157	0.9037	+0.0120
760.00	761.77	-0.23	69.90	69.82	+0.08	0.8871	0.8872	-0.0001	0.9462	0.9371	+0.0091
760.00	759.26	+0.10	69.07	69.10	-0.03	0.9269	0.9295	-0.0026	0.9669	0.9595	+0.0074
760.00	758.42	+0.21	68.36	68.43	-0.07	0.9737	0.9756	-0.0019	0.9868	0.9855	+0.0013
Dév. standard :		0.14			0.05			0.0064			0.0135

Variance : 36.423
N. d'itérations: 7

Tableau 31 : : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	760.51	-0.07	79.99	79.97	+0.02	0.0496	0.0504	-0.0008	0.0717	0.0694	+0.0023
760.00	761.00	-0.13	79.39	79.34	+0.05	0.1005	0.1031	-0.0026	0.1413	0.1349	+0.0064
760.00	760.24	-0.03	78.77	78.76	+0.01	0.1553	0.1574	-0.0021	0.2012	0.1965	+0.0047
760.00	760.67	-0.09	78.32	78.29	+0.03	0.2152	0.2158	-0.0006	0.2596	0.2575	+0.0021
760.00	760.46	-0.06	77.86	77.84	+0.02	0.2796	0.2819	-0.0023	0.3277	0.3217	+0.0060
760.00	759.93	+0.01	77.48	77.48	-0.00	0.3448	0.3468	-0.0020	0.3862	0.3812	+0.0050
760.00	759.60	+0.05	77.09	77.11	-0.02	0.4529	0.4526	+0.0003	0.4725	0.4735	-0.0010
760.00	759.51	+0.06	77.04	77.06	-0.02	0.4705	0.4710	-0.0005	0.4904	0.4892	+0.0012
760.00	760.41	-0.05	76.99	76.97	+0.02	0.5832	0.5844	-0.0012	0.5892	0.5860	+0.0032
760.00	760.42	-0.05	76.99	76.97	+0.02	0.5887	0.5874	+0.0013	0.5850	0.5885	-0.0035
760.00	760.55	-0.07	77.01	76.98	+0.03	0.6302	0.6285	+0.0017	0.6197	0.6241	-0.0044
760.00	760.36	-0.05	77.07	77.05	+0.02	0.6967	0.6960	+0.0007	0.6819	0.6839	-0.0020
760.00	760.50	-0.07	77.27	77.25	+0.02	0.7747	0.7738	+0.0009	0.7534	0.7559	-0.0025
760.00	760.44	-0.06	77.47	77.45	+0.02	0.8344	0.8294	+0.0050	0.7988	0.8103	-0.0115
760.00	760.48	-0.06	77.80	77.78	+0.02	0.8960	0.8955	+0.0005	0.8777	0.8792	-0.0015
760.00	759.99	+0.00	78.11	78.11	-0.00	0.9524	0.9513	+0.0011	0.9395	0.9416	-0.0021
Dév. standard :		0.06			0.02			0.0019			0.0045

Variance : 4.056
N. d'itérations: 4

Tableau 32: Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 760 mmHg .

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	758.78	+0.16	78.83	78.88	-0.05	0.0516	0.0564	-0.0048	0.1049	0.1018	+0.0031
760.00	759.34	+0.09	76.66	76.69	-0.03	0.1386	0.1427	-0.0041	0.2363	0.2313	+0.0050
760.00	759.15	+0.11	75.21	75.25	-0.04	0.2054	0.2101	-0.0047	0.3229	0.3163	+0.0066
760.00	758.70	+0.17	74.25	74.31	-0.06	0.2553	0.2597	-0.0044	0.3779	0.3722	+0.0057
760.00	760.58	-0.08	73.60	73.57	+0.03	0.3064	0.3088	-0.0024	0.4299	0.4230	+0.0069
760.00	760.01	-0.00	72.65	72.65	+0.00	0.3680	0.3699	-0.0019	0.4862	0.4814	+0.0048
760.00	759.77	+0.03	71.93	71.94	-0.01	0.4218	0.4236	-0.0018	0.5335	0.5292	+0.0043
760.00	761.53	-0.20	71.53	71.46	+0.07	0.4701	0.4711	-0.0010	0.5757	0.5694	+0.0063
760.00	760.40	-0.05	70.98	70.96	+0.02	0.5119	0.5135	-0.0016	0.6094	0.6040	+0.0054
760.00	761.01	-0.13	70.48	70.43	+0.05	0.5709	0.5714	-0.0005	0.6534	0.6498	+0.0036
760.00	760.89	-0.12	70.12	70.08	+0.04	0.6116	0.6121	-0.0005	0.6845	0.6814	+0.0031
760.00	760.36	-0.05	69.70	69.68	+0.02	0.6592	0.6600	-0.0008	0.7212	0.7182	+0.0030
760.00	760.92	-0.12	69.25	69.21	+0.04	0.7342	0.7344	-0.0002	0.7771	0.7754	+0.0017
760.00	760.08	-0.01	68.99	68.99	+0.00	0.7662	0.7665	-0.0003	0.8012	0.8004	+0.0008
760.00	759.58	+0.05	68.73	68.75	-0.02	0.8071	0.8081	-0.0010	0.8357	0.8333	+0.0024
760.00	760.37	-0.05	68.66	68.64	+0.02	0.8385	0.8387	-0.0002	0.8587	0.8579	+0.0008
760.00	760.09	-0.01	68.46	68.46	+0.00	0.8834	0.8835	-0.0001	0.8954	0.8951	+0.0003
760.00	759.11	+0.12	68.24	68.28	-0.04	0.9263	0.9266	-0.0003	0.9326	0.9323	+0.0003
Dév. standard :		0.10			0.04			0.0024			0.0042

Variance : 4.854
N. d'itérations: 4

Tableau 34 : : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	759.20	+0.10	104.24	104.27	-0.03	0.1480	0.1572	-0.0092	0.3079	0.2987	+0.0092
760.00	759.47	+0.07	103.23	103.25	-0.02	0.1725	0.1813	-0.0088	0.3498	0.3398	+0.0100
760.00	759.75	+0.03	99.98	99.99	-0.01	0.2528	0.2580	-0.0052	0.4668	0.4595	+0.0073
760.00	759.20	+0.11	98.77	98.80	-0.03	0.2771	0.2859	-0.0088	0.5098	0.4986	+0.0112
760.00	758.60	+0.18	96.66	96.72	-0.06	0.3280	0.3365	-0.0085	0.5728	0.5637	+0.0091
760.00	758.24	+0.23	95.79	95.86	-0.07	0.3495	0.3578	-0.0083	0.5962	0.5889	+0.0073
760.00	760.03	-0.00	93.89	93.89	+0.00	0.4074	0.4121	-0.0047	0.6584	0.6475	+0.0109
760.00	759.79	+0.03	92.78	92.78	-0.00	0.4353	0.4422	-0.0069	0.6928	0.6770	+0.0158
760.00	761.42	-0.19	91.35	91.29	+0.06	0.4868	0.4877	-0.0009	0.7292	0.7176	+0.0116
760.00	760.69	-0.09	90.15	90.12	+0.03	0.5211	0.5222	-0.0011	0.7538	0.7458	+0.0080
760.00	760.79	-0.10	89.76	89.72	+0.04	0.5340	0.5348	-0.0008	0.7632	0.7555	+0.0077
760.00	760.82	-0.11	88.55	88.51	+0.04	0.5716	0.5743	-0.0027	0.7989	0.7842	+0.0147
760.00	761.07	-0.14	87.59	87.54	+0.05	0.6059	0.6079	-0.0020	0.8215	0.8067	+0.0148
760.00	760.84	-0.11	86.66	86.62	+0.04	0.6402	0.6403	-0.0001	0.8338	0.8271	+0.0067
760.00	762.36	-0.31	84.69	84.58	+0.11	0.7228	0.7214	+0.0014	0.8848	0.8728	+0.0120
760.00	762.20	-0.29	83.64	83.54	+0.10	0.7657	0.7645	+0.0012	0.9062	0.8947	+0.0115
760.00	761.68	-0.22	82.62	82.54	+0.08	0.8076	0.8070	+0.0006	0.9256	0.9151	+0.0105
760.00	762.08	-0.27	81.84	81.75	+0.09	0.8451	0.8442	+0.0009	0.9438	0.9322	+0.0116
760.00	760.68	-0.09	80.84	80.81	+0.03	0.8848	0.8856	-0.0008	0.9599	0.9506	+0.0093
Dèv. standard :		0.17			0.06			0.0051			0.0108

Variance : 24.584
N. d'itérations: 4

Tableau 35 : : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 760 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	759.18	+0.11	107.89	107.92	-0.03	0.0331	0.0425	-0.0094	0.1170	0.1117	+0.0053
760.00	761.59	-0.21	102.50	102.43	+0.07	0.1232	0.1280	-0.0048	0.3239	0.3109	+0.0130
760.00	761.57	-0.21	99.60	99.53	+0.07	0.1661	0.1731	-0.0070	0.4179	0.4007	+0.0172
760.00	759.86	+0.02	97.10	97.10	-0.00	0.2017	0.2108	-0.0091	0.4797	0.4677	+0.0120
760.00	759.58	+0.06	95.00	95.01	-0.01	0.2355	0.2452	-0.0097	0.5354	0.5227	+0.0127
760.00	759.34	+0.09	90.10	90.12	-0.02	0.3237	0.3326	-0.0089	0.6521	0.6384	+0.0137
760.00	760.14	-0.02	88.25	88.24	+0.01	0.3663	0.3702	-0.0039	0.6895	0.6791	+0.0104
760.00	759.83	+0.02	85.90	85.90	-0.00	0.4158	0.4189	-0.0031	0.7322	0.7251	+0.0071
760.00	760.47	-0.06	84.65	84.63	+0.02	0.4483	0.4481	+0.0002	0.7532	0.7496	+0.0036
760.00	759.90	+0.01	82.10	82.10	-0.00	0.5059	0.5084	-0.0025	0.8017	0.7938	+0.0079
760.00	760.97	-0.13	80.50	80.45	+0.05	0.5532	0.5531	+0.0001	0.8314	0.8219	+0.0095
760.00	761.67	-0.22	78.34	78.26	+0.08	0.6190	0.6172	+0.0018	0.8667	0.8568	+0.0099
760.00	761.52	-0.20	76.80	76.73	+0.07	0.6667	0.6654	+0.0013	0.8903	0.8797	+0.0106
760.00	760.21	-0.03	74.80	74.79	+0.01	0.7296	0.7301	-0.0005	0.9123	0.9071	+0.0052
760.00	761.80	-0.24	73.90	73.82	+0.08	0.7706	0.7684	+0.0022	0.9296	0.9218	+0.0078
760.00	761.21	-0.16	73.15	73.09	+0.06	0.7963	0.7951	+0.0012	0.9384	0.9316	+0.0068
760.00	759.03	+0.13	72.19	72.23	-0.04	0.8224	0.8254	-0.0030	0.9503	0.9423	+0.0080
760.00	760.67	-0.09	71.30	71.27	+0.03	0.8684	0.8676	+0.0008	0.9596	0.9567	+0.0029
760.00	759.20	+0.11	69.65	69.69	-0.04	0.9293	0.9323	-0.0030	0.9890	0.9779	+0.0111
Dév. standard :		0.13			0.05			0.0050			0.0099

Variance : 20.949
N. d'itérations: 3

Tableau 36 : Valeurs des paramètres A_L de l'équation de Redlich-Kister**.**

Système binaire	**P=760 mmHg**		**P=600 mmHg**		**P=400 mmHg**	
1-Chlorobutane (1) - Heptane (2)	A_1=0.268284 A_2=0.098825	0.012466 0.026644	A_1=0.266613 A_2=0.086043	0.009742 0.020365	A_1= 0.260698 A_2= 0.057310	0.009587 0.020622
2-Chlorobutane (1) - Heptane (2)	A_1= 0.275026 A_2= 0.150935	0.018097 0.036705	A_1=0.278898 A_2=0.112842	0.015817 0.031783	A_1= 0.254878 A_2= 0.105262	0.015389 0.030607
1-Chlorobutane (1) - Cychlohexane (2)	A_1=0.310768 A_2= 0.280323	0.013830 0.013402	A_1=0.326462 A_2=0.295860	0.015070 0.015088	A_1= 0.358306 A_2 =0.288452	0.014818 0.014560
2-Chlorobutane (1) - Cychlohexane (2)	A_1=0.327528 A_2=0.013021	0.005614 0.013137	A_1=0.321645 A_2=0.010669	0.004454 0.010414	A_1= 0.315723 A_2= -.017022	0.004713 0.010869
1-Chlorobutane (1) - Toluène (2)	A_1= -.010944 A_2=0.138489	0.014368 0.029751	A_1=0.008479 A_2=0.037618	0.014884 0.030616	A_1= 0.007148 A_2= -.004909	0.011623 0.023515
2-Chlorobutane (1) - Toluène (2)	A_1=0.060085 A_2=0.149586	0.016015 0.028947	A_1=0.101622 A_2=0.199475	0.017825 0.036665	A_1= 0.078342 A_2= 0.210577	0.012356 0.023910

Tableau 37 : Variables d'équilibres calculées du système binaire
1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)
à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	98.32	0.000	0.0000	1.1847	1.0000	0.00
760.00	96.46	0.050	0.0972	1.1862	1.0000	26.18
760.00	94.69	0.100	0.1854	1.1845	1.0001	52.08
760.00	93.03	0.150	0.2653	1.1797	1.0007	77.29
760.00	91.47	0.200	0.3374	1.1724	1.0020	101.37
760.00	90.03	0.250	0.4026	1.1629	1.0044	123.92
760.00	88.70	0.300	0.4616	1.1516	1.0082	144.52
760.00	87.47	0.350	0.5151	1.1389	1.0136	162.77
760.00	86.34	0.400	0.5639	1.1252	1.0210	178.27
760.00	85.31	0.450	0.6086	1.1108	1.0308	190.60
760.00	84.36	0.500	0.6500	1.0961	1.0433	199.36
760.00	83.49	0.550	0.6885	1.0815	1.0589	204.14
760.00	82.70	0.600	0.7248	1.0672	1.0781	204.53
760.00	81.97	0.650	0.7594	1.0536	1.1015	200.12
760.00	81.31	0.700	0.7928	1.0410	1.1295	190.49
760.00	80.69	0.750	0.8255	1.0295	1.1629	175.24
760.00	80.13	0.800	0.8582	1.0196	1.2024	153.95
760.00	79.62	0.850	0.8912	1.0114	1.2491	126.19
760.00	79.16	0.900	0.9254	1.0053	1.3039	91.57
760.00	78.74	0.950	0.9614	1.0014	1.3682	49.64
760.00	78.38	1.000	1.0000	1.0000	1.4436	-0.00

Tableau 38 : Variables d'équilibres calculées du système binaire
2-Chlorobutane (1) + Heptane (2)
à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	98.32	0.000	0.0000	1.1321	1.0000	0.00
760.00	95.53	0.050	0.1203	1.1494	0.9996	20.26
760.00	92.84	0.100	0.2276	1.1612	0.9988	42.25
760.00	90.30	0.150	0.3221	1.1678	0.9980	65.25
760.00	87.91	0.200	0.4049	1.1696	0.9977	88.60
760.00	85.70	0.250	0.4770	1.1673	0.9983	111.63
760.00	83.67	0.300	0.5398	1.1613	1.0003	133.72
760.00	81.81	0.350	0.5947	1.1522	1.0041	154.25
760.00	80.12	0.400	0.6427	1.1407	1.0102	172.59
760.00	78.58	0.450	0.6851	1.1272	1.0192	188.13
760.00	77.18	0.500	0.7227	1.1124	1.0315	200.26
760.00	75.91	0.550	0.7566	1.0968	1.0478	208.38
760.00	74.76	0.600	0.7873	1.0809	1.0687	211.88
760.00	73.70	0.650	0.8158	1.0653	1.0949	210.14
760.00	72.73	0.700	0.8425	1.0504	1.1275	202.54
760.00	71.83	0.750	0.8681	1.0367	1.1673	188.49
760.00	70.99	0.800	0.8931	1.0246	1.2157	167.36
760.00	70.20	0.850	0.9181	1.0144	1.2742	138.55
760.00	69.46	0.900	0.9438	1.0067	1.3446	101.46
760.00	68.75	0.950	0.9708	1.0017	1.4293	55.48
760.00	68.08	1.000	1.0000	1.0000	1.5311	-0.00

Tableau 39 : Variables d'équilibres calculées du système binaire
1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)
à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	80.58	0.000	0.0000	1.3645	1.0000	0.00
760.00	79.85	0.050	0.0689	1.3201	1.0008	43.11
760.00	79.24	0.100	0.1312	1.2799	1.0034	81.14
760.00	78.72	0.150	0.1884	1.2435	1.0075	114.21
760.00	78.28	0.200	0.2414	1.2106	1.0132	142.43
760.00	77.92	0.250	0.2912	1.1809	1.0206	165.91
760.00	77.62	0.300	0.3386	1.1541	1.0295	184.73
760.00	77.37	0.350	0.3840	1.1301	1.0400	198.97
760.00	77.18	0.400	0.4281	1.1086	1.0520	208.72
760.00	77.03	0.450	0.4712	1.0895	1.0656	214.06
760.00	76.93	0.500	0.5139	1.0726	1.0808	215.05
760.00	76.87	0.550	0.5565	1.0578	1.0976	211.77
760.00	76.85	0.600	0.5994	1.0449	1.1159	204.28
760.00	76.88	0.650	0.6429	1.0338	1.1359	192.64
760.00	76.95	0.700	0.6875	1.0244	1.1576	176.93
760.00	77.06	0.750	0.7335	1.0167	1.1809	157.19
760.00	77.22	0.800	0.7812	1.0105	1.2059	133.49
760.00	77.42	0.850	0.8313	1.0058	1.2326	105.87
760.00	77.68	0.900	0.8840	1.0026	1.2611	74.39
760.00	78.00	0.950	0.9401	1.0006	1.2914	39.08
760.00	78.38	1.000	1.0000	1.0000	1.3236	-0.00

Tableau 40 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2) à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	80.58	0.000	0.0000	1.3696	1.0000	0.00
760.00	79.02	0.050	0.0910	1.3313	1.0007	43.92
760.00	77.66	0.100	0.1706	1.2956	1.0029	83.24
760.00	76.45	0.150	0.2411	1.2622	1.0067	118.00
760.00	75.38	0.200	0.3043	1.2312	1.0120	148.23
760.00	74.44	0.250	0.3616	1.2023	1.0190	173.94
760.00	73.59	0.300	0.4142	1.1756	1.0277	195.13
760.00	72.83	0.350	0.4629	1.1509	1.0383	211.78
760.00	72.15	0.400	0.5085	1.1283	1.0507	223.87
760.00	71.54	0.450	0.5518	1.1076	1.0652	231.38
760.00	70.98	0.500	0.5931	1.0889	1.0818	234.28
760.00	70.49	0.550	0.6330	1.0720	1.1007	232.52
760.00	70.04	0.600	0.6720	1.0569	1.1220	226.07
760.00	69.64	0.650	0.7105	1.0436	1.1459	214.89
760.00	69.29	0.700	0.7489	1.0321	1.1726	198.94
760.00	68.98	0.750	0.7875	1.0223	1.2023	178.15
760.00	68.71	0.800	0.8268	1.0143	1.2353	152.50
760.00	68.48	0.850	0.8672	1.0081	1.2718	121.91
760.00	68.30	0.900	0.9092	1.0036	1.3121	86.34
760.00	68.16	0.950	0.9533	1.0009	1.3566	45.73
760.00	68.08	1.000	1.0000	1.0000	1.4057	-0.00

Tableau 41 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Toluène (2) à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	110.61	0.000	0.0000	0.8612	1.0000	0.00
760.00	108.68	0.050	0.0990	0.8960	0.9990	-20.45
760.00	106.64	0.100	0.1951	0.9267	0.9963	-34.59
760.00	104.52	0.150	0.2861	0.9532	0.9923	-43.19
760.00	102.37	0.200	0.3706	0.9756	0.9875	-46.97
760.00	100.24	0.250	0.4478	0.9939	0.9822	-46.68
760.00	98.16	0.300	0.5174	1.0082	0.9769	-43.01
760.00	96.15	0.350	0.5797	1.0190	0.9719	-36.66
760.00	94.23	0.400	0.6351	1.0263	0.9678	-28.33
760.00	92.42	0.450	0.6843	1.0307	0.9648	-18.65
760.00	90.71	0.500	0.7280	1.0324	0.9633	-8.28
760.00	89.11	0.550	0.7668	1.0319	0.9638	2.17
760.00	87.62	0.600	0.8016	1.0297	0.9667	12.06
760.00	86.22	0.650	0.8329	1.0261	0.9724	20.80
760.00	84.91	0.700	0.8614	1.0217	0.9812	27.79
760.00	83.69	0.750	0.8875	1.0168	0.9939	32.43
760.00	82.53	0.800	0.9118	1.0118	1.0108	34.14
760.00	81.43	0.850	0.9348	1.0073	1.0326	32.32
760.00	80.38	0.900	0.9569	1.0035	1.0602	26.41
760.00	79.37	0.950	0.9785	1.0009	1.0943	15.83
760.00	78.38	1.000	1.0000	1.0000	1.1360	-0.00

Tableau 42 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-Chlorobutane (1) + Toluène (2) à P = 760 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
760.00	110.61	0.000	0.0000	0.9144	1.0000	0.00
760.00	107.37	0.050	0.1305	0.9476	0.9991	-11.20
760.00	104.09	0.100	0.2498	0.9763	0.9967	-16.82
760.00	100.83	0.150	0.3562	1.0002	0.9933	-17.69
760.00	97.67	0.200	0.4493	1.0195	0.9893	-14.63
760.00	94.65	0.250	0.5298	1.0344	0.9852	-8.43
760.00	91.81	0.300	0.5988	1.0451	0.9814	0.16
760.00	89.15	0.350	0.6578	1.0520	0.9783	10.42
760.00	86.69	0.400	0.7081	1.0554	0.9764	21.66
760.00	84.42	0.450	0.7511	1.0559	0.9761	33.20
760.00	82.34	0.500	0.7881	1.0538	0.9779	44.40
760.00	80.42	0.550	0.8201	1.0497	0.9821	54.60
760.00	78.66	0.600	0.8481	1.0441	0.9894	63.18
760.00	77.04	0.650	0.8727	1.0374	1.0001	69.52
760.00	75.54	0.700	0.8948	1.0301	1.0149	73.01
760.00	74.13	0.750	0.9149	1.0227	1.0344	73.02
760.00	72.82	0.800	0.9334	1.0157	1.0593	68.96
760.00	71.57	0.850	0.9507	1.0095	1.0905	60.22
760.00	70.37	0.900	0.9674	1.0045	1.1290	46.20
760.00	69.21	0.950	0.9837	1.0012	1.1761	26.33
760.00	68.08	1.000	1.0000	1.0000	1.2333	-0.00

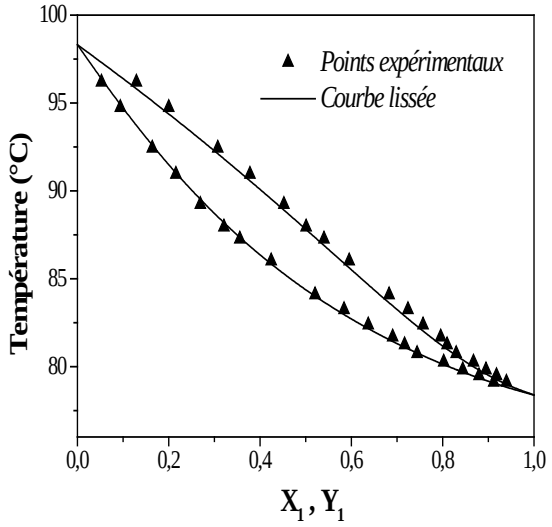


Figure 6.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

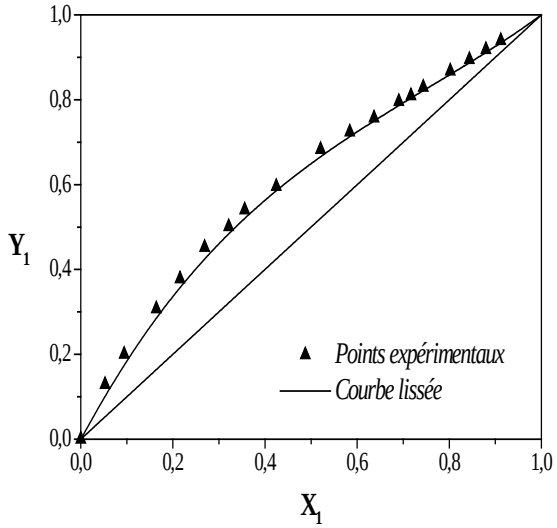


Figure 6.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

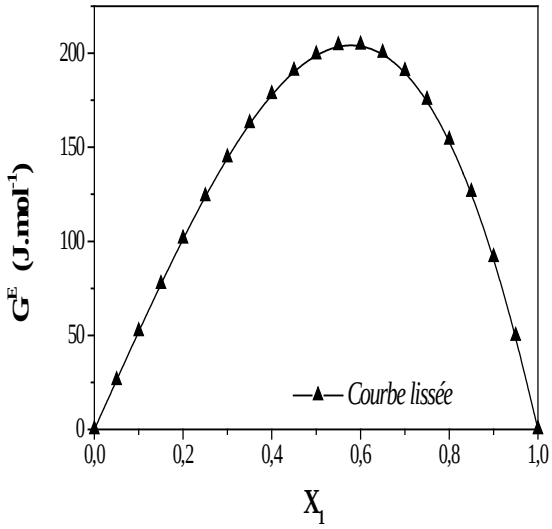


Figure 6.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

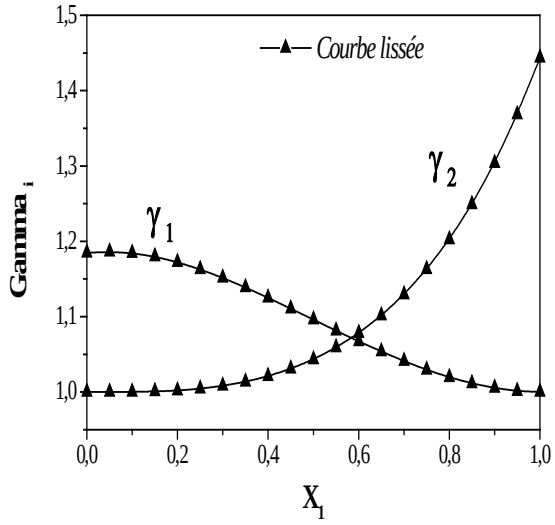


Figure 6.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 6 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=760 mmHg

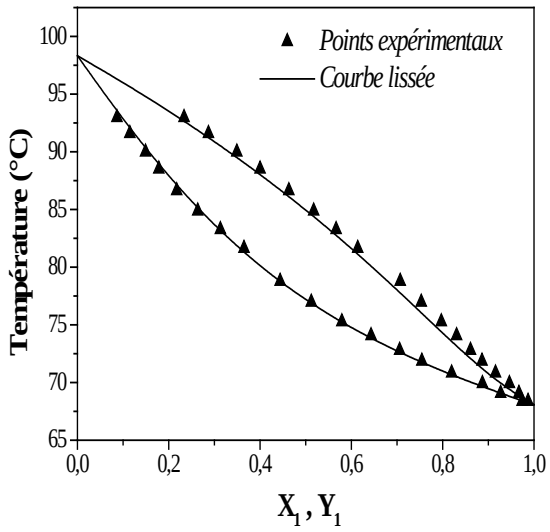


Figure 7.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

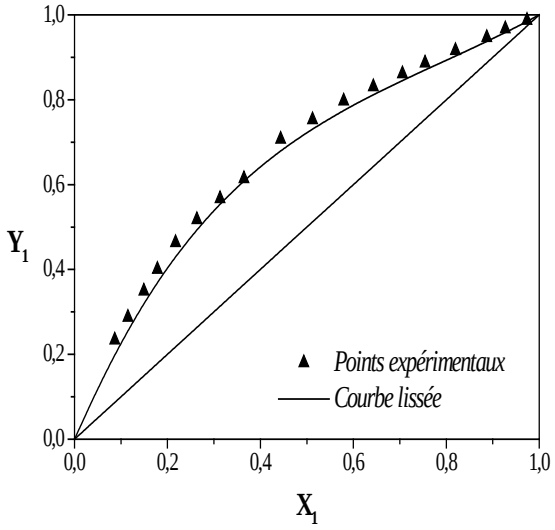


Figure 7.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

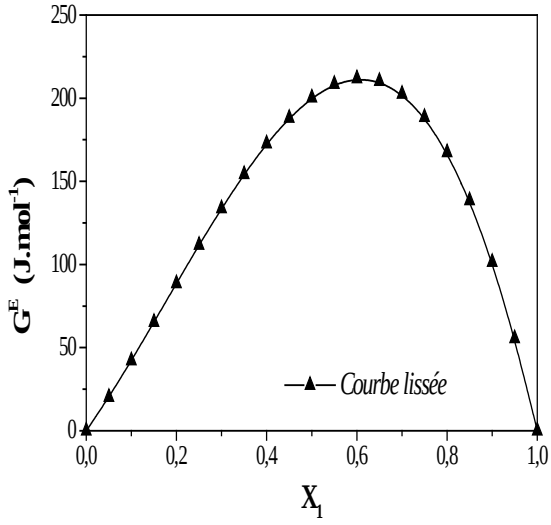


Figure 7.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

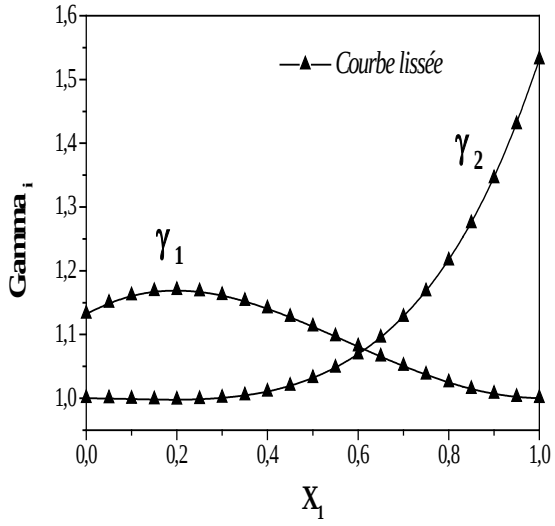


Figure 7.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 7 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=760 mmHg

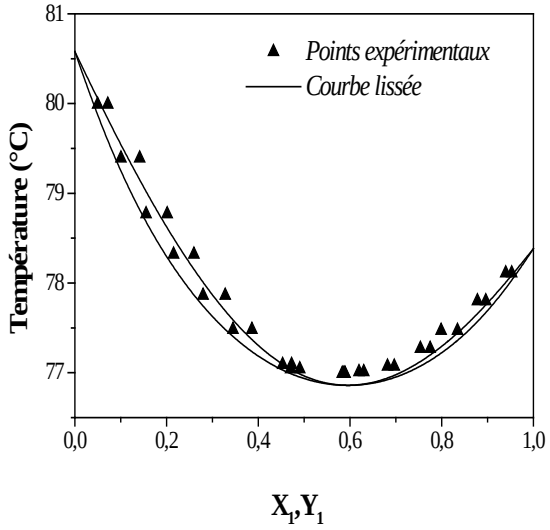


Figure 8.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

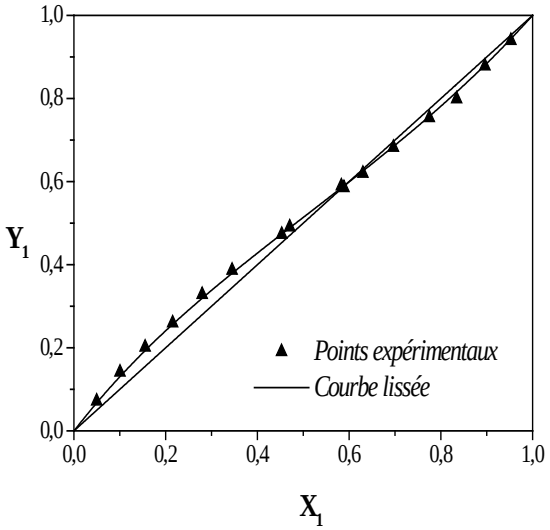


Figure 8.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

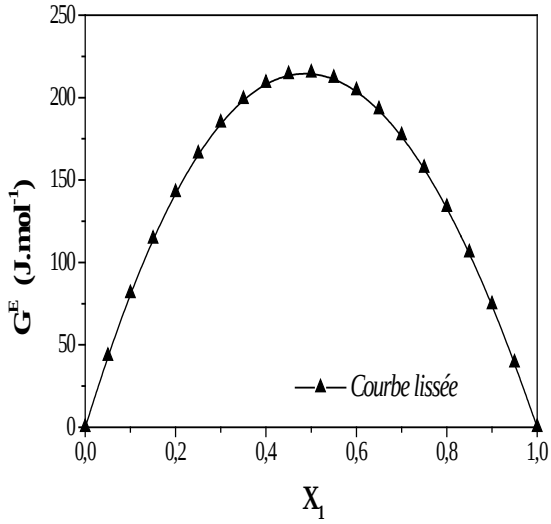


Figure 8.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

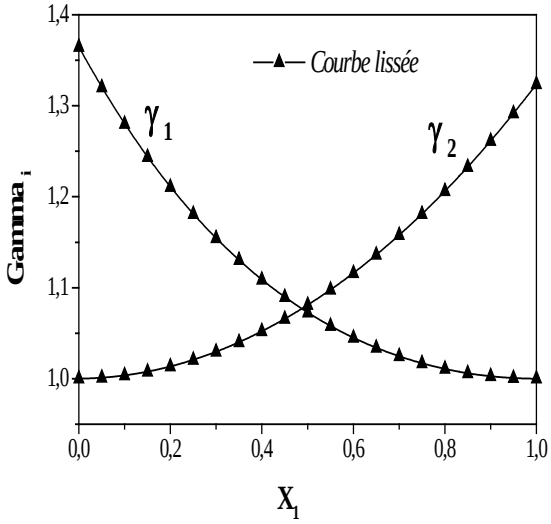


Figure 8.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 8 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=760 mmHg

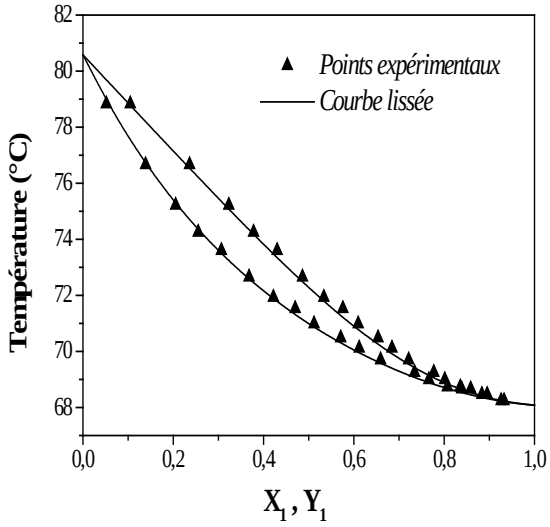


Figure 9.a : Température d'équilibre en fonction des composition X_1 et Y_1

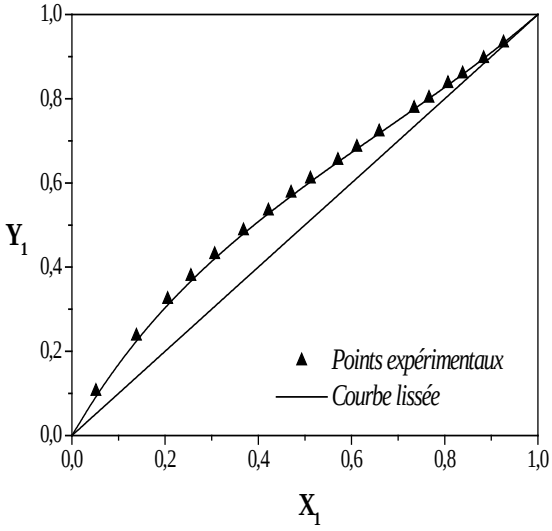


Figure 9.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

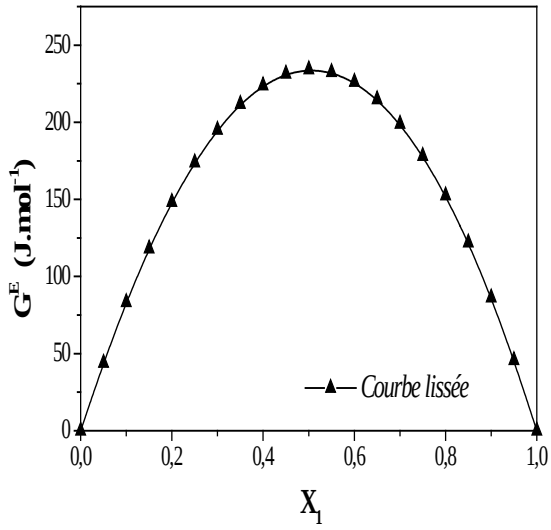


Figure 9.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

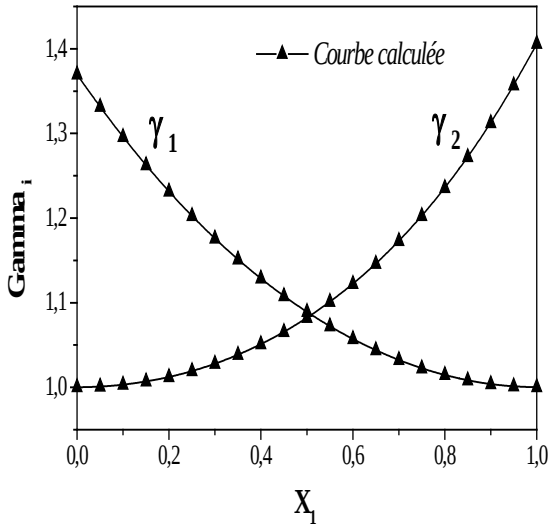


Figure 9.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 9 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=760 mmHg

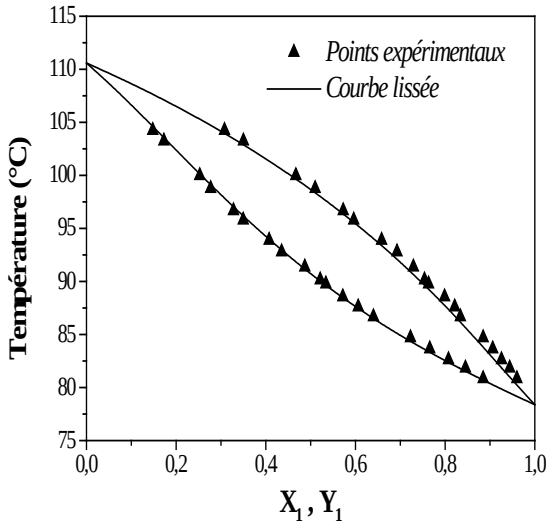


Figure 10.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

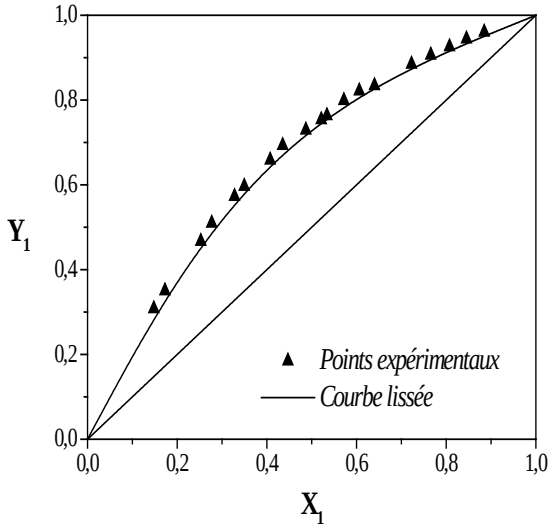


Figure 10.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

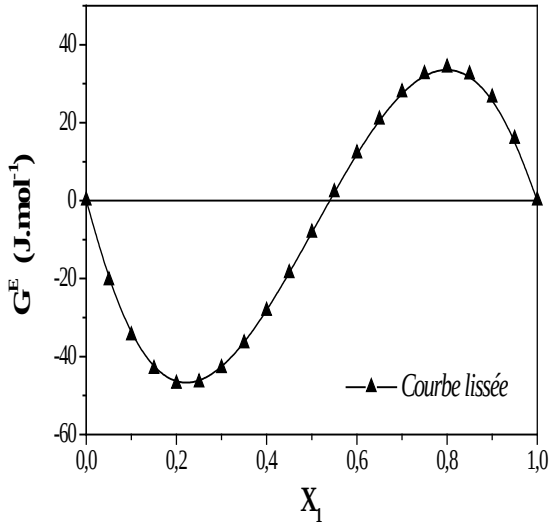


Figure 10.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

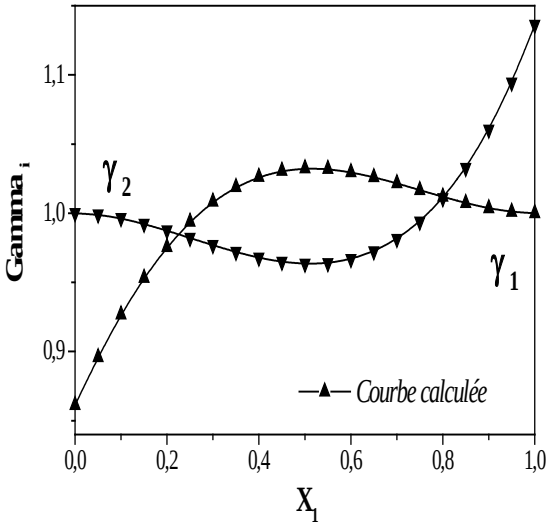


Figure 10.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 10 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=760 mmHg

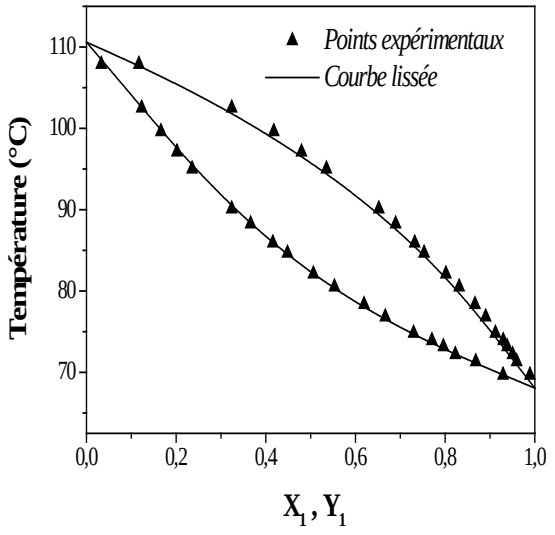


Figure 11.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

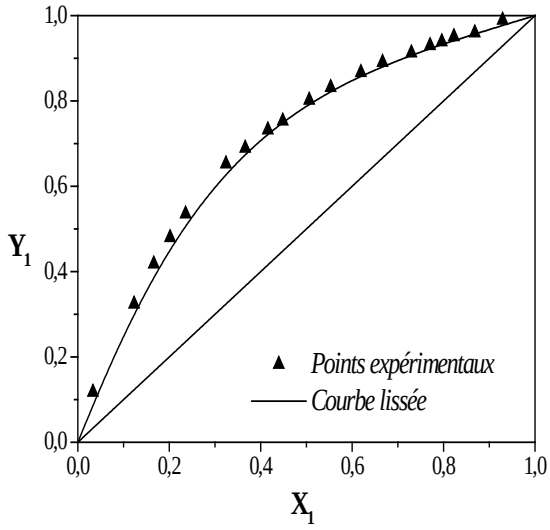


Figure 11.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

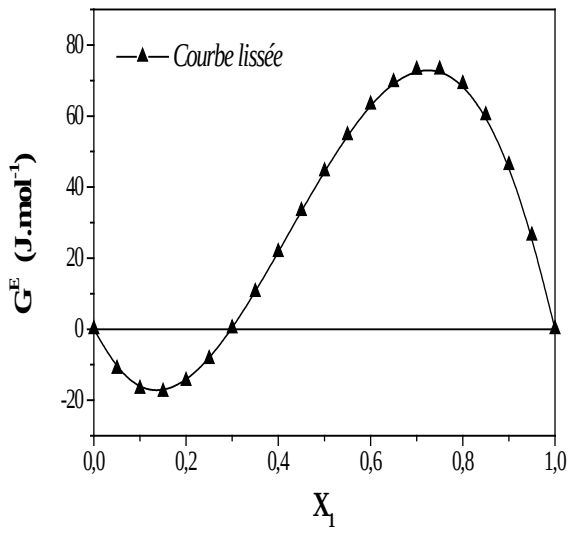


Figure 11.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

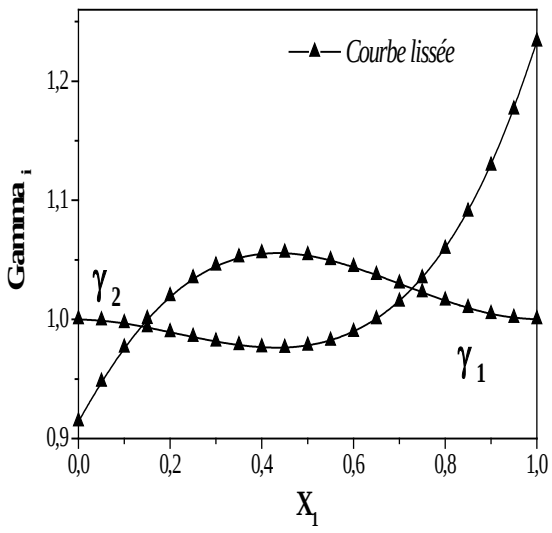


Figure 11.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure 11 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=760 mmHg

I.3. Conclusion :

1) Sur les systèmes tests :

Les résultats que nous avons obtenus pour les systèmes tests acétone + eau à 760 mmHg et 2-chlorobutane + Toluène à T= 333.15K sont en très bon accord avec ceux de la littérature. Notre appareillage fonctionne donc correctement.

2) Systèmes étudiés dans ce travail :

Les résultats obtenus pour ces systèmes nous permettent de faire les remarques suivantes:

- les mesures de pressions de vapeur effectuées sur les corps purs ont conduit à des résultats en bon accord avec ceux de la littérature.
- Tous les systèmes présentent des diagrammes de phases liquide - vapeur simples excepté le binaire 1-chlorobutane + cychlohexane pour lequel il y a un azéotrope .
- Les résultats obtenus pour les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur ont été corrélés par la méthode de la vraisemblance maximum . L'optimisation des paramètres A_l du polynôme de Redlich-Kister par cette méthode restitue les données expérimentales mieux que par la méthode des moindres carrés simples .Tous les systèmes ont été corrélés avec un polynôme de Redlich-Kister à deux paramètres ($N_p = 2$).
- La convergence est généralement très rapide et le nombre d'itérations ne dépasse pas 8.
- Les signes des différences entre les valeurs de variables mesurées et calculées s'alternent
- On constate un accord satisfaisant entre la courbe calculée et les points expérimentaux. En effet ,la déviation standard moyenne vaut 0.15% pour la pression ,0.05°C pour la température ,0.005 pour la composition de la phase liquide et allant jusqu'à 0.01 pour la composition de la phase vapeur. On remarque que ces déviations sont du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales sur les variables correspondantes.

- Les tests de cohérences thermodynamiques ont montré une bonne cohérence des résultats expérimentaux obtenus.

Ces résultats expérimentaux peuvent donc être utilisés pour tester les performances de la théorie (HSE – CST) faisant l'objet de notre travail.

II.1 Introduction :

Parmi les états de la matière, l'étude théorique de l'état liquide est de loin la plus difficile. En effet, au grand nombre de particules qui se répartissent sur un volume de manière aléatoire, s'ajoutent les forces de cohésion qui s'exercent entre ces particules et qui dépendent de leur nature, de la température et des distances intermoléculaires. Ces particules changent sans arrêt d'état . Une grandeur thermodynamique donnée est alors une moyenne statistique prise sur tous les états possibles du système. C'est pourquoi, on fait appel à une quantité fondamentale "la fonction de partition".

Les interactions entre les particules peuvent être modélisées à travers des potentiels intermoléculaires. Souvent les paramètres de ces potentiels sont évalués à travers des propriétés des particules considérées (coefficients du viriel, viscosités). Pour des molécules apolaires et de géométrie parfaitement sphérique un potentiel de type Lennard-Jones(12-6) est bien approprié. Pour décrire les interactions dans un système réel, on fait souvent appel à des méthodes communément appelées méthodes des perturbations [47,48,49]. Un potentiel d'interaction est par exemple écrit comme la contribution de deux termes : Un terme de référence et un terme de perturbation.

Dans ce travail nous appliquons la théorie HSE-CST développée par Mansoori et Lan [20] pour calculer et prédire les diagrammes de phases liquide - vapeur de systèmes binaires. Cette théorie est basée sur la méthode des perturbations ainsi que sur le principe des états correspondants.

Comme dans toute les méthodes basées sur le principe des états correspondants, le choix de la référence est déterminant. Dans notre cas, le choix d'une équation d'état du fluide de référence est primordiale et la qualité des résultats de la théorie en dépendent.

Lan et Mansoori ont pris comme référence les équations résultant de la description d'un fluide par le modèle d'une sphère rigide perturbée. Les potentiels intermoléculaires utilisés sont ceux de Kihara à trois paramètres et de Lennard-Jones(12-6) à deux paramètres.

II. 2. Notion d'ensemble :

II.2.1. Définition :

Le recours aux méthodes statistiques devient une nécessité lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés macroscopiques d'un système en terme de ses propriétés microscopiques. Le système réel est simulé par un système où le nombre de particules est suffisamment grand car les lois de la statistique s'appliquent aux grands nombres.

Le nombre de molécules élevé et le mouvement chaotique de ces molécules rendent le calcul des propriétés thermodynamiques de tel système impossible. Ce qui a mené à utiliser la méthode dite des ensembles qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques.

Gibbs a introduit la notion d'ensemble qui est une collection d'un grand nombre de systèmes identiques au système de volume V, de température T et de nombre de particules N fixes. L'ensemble est alors la collection de tous ces systèmes qui se trouvent dans les mêmes états N, V, T. Chacun de ces systèmes peut être considéré comme un élément de l'ensemble.

Dans l'approche de Gibbs, on suppose que le nombre des éléments de cette ensemble, l'énergie totale et le nombre totale de particules sont fixes. En conséquence, nous écrivons :

$$\sum_i \eta_i = \eta$$

$$\sum_i \eta_i E_i = E$$

$$\sum_i N_i = N \qquad (1)$$

On distingue plusieurs types d'ensembles.

II.2.2. Types d'ensembles :

Ensemble micro-canonique [N, E, V] :

Dans lequel chaque élément est isolé et par conséquent, le nombre de particules, l'énergie et le volume de chaque membre sont fixes. C'est le cas particulier d'un système de particule sans interaction.

Ensemble canonique [N, V, T] :

Le système étudié a un volume V, un nombre de particules N donné et une température T sont fixes.

Ensemble grand canonique [μ, T, V] :

Dans cet ensemble, on considère que le nombre de particules du système et l'énergie interne peuvent varier. Par contre le potentiel chimique μ , la température et le volume total sont constants.

II-3. Fonction de partition et grandeurs thermodynamiques :

En général, les différents types d'ensembles conduisent à des résultats équivalents. Cependant le grand ensemble canonique est le plus fréquemment utilisé à cause de son caractère plus général. Plus l'ensemble considéré est plus général, plus les développements mathématiques deviennent difficiles voire insolubles. Dans ce qui suit, c'est l'ensemble canonique qui va être considéré.

En considérant l'ensemble canonique, on définit le nombre total *W* de façons suivant lesquelles une distribution particulière d'énergie peut être réalisée :

$$W = \frac{\eta!}{\pi_i(\eta_i!)} \qquad (2)$$

En prenant des logarithmes et compte tenu la formule de Sterling, [50] on obtient une fonction plus maniable:

$$Log[W(\eta_i)] = \eta Ln\eta - \sum_i \eta_i Ln\eta_i \qquad (3)$$

La distribution la plus probable correspond à :

$$dLnW(\eta_i) = \left(\frac{\partial Ln[W(\eta_i)]}{\partial \eta_i}\right) d\eta_i = 0 \qquad (4)$$

Mais les seules distributions acceptables doivent satisfaire les contraintes :

1) $\eta = \sum_i \eta_i = cons\tan te \Rightarrow \sum_i d\eta_i = 0$

2) $E = \sum_i \eta_i E_i = cons\tan te \Rightarrow \sum_i E_i d\eta_i = 0$

(5)

L'existence d'une contrainte se traduit par l'introduction de deux constantes α et β appelées les multiplicateurs de Lagrange [51] . Cela conduit à la relation :

$$\frac{\partial LnW(\eta_i)}{\partial \eta_i} + \alpha - \beta E_i = O \qquad \text{pour i quelconque}$$

(6)

D'après (3) on a : $\frac{\partial LnW(\eta_i)}{\partial \eta_i} = -Ln\eta_i$

L'équation (6) s'écrit alors :

$$Ln\eta_i = \alpha + \beta E_i = 0 \qquad \text{ou} \qquad \eta_i = exp(\alpha - \beta E_i)$$

$$\eta = \sum_i \eta_i = exp(\alpha) \sum_i exp(-\beta E_i) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{KT}$$

La probabilité pour que la particule se trouve entre le volume V et $V + dV$ est alors [50]:

$$P_N(\Gamma) = \frac{exp(-E_i / kT) d\Gamma}{\int .....\int exp(-E_i / kT) d\Gamma} \tag{7}$$

Nous introduisons ainsi une quantité *Z* appelée intégrale configurationelle **.**

$$Z = \int .....\int exp(-E_i / kT) d\Gamma \tag{8}$$

La fonction de partition dans l'ensemble canonique du système est alors définie comme :

$$Q(N,T,V) = \frac{\Lambda^{-3N} Z}{N!} \tag{9}$$

avec : $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$

La fonction de partition définie par l'équation (9) joue un rôle très important en physique statistique. La détermination de cette dernière nécessite l'évaluation de l'intégrale configurationelle . Les propriétés thermodynamiques d'un système dépendent de la fonction de partition.

Parmi les propriétés thermodynamiques du système, on cite :

♣ L'énergie interne : $U = kT^2 \left(\frac{\partial LnQ}{\partial T} \right)_{N,V}$

♣ L'énergie libre de Helmotz : $F = -kTLnQ$

♣ L'entropie : $S = k\left[LnQ + T\left(\frac{\partial LnQ}{\partial T} \right)_{N,V} \right]$

♣ La pression : $P = kT\left(\frac{\partial LnQ}{\partial V} \right)_{N,T}$

♣ Le potentiel chimique : $\mu = -kT\left(\frac{\partial LnQ}{\partial N} \right)_{V,T}$

II.4. Potentiel intermoléculaire

Les interactions entre les particules peuvent être modélisées à travers des potentiels empiriques. De nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts sur la détermination d'expressions analytiques de potentiels intermoléculaires à partir des données expérimentales ou des calculs de mécanique quantique (parfois les deux).

L'étude quantitative des potentiels intermoléculaires a été abordée par Mie en 1906 puis par Grunsein en 1912 suivis de Born en 1924. En 1960 Lennard Jones établit un potentiel important lors de ces études sur le gaz (englobant les solides et les liquides) [52].

L'énergie potentielle U d'un système à N particules en interaction est une somme de potentiel à 1, 2, 3, …N corps. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$U(1,2,...N) = \sum_i u_1(i) + \sum_{i,j>i} u_2(i,j) + \sum_{i<j<k} u_3(i,j,k) + ... + \sum u_N(1,...N)$$

Le potentiel à deux et trois corps sont les plus importants. Les termes d'ordre supérieur sont supposés négligeables [53] par rapport à U_1 et U_2. Bien que les modèles empiriques soient très utilisés dans l'étude des systèmes physiques, les modèles quantiques restent toujours les plus précis.

Parmi les potentiels à deux corps (Figure 1), on peut citer :

Potentiel puissance inverse :

On représente souvent l'énergie de répulsion par une fonction de forme exponentielle .C'est ainsi que le premier potentiel ayant obtenu un intérêt théorique par sa grande simplicité est le potentiel nommé potentiel de sphère molle de forme générale :

$$u(r) = \varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \qquad (10)$$

ou ε, σ et r sont respectivement le paramètre énergétique , le paramètre de longueur et la distance intermoléculaire.

Potentiel de sphère dure :

Ce potentiel simplifié est dérivé du potentiel puissance inverse en lui appliquant des conditions aux limites . Son expression est :

$$u(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ +\infty & r < \sigma \end{cases} \qquad (11)$$

Potentiel de puits carré :

Une nouvelle forme de potentiel analogue au potentiel de sphère dure est donnée avec un minimum de potentiel $\varepsilon_\circ$ pour une valeur moyenne de r. Son expression est :

$$u(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \tau \\ \varepsilon_\circ & \sigma \leq r < \tau \\ +\infty & r < \sigma \end{cases} \qquad (12)$$

Potentiel exp-6 :

Ce potentiel est une amélioration apportée à la partie répulsive exponentielle dûe à Williams, appelé aussi potentiel de Buckingham modifié de formule générale [54] :

$$u(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{S_\circ}} \left\{ \frac{6}{S_\circ} \exp\left[S_\circ \left(1 - \frac{r}{r_\circ} \right) \right] - \left(\frac{r_\circ}{r} \right)^6 \right\} \quad (13)$$

ou $S_\circ$ et $r_\circ$ sont respectivement une constante et la distance inter atomique à l'équilibre.

Ce potentiel a été peu utilisé et sa fonction n'est pas suffisamment flexible pour décrire convenablement les interactions réelles.

Potentiel de Kihara :

Le potentiel de Kihara (1953) a la forme suivante [54,55] :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - \gamma}{r - \gamma} \right)^{-12} - \left(\frac{\sigma - \gamma}{r - \gamma} \right)^{-6} \right] \quad (14)$$

Ce modèle tient compte non seulement des interactions entre l'atome i et ses proches voisins j, introduisant le diamètre de collision inter atomique, mais il introduit un troisième paramètre γ dû à l'anisotropie stérique sur l'organisation de la structure de la molécule.

Potentiel de Lennard-Jones [LJ] :

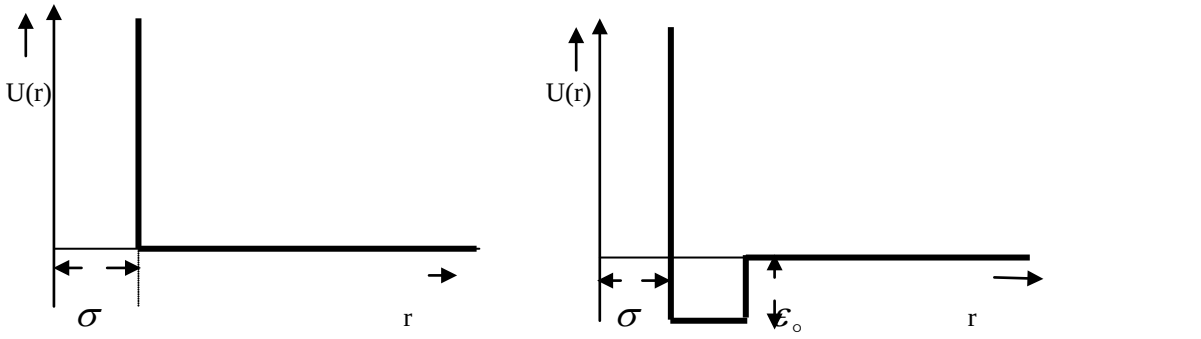
Le potentiel de LJ [54,56] reste le plus simple et le plus idéal qualitativement. Ce modèle à deux corps reflète en générale les caractéristiques des interactions réelles (répulsion à courtes distances et attraction à longues distances). Ce potentiel doit sa popularité à la simplicité de sa formulation mathématique :

$$u(r) = 4\varepsilon_\circ \left[\left(\frac{\sigma_\circ}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_\circ}{r} \right)^6 \right] \quad (15)$$

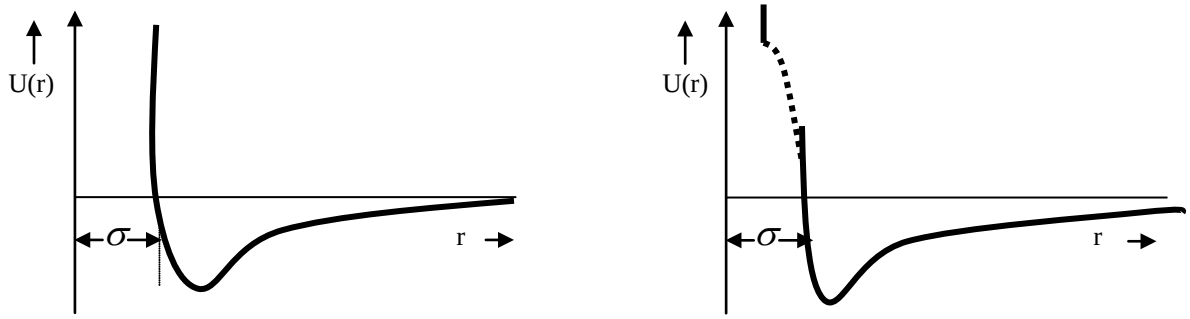
Potentiel d'interaction à trois corps :

L'utilisation de potentiels améliorés doit être complétée par des corrections prenant en compte les interactions à plusieurs corps [57]. On cite le potentiel le plus simple d'**Axilrod** et **Teller** défini par l'expression suivante [58] :

$$u_{ijk}(r,\theta) = \nu\sigma^{-9}\left[1+3\cos\theta_i\,\cos\theta_j\,\cos\theta_k\right]/\, r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ki}^3 \qquad (16)$$



(a) : potentiel de sphères dure (b) : potentiel de puits carré



(c) : potentiel de Lennard-Jones (d) : potentiel exp-6

Figure 1 : Potentiels d'interaction

II.5. Principe de la méthode des perturbations :

La recherche de l'état d'équilibre d'un système à température et à volume constants nécessite la connaissance de la fonction énergie d'Helmotz et donc de la fonction de partition. Le problème est donc d'évaluer l'intégrale configurationnelle Z définit dans la relation (8).

La théorie des perturbations séparent le potentiel intermoléculaire en deux termes : un potentiel de référence $u^{ref}(r)$ et un potentiel de perturbation $u^{P}(r)$ avec :

$$u(r) = u^{ref}(r) + u^{P}(r) \qquad (17)$$

En introduisant un paramètre λ, on réécrit (17) comme :

$$u(r,\lambda) = u^{ref}(r) + \lambda.u^{P}(r) \qquad (18)$$

Ainsi, pour λ = 0, on retrouve le potentiel du système de référence.

Le choix de la fonction $u^{ref}(r)$ doit être fait de manière à pouvoir calculer facilement les propriétés du système de référence par les méthodes habituelles de la mécanique statistique. Les propriétés du système perturbé s'expriment en fonction de $u^{P}(r)$ et du système de référence.

En faisant un développement limité en série de Taylor au voisinage de λ = 0, la fonction de l'énergie d'Helmotz est donc :

$$A = A^{ref} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} A_n \qquad (19)$$

où A^{ref} représente l'énergie libre du système de référence hypothétique et A_n est définit par l'expression :

$$A_n = \left(\frac{\partial^n A}{\partial \lambda^n} \right)_{\lambda=0} \qquad (20)$$

Utilisant les équations (18), (19) et (20), l'expression de l'énergie libre d'Helmoltz A_1 peut s'exprimer en fonction du potentiel de perturbation par la relation [59,60]:

$$A_1 = \frac{N\ell}{2} \int g^{ref}(r) U^P(r) dr$$

où $g^{ref}(r)$ est la fonction de distribution radiale du système de référence.

Le calcul de l'énergie libre d'Helmoltz dans la théorie de perturbation, revient à prendre pour $g^{ref}(r)$ et $u^{ref}(r)$ sont respectivement la fonction de distribution radiale et le potentiel d'un système de sphère dure [59,60] de diamètre d. Avec ce choix, Barker et Henderson ont développé l'expression (19) et ont aboutit à l'expression générale [61] :

$$\frac{A}{NKT} = \frac{A_\circ}{NKT} + \frac{2\pi\rho}{KT} \int_\sigma^\infty g_\circ(d,r) u(r) r^2 dr - \frac{\pi\rho}{KT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T^0 \int_\sigma^\infty g_\circ(d,r) u^2(r) r^2 dr \qquad (21)$$

où A_0, $g_0(d,r)$ et $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T^0$ sont les propriétés du système de référence de sphère dure de diamètre d avec :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right] dr$$

Mansoori et Lan [62]ont reformulé l'équation d'état de perturbation précitée par une forme analytique plus simple :

$$\frac{A}{NkT}=\frac{A_{\circ}}{NkT}+\frac{6\eta}{T^{*}}\left\{2\left[J_1(\eta,c)-J_2(\eta,c)\right]-kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T^0\frac{1}{T^{*}}\left[J_3(\eta,c)-J_4(\eta,c)\right]\right\} \tag{22}$$

où $T^{*}=\frac{kT}{\varepsilon}$, $\eta=\frac{\pi}{6}\rho d^3$ et $c=\frac{d}{\sigma}$

Les fonctions J_i apparaissant dans l'équation précédente sont définies par les relations suivantes :

$$J_1(\eta,c)=\int_0^{\infty}G(\eta,s)U_1(c,s)ds$$
$$J_2(\eta,c)=\int_1^{1/c}g_{\circ}^{1}(\eta,y)U^{*}(c,y)y^2dy$$
$$J_3(\eta,c)=\int_0^{\infty}G(\eta,s)U_2(c,s)ds$$
$$J_4(\eta,c)=\int_1^{1/c}g_{\circ}^{1}(\eta,y)U^{*2}(c,y)y^2dy \tag{23}$$

$G(\eta,s)$ et $g_{\circ}^{(1)}(\eta,y)$ sont les résultats de la théorie d'approximation de Percus-Yevick dérivés par Wertheim. $U^{*}(c,s)$ est le potentiel réduit, $U_1(c,s)$ et $U_2(c,s)$ sont respectivement les transformés inverses de Laplace de $yu^{*}(c,y)$ et $yu^{*2}(c,y)$.

Pour un type de potentiel de Lennard-Jones , $U^{*}(c,s)$, $U_1(c,s)$ et $U_2(c,s)$ sont définies comme suit :

$$u^*(c,y)=4\left[\frac{1}{(cy)^{12}}-\frac{1}{(cy)^6}\right]$$

$$U_1(c,s)=\frac{4}{c^6}s^4\left[\frac{1}{10!}\left(\frac{s}{c}\right)^6-\frac{1}{4!}\right]$$

$$U_2(c,s)=\frac{16}{c^{12}}s^{10}\left[\frac{1}{22!}\left(\frac{s}{c}\right)^{12}-\frac{2}{16!}\left(\frac{s}{c}\right)^6+\frac{1}{10!}\right]$$

$A_\circ$ et $kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T^0$ sont dérivées de l'équation d'état de la sphère dure de Carnahan – Starling . Leurs expressions sont [63,64]:

$$\frac{A_\circ - A^{id}}{NkT}=\frac{(4-3\eta)\eta}{(1-\eta)^2},\ kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T^0=\frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2-\eta^3(4-\eta)} \qquad (24)$$

L'équation d'état de sphère dure de Carnahan et Starling décrit bien les propriétés thermodynamiques des fluides purs. Cependant, l'équation de perturbation d'état (22) ne peut décrire de manière exacte ces propriété .Verlet et Weis ont proposé une correction à la fonction de distribution radiale de sphères dures [65]:

$$g_\circ(\eta,y)=g_\circ^{\overline{py}}(\theta,y)+\delta g_\circ(\theta,y) \qquad (25)$$

où :

$$\delta g_\circ(\theta,y)=\left(\frac{B}{y}\right)e^{-\mu(y-1)}\cos[\mu(y-1)],$$

$$B=\frac{3}{4}\frac{\theta^2\left(1-0.7170-0.114\theta^2\right)}{(1-\theta)^4},$$

et

$$\theta=\eta\left(1-\frac{\eta}{16}\right)$$

$g_{\circ}^{p\bar{y}}$ représente la fonction de distribution radiale dérivé de l'approximation de Percus – Yevick quand η est remplacé par θ.

En conséquence, l'équation de perturbation est développée comme suit [20,66]:

$$\frac{A-A^{id}}{NkT}=\frac{(4-3\eta)\eta}{(1-\eta)^2}+\frac{6\eta}{T^*}\{2[J_1(\theta,c)-J_2(\theta,c)+J_5(\theta,c)] - kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T^{\circ}\frac{1}{T^*}[J_3(\theta,c)-J_4(\theta,c)+J_6(\theta,c)]\}$$

(26)

Dans l'équation ci-dessus les expressions de J_1, J_2, J_3 et J_4 sont les mêmes que celles définies précédemment sauf qu'il faut remplacer η par θ. Les expressions de J_5 et J_6 sont :

$$J_5(\theta,c)=\int_{1/c}^{\infty}\delta g_{\circ}(\theta,y)u^*(c,y)y^2dy$$
$$J_6(\theta,c)=\int_{1/c}^{\infty}\delta g_{\circ}(\theta,y)u^{*2}(c,y)y^2dy$$

(27)

L'équation (26) comporte l'équation d'état de perturbation améliorée des fluides purs avec un potentiel intermoléculaire à deux corps.

De nouvelles investigations ont montré que pour la prévision des propriétés thermodynamiques des fluides on devrait considérer en plus des interaction à deux corps , les interactions à trois corps. Ainsi, Barker a proposé la forme analytique suivante pour l'énergie libre d'Helmoltz dû à l'interaction à trois corps. Ces résultats ont été obtenus par un calcul de simulation sur ordinateur .

$$\frac{A_{3b}}{NkT}=\frac{v\eta^2}{kTd^9}\frac{9.87748+11.76739\eta-4.20027\eta^2}{1-1.12789\eta+0.73166\eta^2} \qquad (28)$$

avec

$$\nu = \frac{9}{16} I\alpha^3$$

où I et α représente respectivement l'énergie d'ionisation et la polarisabilité de la molécule .

II.6. Théorie HSE-CST :

II.6.1 Introduction :

Le comportement des systèmes réels est souvent trop compliqué pour être fidèlement retracé par des équations assez simples. La théorie HSE-CST développée par Mansoori et Lan a été appliquée pour l'étude des diagrammes de phases liquide-vapeur de systèmes à multicomposants.

D'une manière général , la fonction thermodynamique d'un fluide pur non polaire est donnée par la relation :

$$X_P = X_P^{id} + f_1\left(T^*, \rho^*\right) \qquad (29)$$

où X est la fonction thermodynamique réduite. T^* et ρ^* sont respectivement la température et la densité réduites .

L'équation (29) s'applique à toutes les grandeurs thermodynamiques comme le facteur de compressibilité, l'énergie interne ou l'énergie libre.

Dans l'approche statistique , la détermination de l'équation d'état (liée au potentiel intermoléculaire) pour les fluides purs et les mélanges de sphères dures [54] est possible.

En conséquence, l'équation (29) peut se mettre sous la forme :

$$X_P = X_P^{hs} + f_2\left(T^*, \rho^*\right) \qquad (30)$$

où X_P^{hs} représente la fonction thermodynamique de la sphère dure .

Afin d'étendre l'application de l'équation précitée aux mélanges , on remplace X_P^{hs} par X_m^{hs} , X_P par X_m et les paramètre $\varepsilon \; et \; \sigma$ par $\overline{\varepsilon} \; et \; \overline{\sigma}$ du mélange . Les paramètres $\overline{\varepsilon} \; et \; \overline{\sigma}$ sont définis tels que :

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}\left(\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}, X_i, Y_j, \rho, T\right)$$
$$\overline{\sigma} = \overline{\sigma}\left(\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}, X_i, Y_j, \rho, T\right)$$

II.6.2. Equation d'état de mélange :

L'énergie libre d'Helmoltz d'un fluide pur non polaire est calculée en admettant que l'énergie potentielle totale d'un système à N particules en interaction est la somme des énergies d'interactions des pairs et des triplets.

$$U = \sum_{j>i=1}^{N} u\left(r_{ij}\right) + \sum_{k>j>i=1}^{N} w\left(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}\right) \qquad (31)$$

où $u\left(r_{ij}\right)$ est la fonction du potentiel à deux corps représenté par le potentiel de Lennard-Jones (12-6) (eq 15) et $w\left(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}\right)$ (eq 16) est la fonction du potentiel à trois corps représenté par le potentiel d'Axilrod-Teller. L'expression de l'énergie libre d'Helmoltz est alors donnée par la relation suivante [20,66]:

$$\frac{A_P^{pert}}{NkT} = \frac{A_P^{hs}(\eta)}{Nkt} + \frac{6\eta}{T^*} 2\left[J_1\left(\theta,\gamma^*,c\right) - J_2\left(\theta,\gamma^*,c\right) + J_5\left(\theta,\gamma^*,c\right)\right]$$
$$- kT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T^0 \frac{1}{T^*}\left[J_3\left(\theta,\gamma^*,c\right) - J_4\left(\theta,\gamma^*,c\right) + J_6\left(\theta,\gamma^*,c\right)\right]$$
$$+ \frac{A_{3b}\left(\nu/\left(T^* d^6\right),\eta\right)}{NkT}.$$

L'énergie libre d'Helmoltz pour le mélange conformément à la théorie (HSE-CST) est donnée par la relation :

$$A_m = A_m^{hs}(\rho,\sigma_{ii},X_i;i=1,.....m) + A_P^{pert}\left(\overline{T}^*,\overline{\eta}^*,\overline{\gamma},\overline{\nu},\overline{c}\right) - A_P^{hs}\left(\overline{\eta}_\circ\right)$$

A_P^{pert} est appelé énergie libre d'Helmoltz du fluide pur non polaire calculée par la théorie des perturbations. Les variables de l'équation ci dessus sont exprimées par les relations suivantes :

$$\overline{T}^* = \frac{kT}{\overline{\varepsilon}};\ \overline{\eta}^* = \frac{\pi}{6}\rho\overline{d}^3;\ \overline{c} = \frac{\overline{d}}{\overline{\sigma}} \quad \text{avec} \quad \overline{d} = \int_0^{\overline{\sigma}}\left[1 - \exp\left\{-\frac{u\left(\overline{X}\right)}{kT}\right\}\right]d\overline{X},\ \overline{X} = \frac{r}{\overline{\sigma}}$$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$z_m = \rho\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\left(\frac{A_m}{NkT}\right)\right]_{T,X_j} \qquad (32)$$

En ce qui concerne les mélanges , le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés d'un mélange , elle fait appelle à des grandeurs d'excès.
On définit alors :

- le volume d'excès :

$$V^E = V_m - \sum_{i=1}^{m} v_{P_i} X_i \qquad (33)$$

où V_m et v_{P_i} représentent respectivement le volume molaire total de la solution et le volume molaire du corps pur i.

- L'énergie libre d'Helmoltz d'excès :

$$A^E = \left[A_m - A_m^{id}\right] - \sum_{i=1}^{m} X_i \left(A_{P_i} - A_{P_i}^{id}\right) - NkT\left(V_m \prod_{i=1}^{m} v_{P_i}^{X_i}\right) \qquad (34)$$

où A_m^{id} , $A_{P_i}^{id}$ représentent l'énergie libre d'Helmotz de mélange et du corps pur i.

L'énergie libre d'excès est donnée par la relation :

$$G^E = A^E + PV^E \qquad (35)$$

La fugacité du constituant i dans un mélange binaire peut est donnée par la relation :

$$ln\left(\frac{f_i}{X_i P}\right) = Z_m - 1 - ln\, Z_m + \frac{A_m - A_m^{id}}{NkT} - X_j \frac{\partial}{\partial X_j}\left(\frac{A_m - A_m^{id}}{NkT}\right)_{T,P} ;\ (i \neq j) = (1,2) \qquad (36)$$

Chapitre III

Application de la théorie HSE - CST aux diagrammes d'équilibres liquide - vapeur

III.1. Introduction :

Dans la théorie (HSE-CST), l'utilisation d'un potentiel intermoléculaire simple tel que Lennard – Jones (12-6) ne prévoit pas l'existence de deux phases dans la majorité des cas de mélanges liquide – vapeur étudiés par ses auteurs [20,23].

Des modifications [22] ont montré que la théorie non seulement prévoyait deux phases avec Lennard – Jones (12-6), mais donnait des résultats comparables à d'autres méthodes telles que DISQUAC et proches des valeurs expérimentales.

Les modifications ont montré aussi que les paramètres $\varepsilon_{\circ i}/k$ dans le potentiel de Lennard – Jones (12-6) dépendent de la température.

Dans ce travail, nous avons étudié cette dépendance en englobant les températures d'ébullition des corps purs. La théorie (HSE-CST) a été testée en exprimant les $\varepsilon_{\circ i}/k$ par des polynômes où la variable est la température.

III.2. Modifications apportées à la théorie (HSE-CST) :

Choix du potentiel d'interaction :

Le potentiel de Lennard-Jones (12-6) pour les molécules sphériques non polaires est donnée par la relation :

$$u(r) = 4\varepsilon_{\circ i}\left[\left(\frac{\sigma_{\circ i}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\circ i}}{r}\right)^{6}\right] \qquad (1)$$

Pour les molécules polaires , la partie électrostatique est prise en compte [54]. On obtient alors l'expression du potentiel :

$$u(r) = 4\varepsilon_{\circ i}\left[\left(\frac{\sigma_{\circ i}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\circ i}}{r}\right)^{6}\right] - \frac{1}{r^6}\left[\frac{\mu_a^2\mu_b^2}{3kT} + \mu_a^2\alpha_b + \mu_b^2\alpha_a\right] \qquad (2)$$

L'expression (2) peut se mettre sous une forme de type Lennard - Jones (12-6)

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (3)$$

où ε et σ sont reliés à $\varepsilon_{\circ i}$ et $\sigma_{\circ \mathrm{i}}$ par :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\circ i} F^2$$
$$\sigma^6 = \sigma_{\circ i}^6 / F \qquad (4)$$

et :

$$F = 1 + \left[\frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{12kT\varepsilon_0 \sigma_0^6} + \frac{\mu_a^2 \alpha_b + \mu_b^2 \alpha_a}{4\varepsilon_0 \sigma_0^6} \right] \qquad (5)$$

où μ_a *et* μ_b représentent les moments dipolaires des molécules a et b en Debye, α_a *et* α_b sont les polarisabilités en $\overset{\circ}{A}^3$, $\sigma_{\circ i}(\overset{\circ}{A})$ et $\varepsilon_{\circ i}/k(K)$ sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones(12-6).

Evaluation des paramètres de Lennard-Jones(12-6) des corps purs :

Les paramètres $\sigma_{\circ i}$ des corps purs considérés sont estimés par la méthode de contribution de groupes développée par Bondi [67], à partir des rayons de Van Der Waals et des distances interatomiques . Le volume de référence est celui du méthane.

Le paramètre $\sigma_{\circ i}$ qui représente le diamètre de la sphère dure peut alors se calculer par la relation :

$$\sigma_{\circ i} = 2R_i = 2R_{CH_4} r_i^{1/3} \qquad (6)$$

Les paramètres $\varepsilon_{\circ i}/k$ ont été systématiquement ajustés sur les tensions de vapeur des corps purs pour chaque constituant. La dépendance des paramètres $\varepsilon_{\circ i}/k$ avec la température est représentée par un polynôme de type :

$$\varepsilon_{\circ i}/k = \sum_{l=0}^{N_P} A_l (T - T_\circ)^l \qquad (7)$$

où la température $T_\circ$ est prise égale à 298.15K.

Sur la figure 1 sont représentées les variations des paramètres $\varepsilon_{\circ i}/k$ en fonction de la température de chaque constituant pour tous les systèmes binaires envisagés .

Les paramètre de l'équation (7) sont regroupées dans le tableau I1 donnée en annexe I pour chaque corps purs.

Evaluation des paramètres de Lennard - Jones pour les mélanges :

Dans le cas des mélanges , il est nécessaire d'évaluer les paramètres mixtes σ_{ij} et ε_{ij}/k . A cet effet ,plusieurs règles de mélanges ont été proposées [68,69,870].Les règles de mélanges que nous avons utilisées pour les deux paramètres du potentiel de Lennard – Jones (12-6) sont données par les relations suivantes [22] :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{\circ i}\sigma_{\circ j}} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_{ij} = \frac{2\varepsilon_{\circ i}\varepsilon_{\circ j}\sigma_{ij}^3}{\varepsilon_{\circ i}\sigma_{\circ i}^3 + \varepsilon_{\circ j}\sigma_{\circ j}^3} \tag{8}$$

III.3. Calcul des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur :

Les conditions d'équilibre entre deux phases liquide et vapeur s'écrivent :

$$f_i^L = f_i^V \tag{9}$$

où f_i^L et f_i^V désignent respectivement la fugacité du constituant i dans la phase liquide et vapeur .

Si on se pose comme problème de calculer le diagramme d'équilibre liquide – vapeur d'un système binaire (1+2) on a alors à résoudre le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} f_1^L(T,P,X_1,X_2) = f_1^V(T,P,Y_1,Y_2) \\ f_2^L(T,P,X_1,X_2) = f_2^V(T,P,Y_1,Y_2) \end{cases} \tag{10}$$

Le calcul d'un diagramme de phase revient à résoudre les conditions d'équilibre (ie : système d'équation (10)) . Les variables à connaître pour un système binaire en équilibre sont la température T , la pression P et les compositions des constituants dans les deux phase liquide et vapeur X_1, X_2, Y_1 et Y_2 .

Comme on a $X_1 + X_2 = 1$ *et* $Y_1 + Y_2 = 1$ et par ailleurs on opère à pression constante, les variables à connaître ne sont alors plus que T, X_1 et Y_1 . A pression constante

et à une fraction molaire X_1 donnée du liquide, Y_1 et T seront calculées en résolvant le système d'équations (10) (i.e :conditions d'équilibre).

Notons que pour K_{ij} =0, les données nécessaires pour appliquer la théories sont seulement les caractéristiques des corps purs utilisées (polarisabilité, moment dipolaire, potentiel d'ionisation et paramètres du potentiel de Lennard-Jones(12-6)).

Dans l'ensemble, la théorie HSE-CST représente correctement les diagrammes d'équilibres liquide – vapeur pour les systèmes étudiés. Cependant ce n'est pas le cas pour le système 1-Chlorobutane(1) + cyclohexane(2) qui présente un comportement azéotropique. Afin de permettre une meilleure représentation , on a ajusté les paramètres ε_{ij}/k sur les résultats expérimentaux. Cet ajustement revient à évaluer les paramètres K_{ij} quand ε_{ij}/k est écrit sous la forme :

$$\varepsilon_{ij} = \left(1 + K_{ij}\right) \frac{2\varepsilon_{\circ i}\varepsilon_{\circ j}\sigma_{ij}^3}{\varepsilon_{\circ i}\sigma_{\circ i}^3 + \varepsilon_{\circ j}\sigma_{\circ j}^3} \qquad (11)$$

Une corrélation du paramètre K_{ij} binaire en fonction de la température est proposée et représentée par une équation de type :

$$K_{ij} = \sum_0^{N_P} A_l \left(T - T_\circ\right)^l \qquad (12)$$

où la température T_o est prise égale à 298.15K.

Nous avons donc pu ainsi déterminer, un paramètre d'interaction K_{ij} par système binaire. Sur les figures 2, on a représenté la variation de K_{ij} en fonction de la température.

Nous avons regroupé dans le tableau I2 les coefficients du paramètre d'interaction K_{ij} donnée en annexe I pour chaque système binaire.

Les calculs des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur des 18 systèmes ont été refaits en tenant compte de l'équation (11).

Dans les tableaux 1 et 2 sont regroupées les résultats du calcul théorique des systèmes binaires pour $K_{ij} = 0$ et $K_{ij} \neq 0$.

Sur les figures 3 et 8 sont représentés les résultats expérimentaux et théoriques des systèmes binaires .

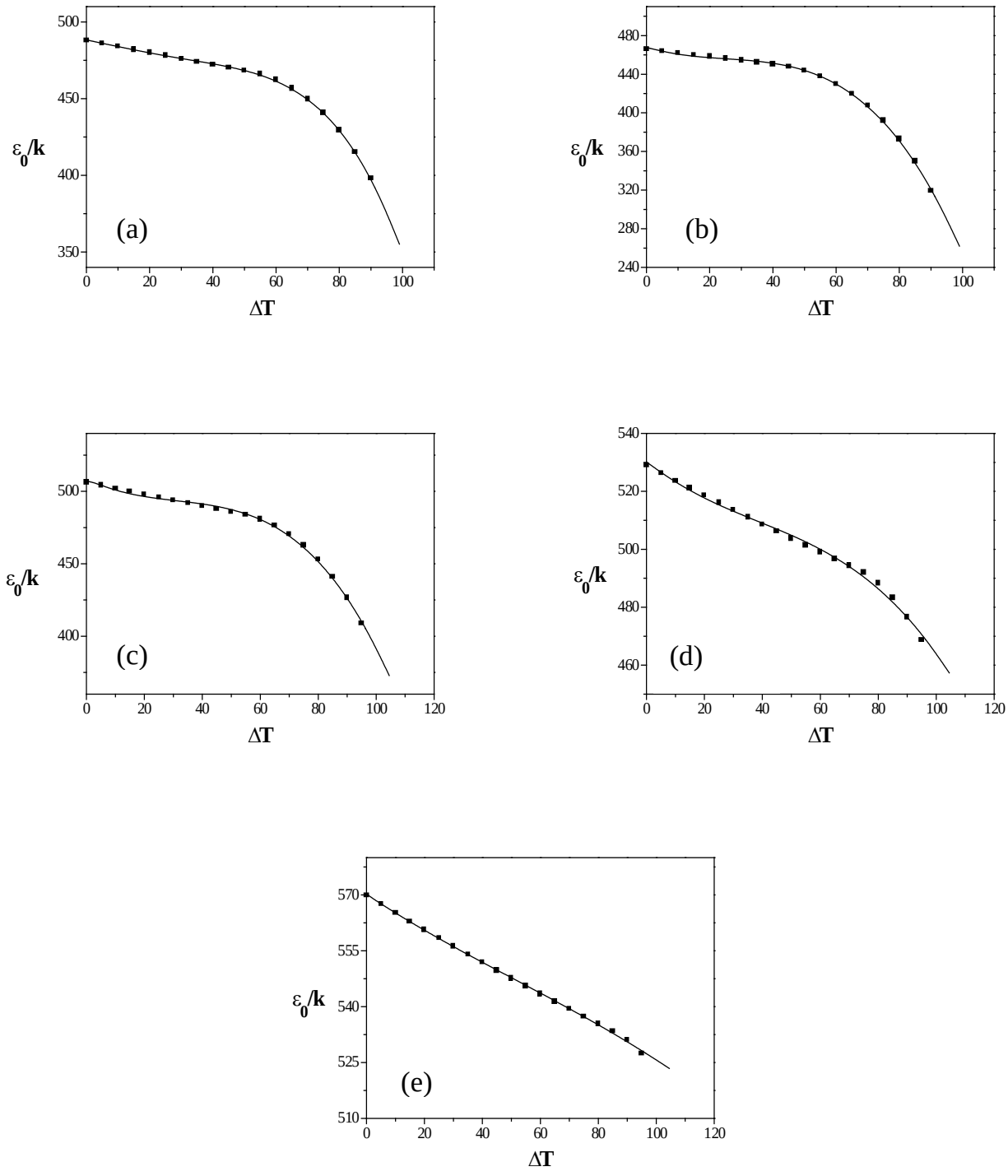
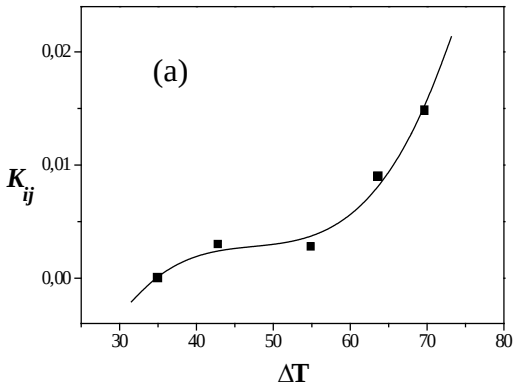
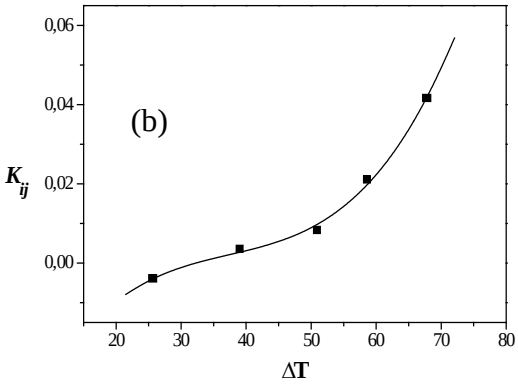


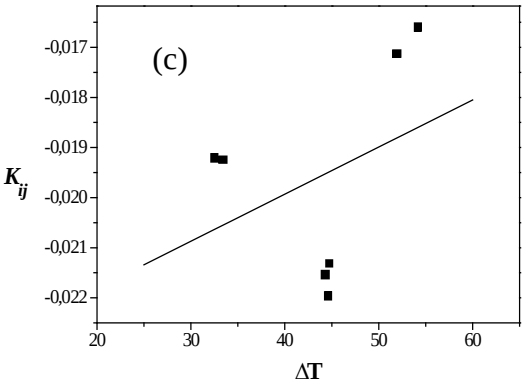
Figure 1 : Variation de $\varepsilon_{\circ} / k$ en fonction de la température
(a) :1-Chlorobutane, (b) :2-Chlorobutane
(c): Cyclohexane, (d) : Heptane, (e) : Toluène



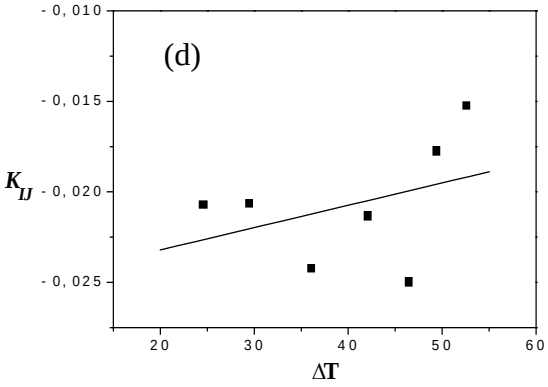
1-Chlorobutane(1) + Heptane(2)



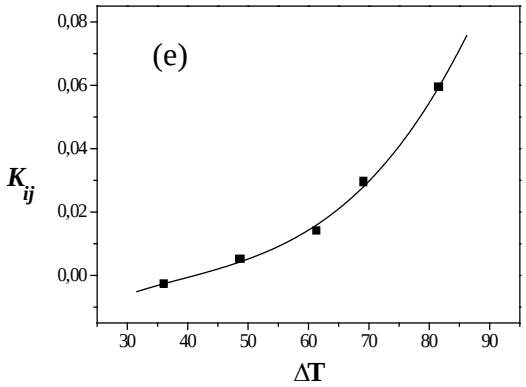
2-Chlorobutane(1) + Heptane(2)



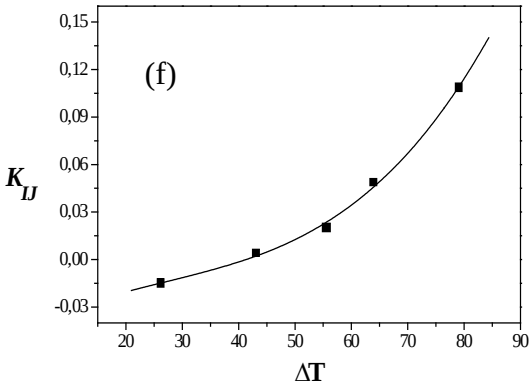
1-Chlorobutane(1) + Cyclohexane(2)



2-Chlorobutane(1) + Cyclohexane(2)



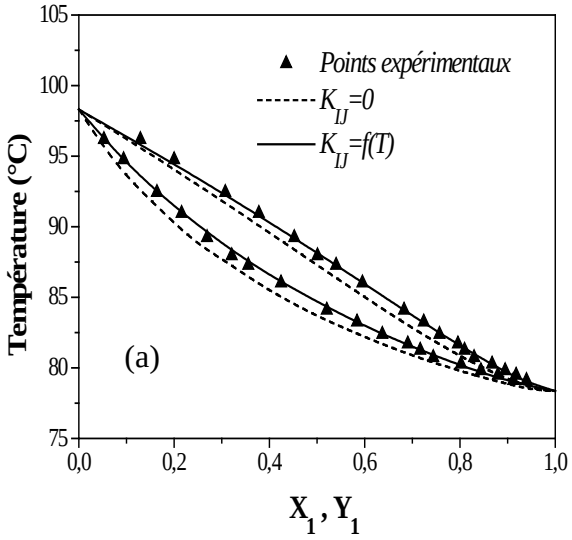
1-Chlorobutane(1) + Toluène(2)

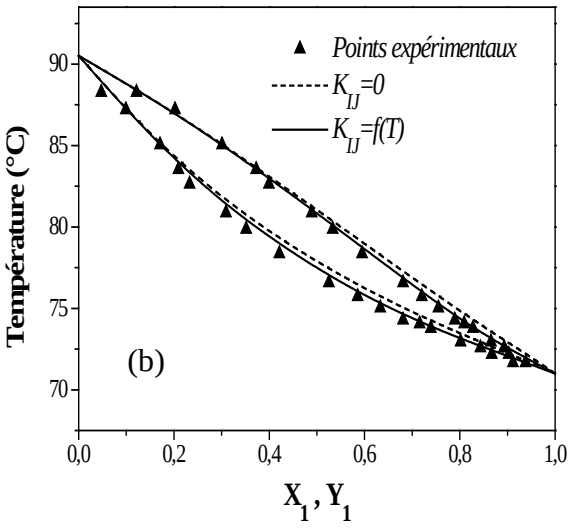


2-Chlorobutane(1) + Toluène(2)

Figure 2 : Variation du paramètre Binaire K_{ij} en fonction de la température

pour chaque système binaire





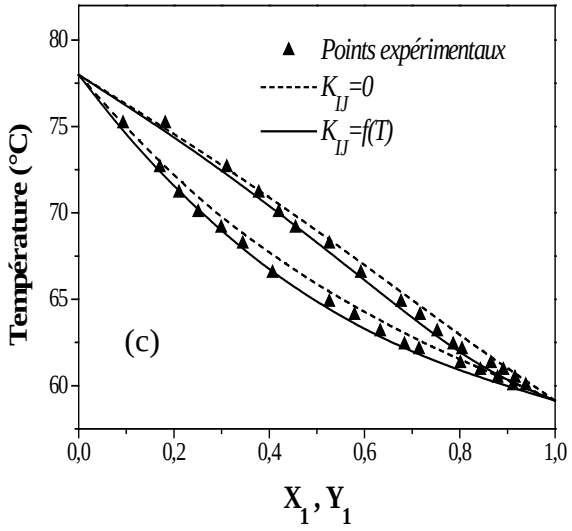


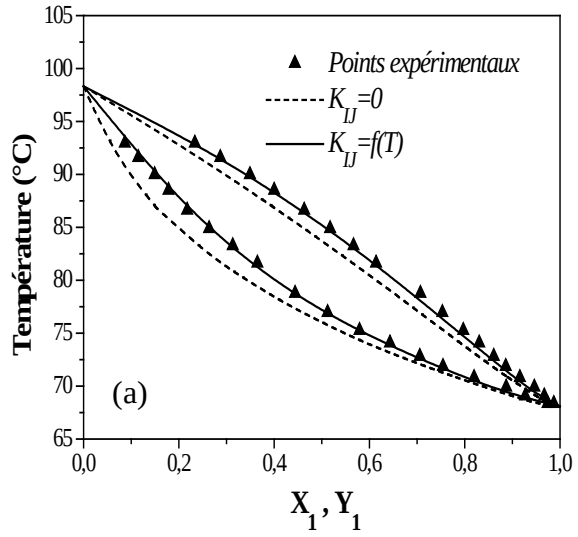
Figure 3:

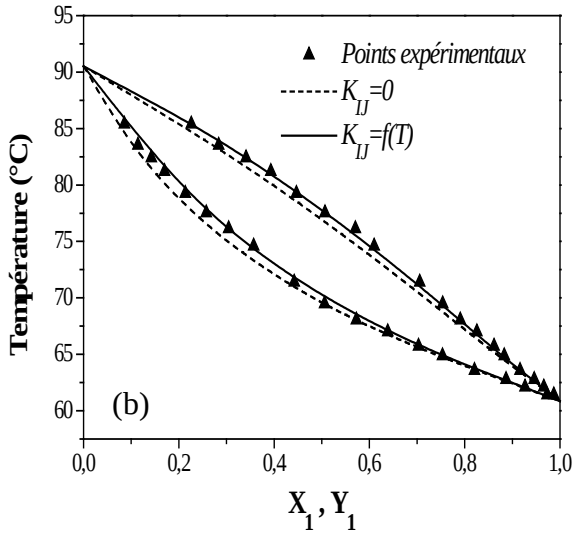
Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Heptane (2) calculé par le potentiel de Lennard Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg





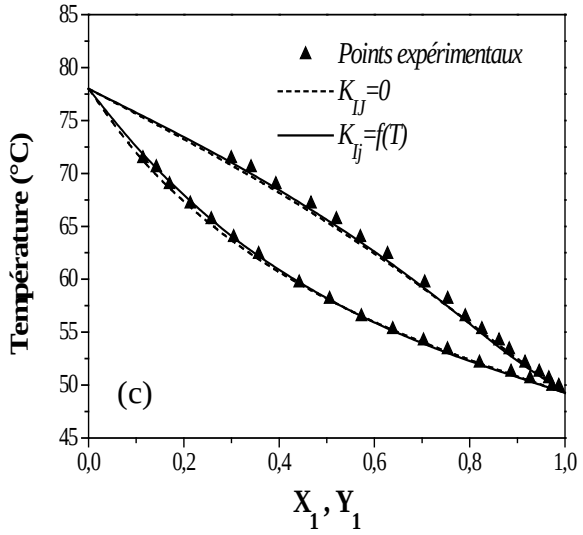


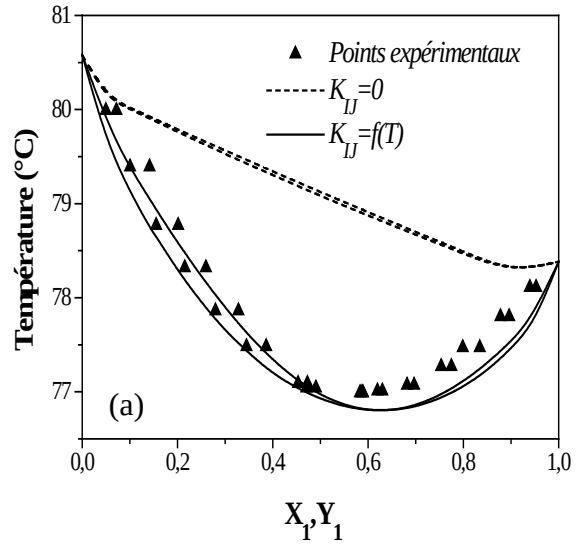
Figure 4 *:*

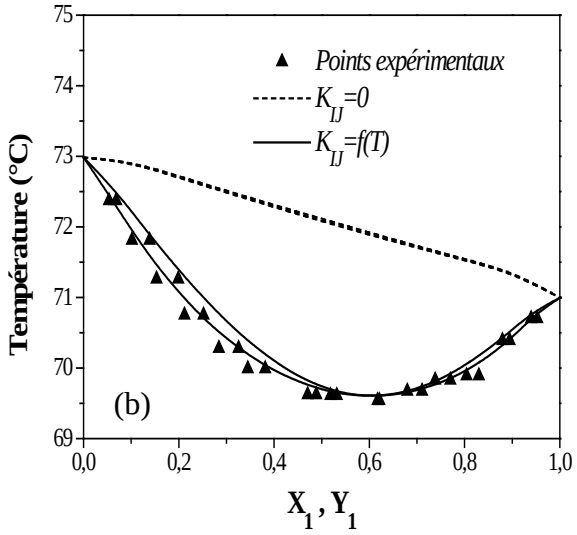
Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 2-Chlorobutane (1) + Heptane (2) calculé par le potentiel de Lennard -Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg





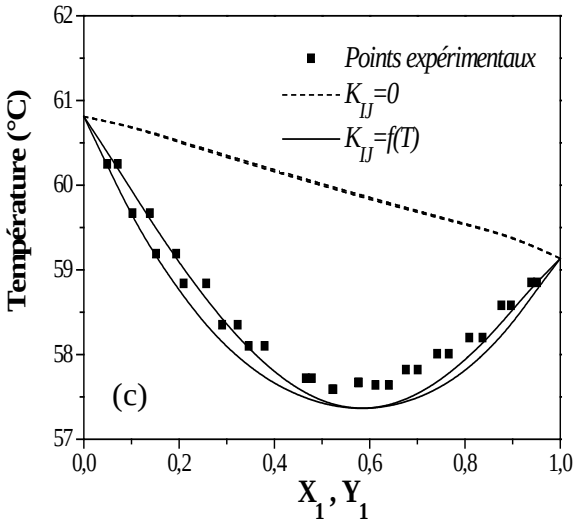


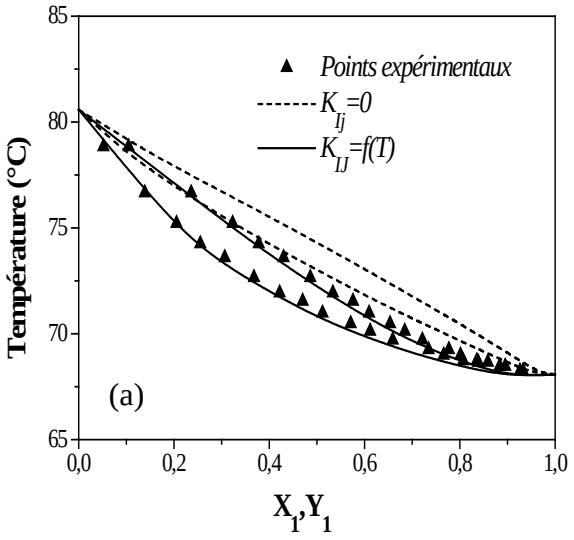
Figure 5 *:*

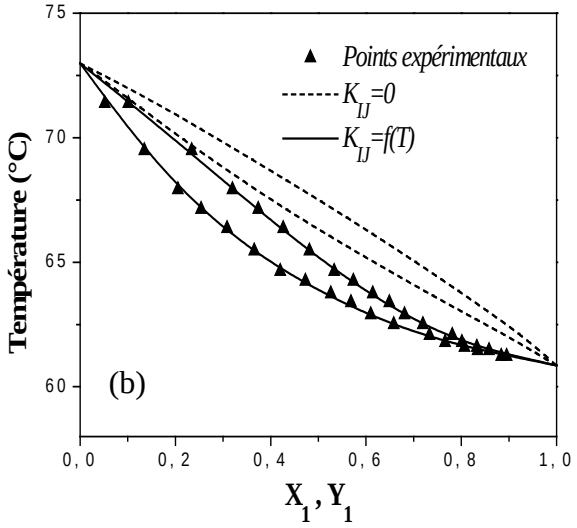
Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2) calculé par le potentiel de Lennard -Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg





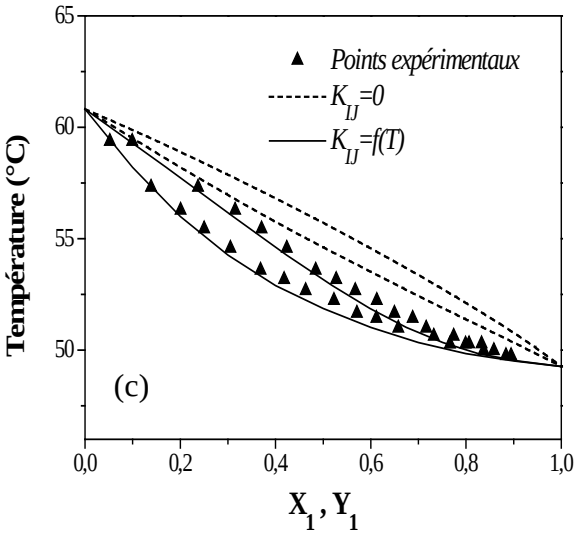


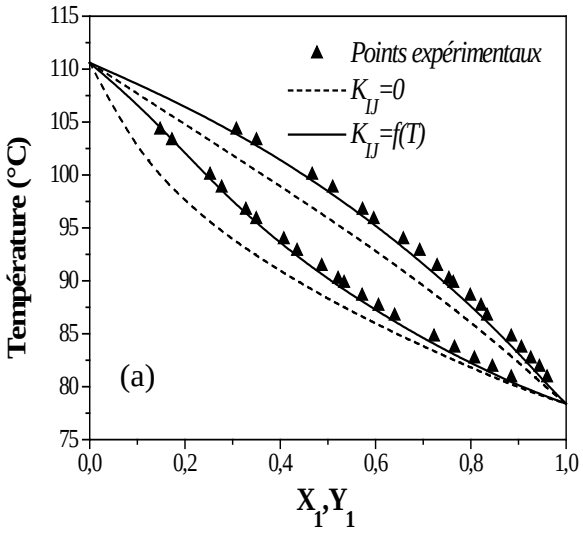
Figure 6 *:*

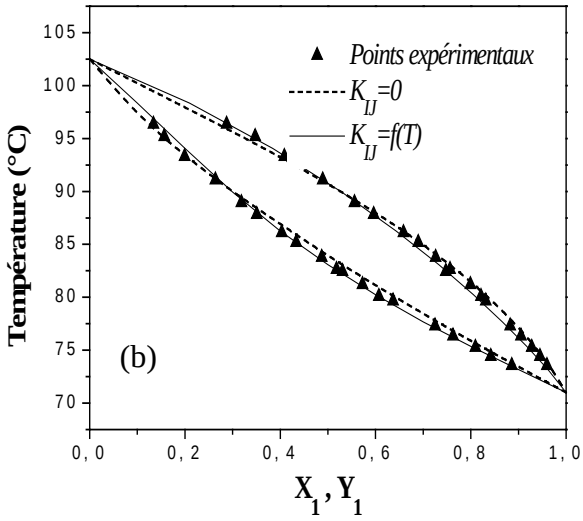
Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2) calculé par le potentiel de Lennard -Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg





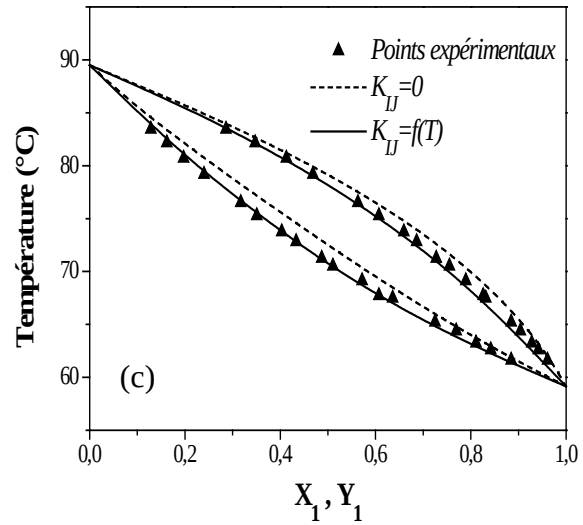


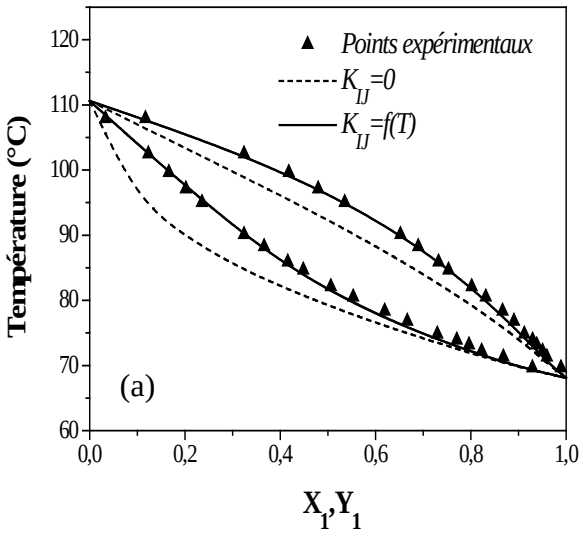
Figure 7 *:*

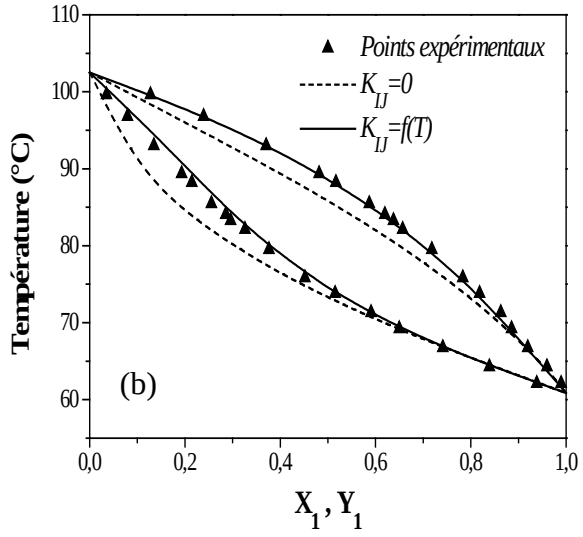
Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 1-Chlorobutane (1) + Toluène (2) calculé par le potentiel de Lennard -Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg





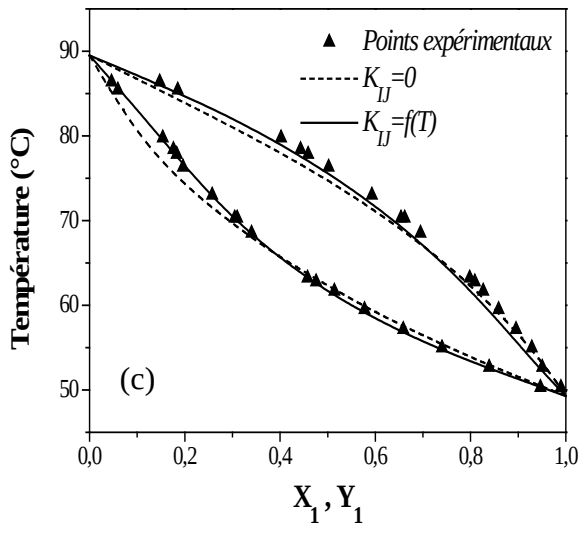


Figure 8 *:*

Diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système binaire 2-Chlorobutane (1) + Toluène (2) calculé par le potentiel de Lennard -Jones à :

a) - P = 760 mmHg

b) - P = 600 mmHg

c) - P =400 mmHg

III.4. Conclusion :

L'application de la théorie des perturbations nous a permis de faire les constatations essentielles suivantes :

♣ D'une manière générale pour un $K_{ij} = 0$, les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur calculés par la théorie HSE-CST sont en bons accords avec l'expérience.

♣ Cette théorie, telle que nous l'avons utilisée, ne prévoit pas le phénomène de l'azéotrope.

♣ L'ajustement du seul paramètre K_{ij} par binaire sur les résultats expérimentaux de mélanges permet un accord meilleur entre les calculs et les mesures, particulièrement pour le système 1-chlorobutane (1)+ cyclohexane (2)où il y a un phénomène d'azéotrope.

Tableau 1 : Variables d'équilibres calculées par la théorie (HSE-CST) pour $K_{ij} = 0$

	P = 760 mmHg		*P = 600 mmHg*		*P = 400 mmHg*	
X_1	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*
1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)						
0.100	0.2219	93.57	0.1913	87.228	0.1830	74.895
0.200	0.3695	90.27	0.3405	84.290	0.3336	72.154
0.300	0.4818	87.71	0.4617	81.837	0.4628	69.696
0.400	0.5795	85.49	0.5651	79.701	0.5650	67.679
0.500	0.6607	83.68	0.6532	77.866	0.6564	65.837
0.600	0.7315	82.19	0.7324	76.222	0.7346	64.249
0.700	0.7982	80.90	0.8037	74.773	0.8068	62.796
0.800	0.8623	79.81	0.8706	73.465	0.8723	61.518
0.900	0.9286	78.87	0.9357	72.267	0.9365	60.330
2-Chlorobutane (1) + Heptane (2)						
0.1000	0.3034	89.782	0.2793	83.414	0.1830	74.895
0.2000	0.4618	84.917	0.4450	78.623	0.3336	72.154
0.3000	0.5759	81.242	0.5637	74.971	0.4628	69.696
0.4000	0.6617	78.398	0.6557	72.016	0.5650	67.679
0.5000	0.7322	76.023	0.7309	69.525	0.6564	65.837
0.6000	0.7944	73.935	0.7924	67.464	0.7346	64.249
0.7000	0.8477	72.174	0.8475	65.629	0.8068	62.796
0.8000	0.8990	70.546	0.8989	63.966	0.8723	61.518
0.9000	0.9491	69.060	0.9489	62.435	0.9365	60.330
1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)						
0.1000	0.1058	80.006	0.1066	72.913	0.1046	60.690
0.2000	0.2104	79.766	0.2103	72.697	0.2092	60.506
0.3000	0.3174	79.526	0.3106	72.490	0.3124	60.329
0.4000	0.4172	79.304	0.4146	72.282	0.4128	60.160
0.5000	0.5193	79.082	0.5160	72.082	0.5141	59.994
0.6000	0.6171	78.872	0.6156	71.889	0.6134	59.834
0.7000	0.7140	78.669	0.7114	71.708	0.7107	59.682
0.8000	0.8102	78.470	0.8083	71.528	0.8082	59.532
0.9000	0.9057	78.277	0.9053	71.351	0.9044	59.388

Tableau 1(suite) : Variables d'équilibres calculées par la théorie (HSE-CST) pour $K_{ij} = 0$

	P = 760 mmHg		*P = 600 mmHg*		*P = 400 mmHg*	
X_1	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*
2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)						
0.1000	0.1481	78.525	0.1413	71.595	0.1408	59.502
0.2000	0.2789	76.976	0.2718	70.145	0.2702	58.190
0.3000	0.3982	75.542	0.3893	68.807	0.3876	56.955
0.4000	0.5060	74.223	0.5005	67.506	0.4978	55.746
0.5000	0.6021	73.024	0.5996	66.312	0.5971	54.610
0.6000	0.6961	71.824	0.6899	65.191	0.6887	53.517
0.7000	0.7796	70.731	0.7759	64.089	0.7761	52.429
0.8000	0.8585	69.671	0.8563	63.022	0.8564	51.381
0.9000	0.9316	68.659	0.9308	61.996	0.9313	50.358
1-Chlorobutane (1) + Toluène (2)						
0.1000	0.1481	78.525	0.2337	97.218	0.2141	85.502
0.2000	0.2789	76.976	0.3971	93.344	0.3781	82.068
0.3000	0.3982	75.542	0.5302	89.948	0.5179	78.764
0.4000	0.5060	74.223	0.6383	86.905	0.6341	75.613
0.5000	0.6021	73.024	0.7331	83.896	0.7331	72.487
0.6000	0.6961	71.824	0.8094	81.125	0.8131	69.513
0.7000	0.7796	70.731	0.8732	78.441	0.8786	66.637
0.8000	0.8585	69.671	0.9257	75.856	0.9295	63.985
0.9000	0.9316	68.659	0.9677	73.422	0.9698	61.491
2-Chlorobutane (1) + Toluène (2)						
0.1000	0.4207	95.430	0.3771	90.328	0.3382	80.101
0.2000	0.5629	89.832	0.5416	84.353	0.5220	74.068
0.3000	0.6651	85.535	0.6488	80.078	0.6399	69.610
0.4000	0.7402	82.161	0.7334	76.380	0.7329	65.595
0.5000	0.8017	79.213	0.7979	73.287	0.8001	62.313
0.6000	0.8531	76.573	0.8521	70.450	0.8579	59.144
0.7000	0.8968	74.167	0.8973	67.870	0.9022	56.444
0.8000	0.9359	71.871	0.9364	65.449	0.9409	53.855
0.9000	0.9699	69.734	0.9706	63.158	0.9728	51.542

Tableau 2 : Variables d'équilibres calculées par la théorie (HSE-CST) pour $K_{ij} \neq 0$

	P = 760 mmHg		*P = 600 mmHg*		*P = 400 mmHg*	
X_1	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*
1-Chlorobutane (1) + Heptane (2)						
0.1000	0.2011	94.443	0.1932	87.203	0.1981	74.450
0.2000	0.3473	91.441	0.3437	84.176	0.3474	71.508
0.3000	0.4699	88.827	0.4666	81.571	0.4708	68.919
0.4000	0.5724	86.568	0.5668	79.378	0.5739	66.675
0.5000	0.6562	84.701	0.6542	77.453	0.6584	64.824
0.6000	0.7348	82.972	0.7311	75.785	0.7322	63.254
0.7000	0.8046	81.493	0.7997	74.373	0.7982	61.957
0.8000	0.8702	80.199	0.8648	73.150	0.8616	60.867
0.9.00	0.9339	79.077	0.9309	72.079	0.9272	59.960
2-Chlorobutane (1) + Heptane (2)						
0.1000	0.2416	92.780	0.2444	85.097	0.2507	72.355
0.2000	0.4217	87.718	0.4223	80.180	0.4228	67.880
0.3000	0.5542	83.466	0.5524	76.166	0.5589	63.932
0.4000	0.6542	79.984	0.6495	72.952	0.6563	60.825
0.5000	0.7325	77.129	0.7283	70.220	0.7346	58.141
0.6000	0.7967	74.744	0.7933	67.912	0.7980	55.864
0.7000	0.8527	72.671	0.8503	65.885	0.8509	53.943
0.8000	0.9044	70.813	0.9016	64.098	0.9004	52.212
0.9000	0.9524	69.179	0.9505	62.489	0.9483	50.707
1-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)						
0.1000	0.1317	79.122	0.1297	71.965	0.1330	59.644
0.2000	0.2409	78.288	0.2410	71.073	0.2427	58.756
0.3000	0.3404	77.650	0.3394	70.419	0.3435	58.086
0.4000	0.4332	77.195	0.4301	69.966	0.4332	57.654
0.5000	0.5180	76.923	0.5178	69.693	0.5156	57.420
0.6000	0.6032	76.803	0.6000	69.602	0.5981	57.361
0.7000	0.6896	76.841	0.6875	69.681	0.6818	57.481
0.8000	0.7822	77.052	0.7786	69.946	0.7731	57.804
0.9000	0.8838	77.456	0.8812	70.432	0.8764	58.368

Tableau 2 (suite) : Variables d'équilibres calculées par la théorie (HSE-CST) pour $K_{ij} \neq 0$

	P = 760 mmHg		*P = 600 mmHg*		*P = 400 mmHg*	
X_1	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*	Y_1	*T(°C)*
2-Chlorobutane (1) + Cyclohexane (2)						
0.1000	0.1808	77.311	0.1696	70.392	0.1705	58.202
0.2000	0.3151	75.112	0.3086	68.138	0.3108	55.993
0.3000	0.4267	73.332	0.4204	66.372	0.4233	54.271
0.4000	0.5161	71.988	0.5148	64.976	0.5191	52.896
0.5000	0.6035	70.789	0.5983	63.858	0.5983	51.872
0.6000	0.6806	69.859	0.6773	62.936	0.6744	51.026
0.7000	0.7570	69.082	0.7536	62.205	0.7510	50.340
0.8000	0.8332	68.467	0.8287	61.652	0.8258	49.850
0.9000	0.9132	67.998	0.9105	61.241	0.9084	49.514
1-Chlorobutane (1) + Toluène (2)						
0.1000	0.1932	106.742	0.2094	98.340	0.2211	85.116
0.2000	0.3816	102.070	0.3841	94.061	0.3984	80.941
0.3000	0.5354	97.435	0.5289	89.933	0.5340	77.281
0.4000	0.6492	93.513	0.6434	86.254	0.6449	73.868
0.5000	0.7379	90.146	0.7330	83.072	0.7360	70.695
0.6000	0.8096	87.205	0.8055	80.252	0.8068	67.921
0.7000	0.8699	84.553	0.8664	77.680	0.8657	65.387
0.8000	0.9197	82.219	0.9173	75.352	0.9153	63.116
0.9000	0.9627	80.073	0.9618	73.178	0.9594	61.065
2-Chlorobutane (1) + Toluène (2)						
0.1000	0.2660	103.897	0.2530	96.629	0.2700	83.165
0.2000	0.4650	97.730	0.4567	90.389	0.4855	76.356
0.3000	0.6202	91.531	0.6169	84.041	0.6288	70.576
0.4000	0.7300	86.048	0.7227	78.857	0.7335	65.448
0.5000	0.8044	81.653	0.7976	74.580	0.8013	61.623
0.6000	0.8600	77.972	0.8547	70.960	0.8547	58.338
0.7000	0.9042	74.818	0.8983	68.007	0.8958	55.694
0.8000	0.9403	72.140	0.9355	65.418	0.9323	53.356
0.9000	0.9716	69.799	0.9691	63.096	0.9662	51.278

Conclusion générale :

Les résultats du travail que nous venons de présenter, nous permettent de retenir ces différents points :

Dans la partie expérimentale, nous avons essayé de remédier au manque de données expérimentales et d'apporter notre contribution dans le grand nombre de recherches entreprises dans le domaine de l'estimation de propriétés thermodynamiques des systèmes à multicomposants.

A ce propos, nous avons mis au point un ébulliomètre qui nous a permis de nous initier à la mise au point de techniques expérimentales :

Dans une première étape, l'appareillage a été suffisamment testé sur différents systèmes étalons. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs publiées.

Dans une deuxième étape, nous avons déterminé expérimentalement les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur des mélanges binaires 1-chlorobutane et 2-chlorobutane avec quelques hydrocarbures à trois pressions. Les mesures des pressions de vapeur saturantes des constituants purs ont conduit à des résultats en bon accord avec ceux de la littérature.

Les résultats des équilibres liquide - vapeur obtenus, ont été corrélés par un modèle empirique (polynôme de Redlisch - Kister à N_p paramètres), en utilisant la méthode de la vraisemblance maximum. Dans le présent travail , N_p a été pris égale à deux. Nous avons constaté un accord satisfaisant entre les courbes calculées et les points expérimentaux. D'autre part, nous avons vérifié leur bonne cohérence thermodynamique par les tests de cohérence thermodynamique classiques. Cela nous a permis de bien les utiliser en les comparant aux résultats des calculs théoriques.

Tous les systèmes binaires étudiés présentent un écart à l'idéalité de moyenne importance. Un comportement azéotropique apparaît dans le système 1-chlorobutane(1)+ cyclohexane(2).

Dans la partie théorique, l'application de la théorie (HSE-CST) a donné, dans l'ensemble, des résultats satisfaisants. La prédiction des variables d'équilibre dans les mélanges étudiés ne nécessitaient que les propriétés des corps purs. Les bons résultats obtenus sont essentiellement dus aux modifications introduites [18] et au fait qu'on a tenu compte de la variation en fonction de la température de $\varepsilon_{\circ i} / k$ et K_{ij}.

La théorie (HSE-CST) ne prévoit cependant pas le phénomène d'azéotrope présent dans le système 1-chlorobutane(1)+cyclohexane(2).

Un ajustement des paramètres K_{ij} sur les variables d'équilibre de mélange permet de retrouver les diagrammes expérimentaux . K_{ij} est relativement très faible pour tous les systèmes étudiés , à l'exception du système 1-chlorobutane(1)+cyclohexane(2). Cela confirme la justesse des modifications introduites.

La nature du potentiel d'interaction choisi est déterminante. Le potentiel de Lennard – Jones constitue une bonne approximation pour décrire les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur par sa simplicité et sa flexibilité.

Le travail est d'actualité et un potentiel adéquat permettrait de décrire le phénomène d'azéotrope.

Références :

[1] B.L.Neindre, B.Vodar, *Expérimental thermodynamics of non-reacting fluids volume II* (1975).

[2] E.Hala, J.Pick, V.Freid, O.Vilim, *Vapor liquid equilibrium* 2nd English Edition, (1967), Pergamon Press Ltd.

[3] S.R.M.Ellis, *Trans.Inst.Chem.Eng*. 30 (1852)58

[4] G.Scathard, G.M.Wilson and F.G.Satkiewicz, *J.Amer.Chem.Soc*.86 (1964) 125.

[5] I.Witchterle and E.Hala, *Ind.Eng.Chem.Fundamentals*. 2 (1963) 155

[6] M.A.Michou-Saucet, J.Jose, C. Michou-Saucet and J.C.Merlin, *Thermochim.Acta* 75 (1984) 85

[7] O.Redlich and A.T.Kister , *Ing.Eng.Chem*. 40 (1948) 345.

[8] G.M.Wilson, *J.Amer.Chem.Soc.* 86 (1964) 127.

[9] H.Renon and J.M.Prausnitz , *AICHE.J,* 14 (1968) 135.

[10] D.S.Abrams and J.M.Prausnitz , *AICHE.J* 21 (1975) 116.

[11] Aa.Fredenslund, R.L.Jones, J.M.Prausnitz, *AICHE. J*, 21(1975)1086

[12] Aa.Fredenslund, J.Gmehling and P.Rasmunssen , *VLE using UNIFAC* Edition Elsevier, Amsterdam 1977.

[13] E.L.Derr and C.H.Deal , *Inst.Chem.Eng.Symp.Ser* 3 (1969) 40

[14] H.V.Kehiaian, *Pure App.Chem*, 57(1985)15-30

[15] H.V.Kehiaian, *Fluid Phase Equilibrib*, 13(1983)243

[16] B.J.Alder, W.G.Hoover ,*Numerical statistical mechanics*, Amesterdam(1968)

[17] E.A, *Mixtures*, Oxford University Press London 1952. 270pp.

[18] J.A. Barker, *J.Chem.Phys*. 20 (1952) 1526.

[19] J.A.Barker, D.Henderson, *Ann.Rev.Phys* 51(1969)5295

[20] S.S.Lan,G.A.Mansoori, *Int.J.Engng Sci.* 14(1976)307-317

[21] A.T.Hu, P.S.Chappelear, and R.Kobavashi, *AICHE.J.,* 16 (1970) 490

[22] O.Dahmani, I.Wichterle, *Fluid Phase Equilib* 161(1999)21-32

[23] S.S.Lan,G.a.Mansoori, *Int.J.Engng Sci* 15(1977)323-341

[24] D.W.Bunch, W.J. and R.S.Ramalho, *Ind.Eng.Chem, Process Design and Development* 2(1963)282.

[25] T.P.Carney, *Laboratrey Fractional Distillation*, New York (1949).

[26] D.F.Othmer, Ind .Eng.Chem. 20(1928)745

[27] G.Kortum,H.J.Freier and F.Woerner, *Chem.Ing.Tech*. 3(1935)125

[28] D.F.Othmer, R.Gilmont and J.J.Conti, *Ind.Eng.Chem* 52(1960)625

[29] F.E.Williams, *Ind.Eng.Chem.* 39(1947)779

[30] D.T.C.Gillespic, *Ind.Eng.Chem*, Anal.Ed.18(1946)575.

[31] H.Otsuki and C.F.Williams, *Chem.Eng.Progr.Symp.Ser*. 49(1953) 55

[32] K.Dvorak and T.Boublik, *Coll.Czech.Chem.Commun*. 28(1963)1249.

[33] H.Loiseleur, *J.Chem.Phys* (1964)1231

[34] A.Wexler, *J.Res.Nat.Bur.Stand*. 80A(1976)775-785.

[35] W.Swietoslawski, K.Zieborak, Brzostouski, *Bul.Acad.Pol.Scie*. 3(1957)305-309

[36] Rollet et Bouaziz ,*Analyse thermique*, tome I.Ed Dumod (1976)

[37] K.Kojima et K.Tochigi, *Prediction of vapor – liquid equilibria by the asog method* (1979)

[38] O.Dahmani, I.Wichterle, A.Ait-Kaci, *Fluid Phase Equilib* 124 (1996) 135-146

[39] R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.K.Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*. McCraw-Hill, New York 1977.

[40] J.M.Prausnitz ,C.A.Eckert,J.P.o'Connell, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria* (1980)

[41] P.T.Dimitrios, *International Meetings on Phase Equilibrium Data*. Vol 2 (1985)387-405

[42] C.Tsonopolos, *AICHE.J* , 20(1974)1341

[43] R.D.Gunn ,T Yamada, *AICHE J*, 17 (1971) 1341

[44] T.F.Anderson, D.S.Abrams and E.A.Grens II, *AICHE.J*. 24(1978)20-29

[45] H.C.Van Ness, S.M.Byer and R.E.Gibbs, *AICHE.J*. 19(1973)238-244

[46] B.D.Smith, *Ther.Res.Lab*. (1984)49-56.

[47] G.A.Mansoori and F.B.Canfield, *Ind.Engng.Chem.*62(1970)12

[48] G.A.Mansoori and T.W.Leland, *Trans.Faraday.Soc.*68(1972)320.

[49] A.Münster.*Statistical Thermodynamics.*Vol 2 New York 1974.

[50] P.F.Incropera. *Molecular Structure and Thermodynamics.* New York.

[51] O.Dessaux, P.Goudmand et F.Langrand, *Thermodynamique Statistique Chimique.* Bordas. Paris 1978.

[52] J.E.Lennard-Jones and A.F.Devonshire, *Proc.R.Soc.Lon*. A169(1939)317.

[53] M.P.Allen and D.J.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon press, Oxford, 1987.

[54] T.M.Reed, K.E.Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, Mcgraw-Hill, New York,1973

[55] T.Kihara, *Adv.Chem.Phys.* 5(1963)147.

[56] J.E.Lennard-Jones, *Proc.Roy.Soc.* A106(1992)463.

[57] O.Navaro and V.Beltran-Lopez,*J.Chem.Phys.* 56(1972)85.

[58] B.M.Axilrod and E.Teller, *J.Chem.Phys.* 11(1943)299.

[59] G.A.Mansoori and F.B.Canfield, *Ind.Engng.Chem.* 62(1970)12.

[60] R.W.Zwanzig.*J.Chem.Phys.*22(1954)1420.

[61] J.A.Barker and D.H.enderson. *Ann.Rev.Phys.Chem.*23(1962).

[62] G.A.Mansoori, J.A.Provin, and F.B.Canfield. *J.Chem.Phys.51*(1969)5295.

[63] N.F.Carnahan and K.E.Starling, *J.Chem.Phys.* 51(1969)635.

[64] G.A.Mansoori, N.F.Carnahan, K.E.Starling and J.Leland. *J.Chem.Phys.*54(1971)1523.

[65] L.Verlet and J.J.Weis, *Phys.Rev.* A5(1971)939.

[66] S.S.Lan, *Ph.D.Disertation,* University of Illinois,Chicago,Illinois (1975).

[67] A.Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystal, Liquids and Glasses,* Wiley, New York, 1968

[68] F.T.Smith, *Phys.Rev.*5(1972)1708

[69] C.L.Kong, *J.Chem.Phys.* 59(1973)2464

[70] F.Kohler, *Monatsh.Chem.* 88(1957)857.

Annexe H : Diagrammes d'équilibres liquide – vapeur des systèmes binaires étudiés

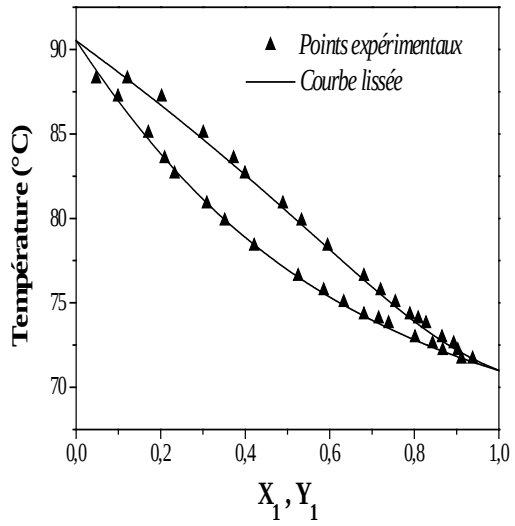


Figure H.1.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

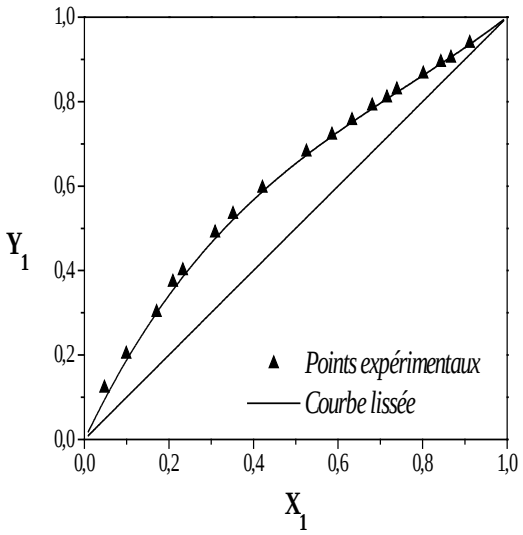


Figure H.1.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

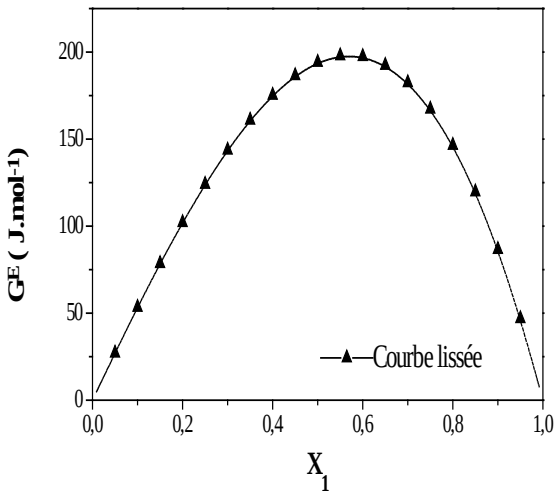


Figure H.1.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

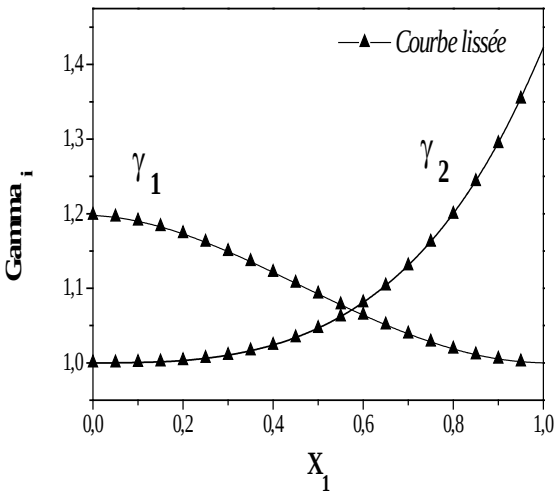


Figure H.1.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.1 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=600 mmHg

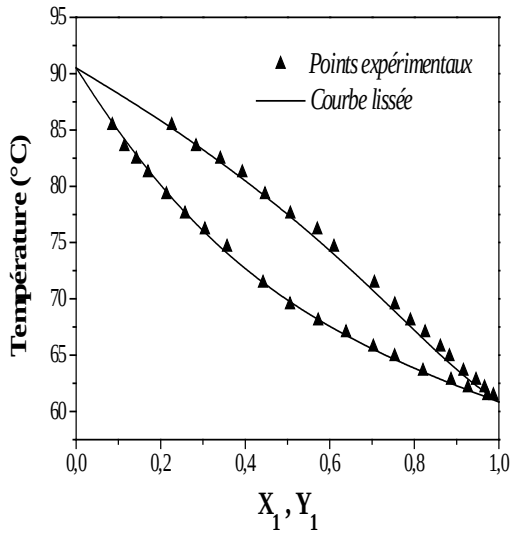


Figure H.2.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

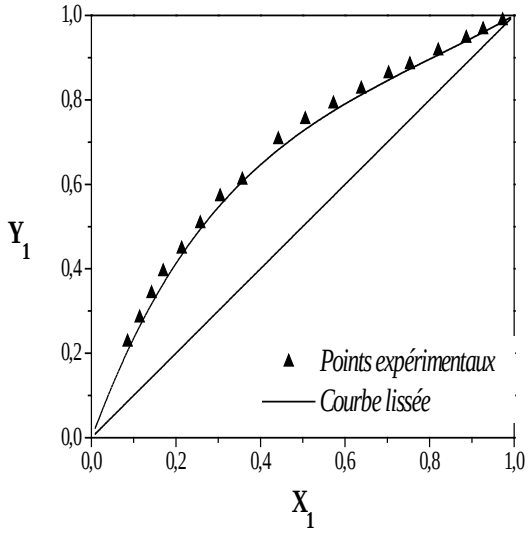


Figure H.2.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

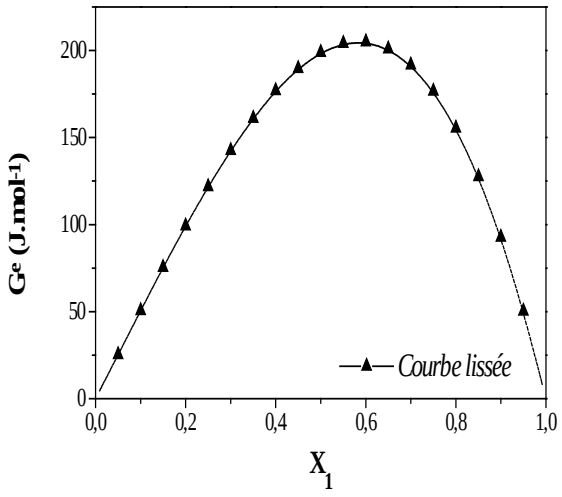


Figure H.2.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

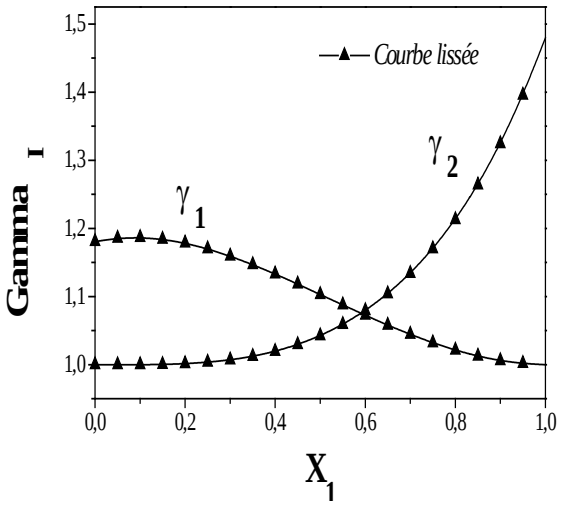


Figure H.2.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.2 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=600 mmHg

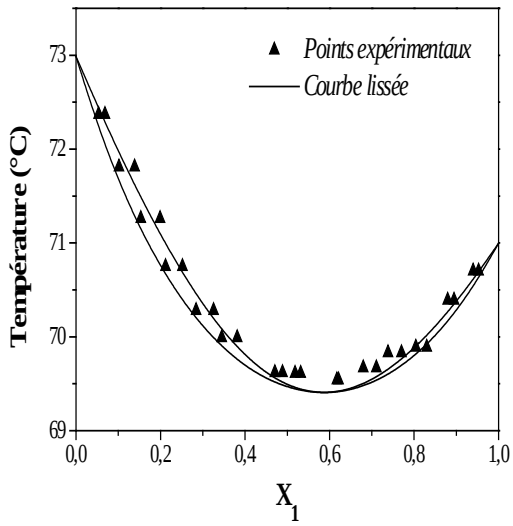


Figure H.3.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

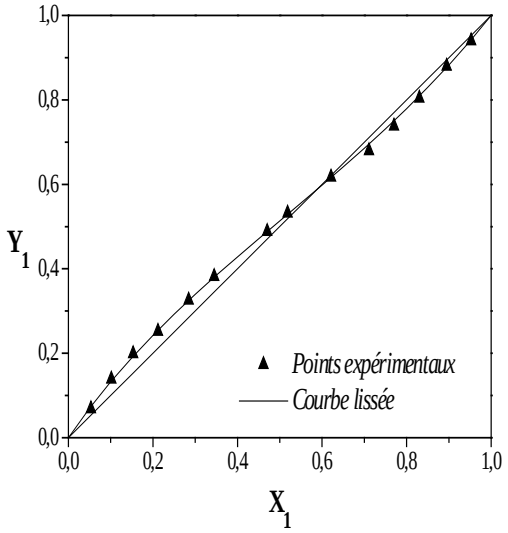


Figure H.3.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la composition liquide

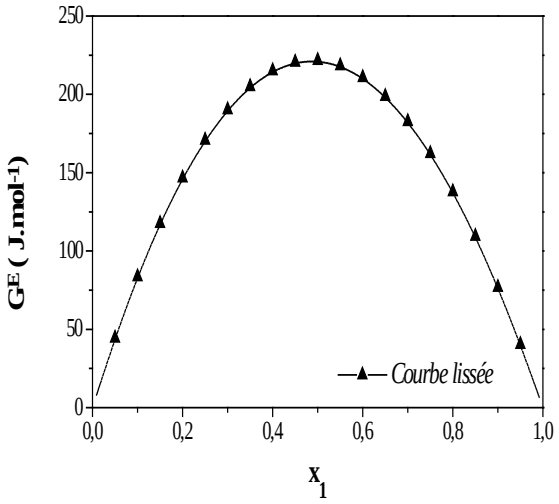


Figure H.3.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

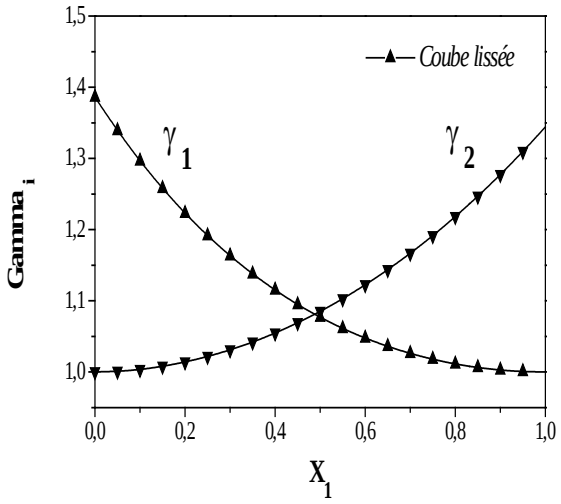


Figure H.3.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.3 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=600 mmHg

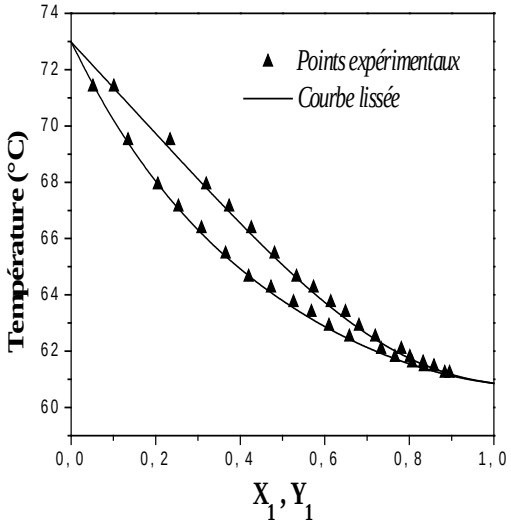


Figure H.4.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

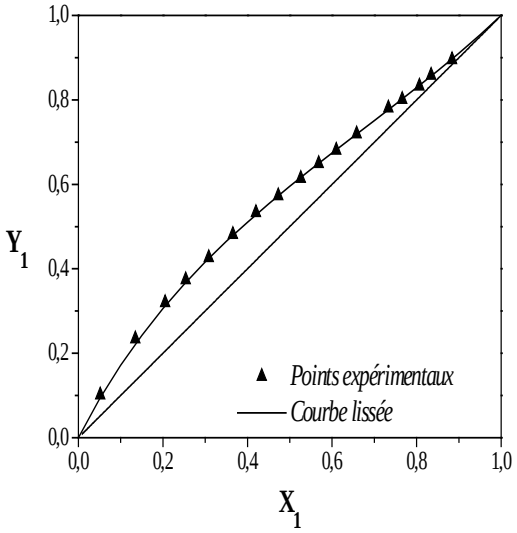


Figure H.4.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

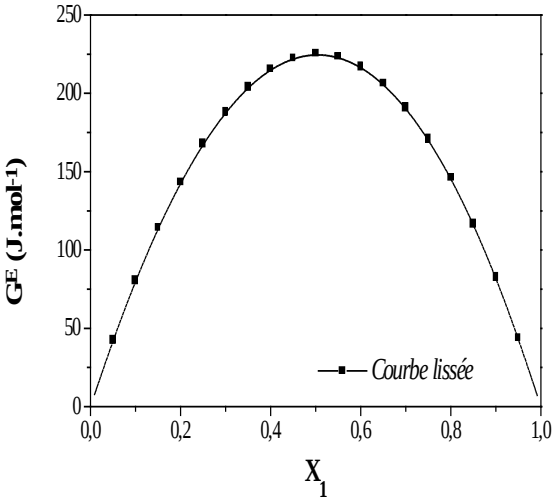


Figure H.4.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

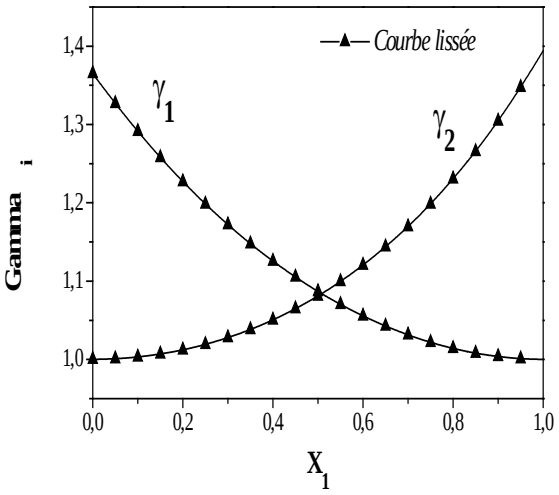


Figure H.4.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.4 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=600 mmHg

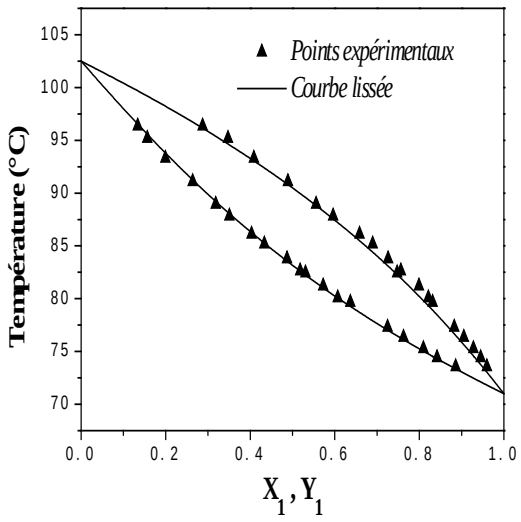


Figure H.5.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

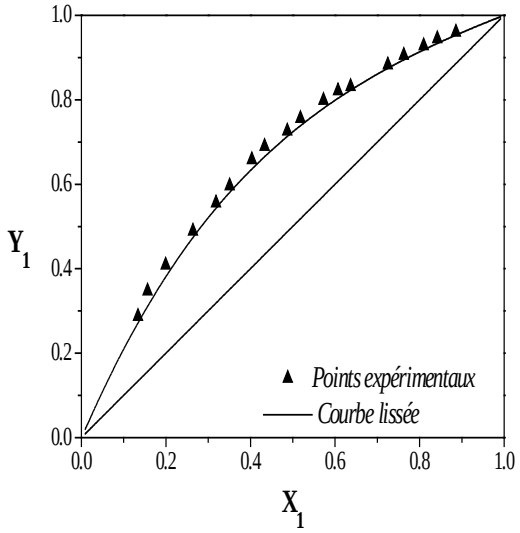


Figure H.5.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

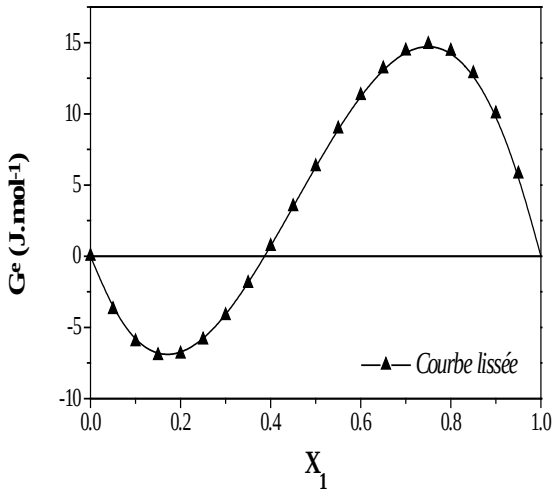


Figure H.5.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

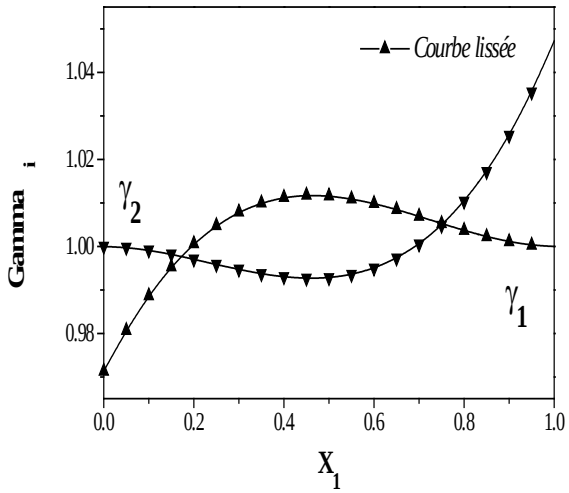


Figure H.5.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.5 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=600 mmHg

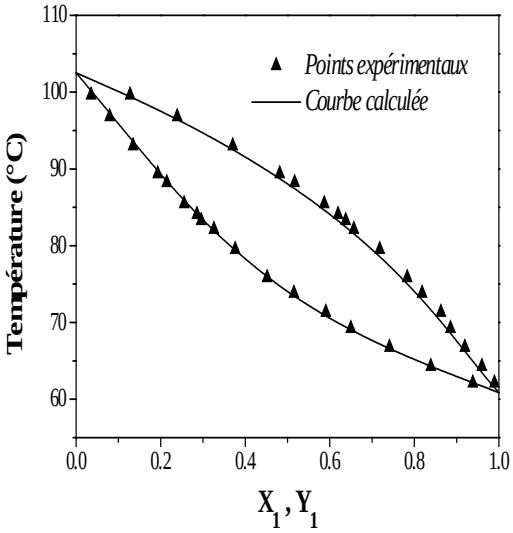


Figure H.6.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

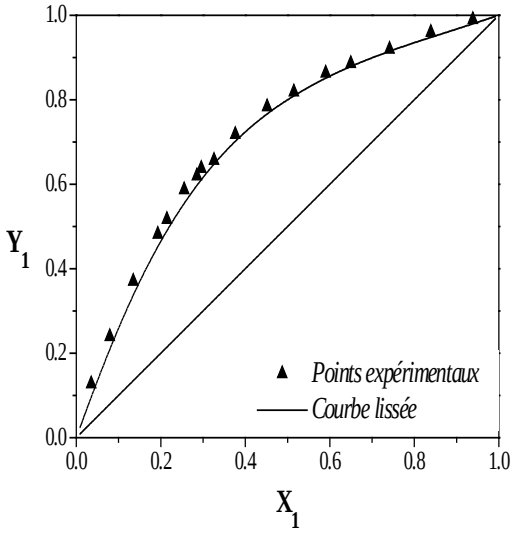


Figure H.6.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

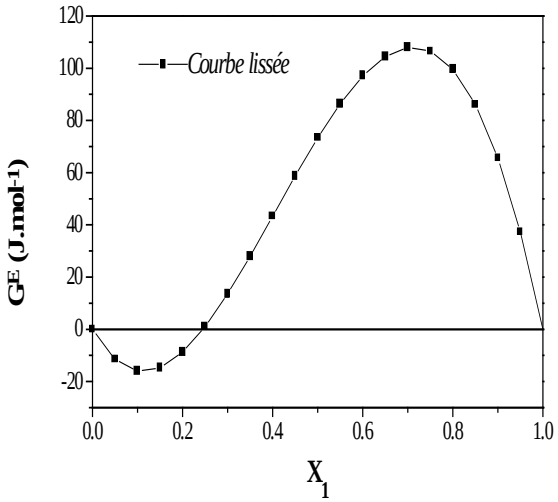


Figure H.6.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès on fonction de X_1

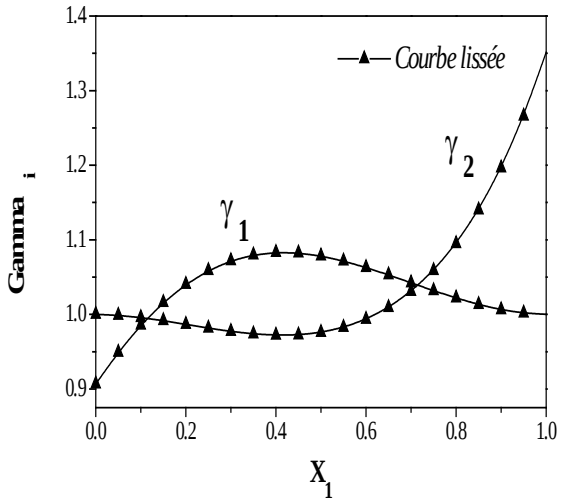


Figure H.6.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.6 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=600 mmHg

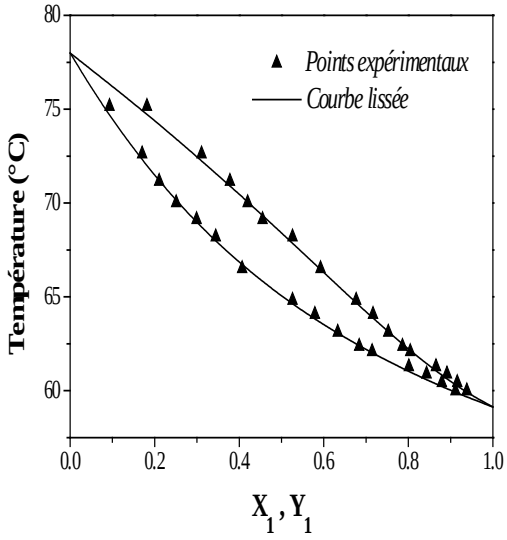


Figure H.7.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

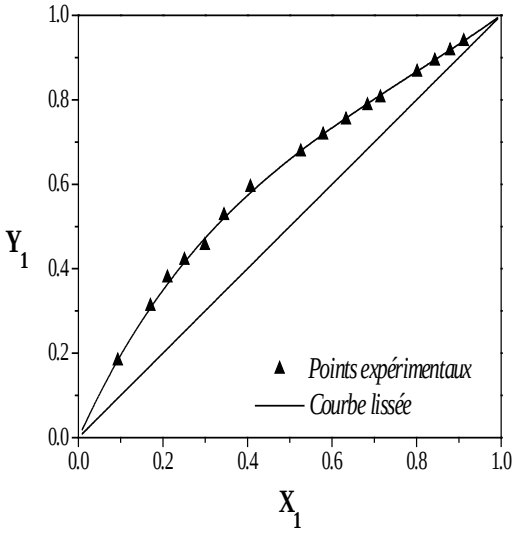


Figure H.7.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

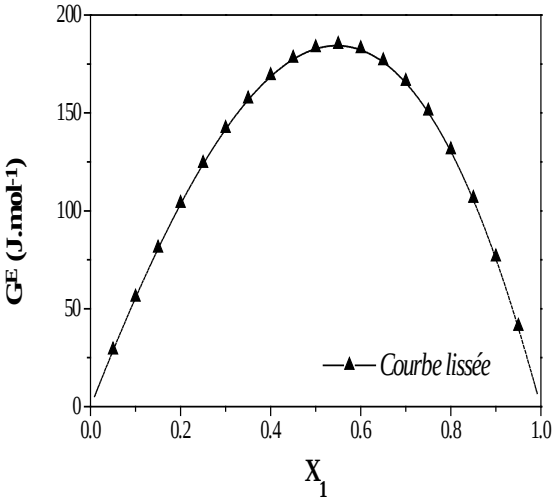


Figure H.7.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

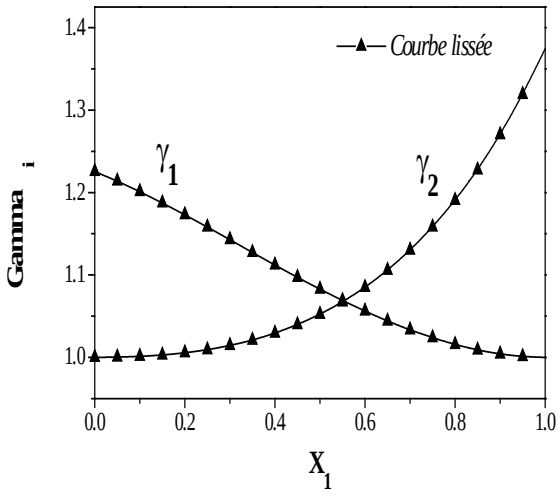


Figure H.7.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.7 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=400 mmHg

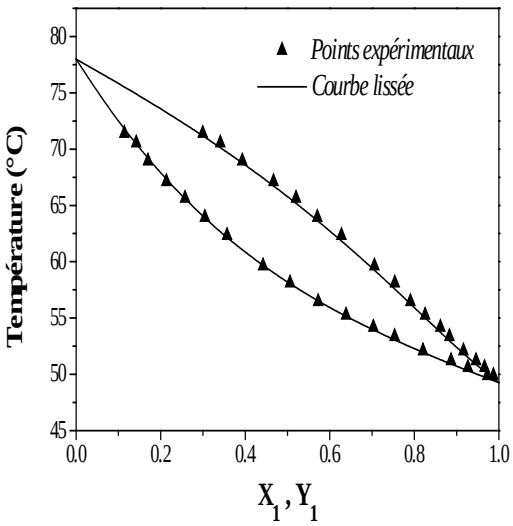


Figure H.8.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

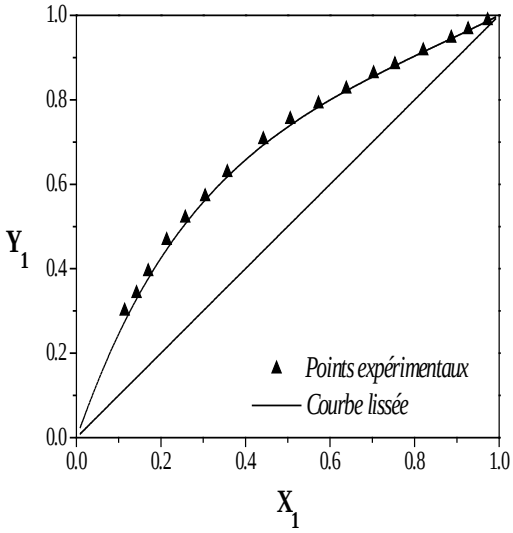


Figure H.8.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

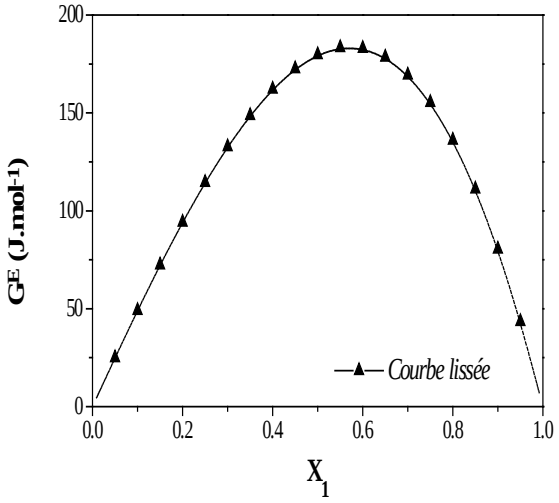


Figure H.8.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

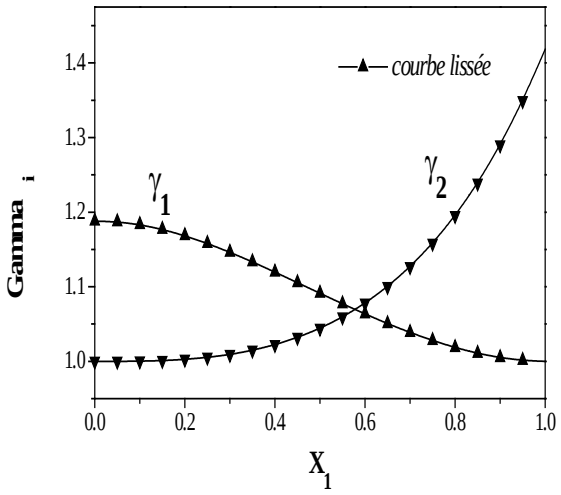


Figure H.8.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.8 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Heptane (2) à P=400 mmHg

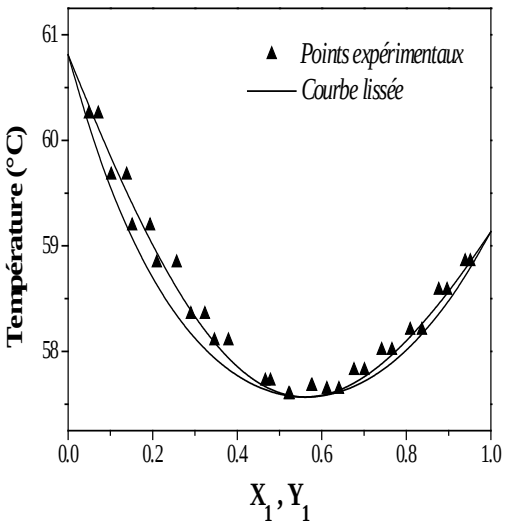


Figure H.9.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

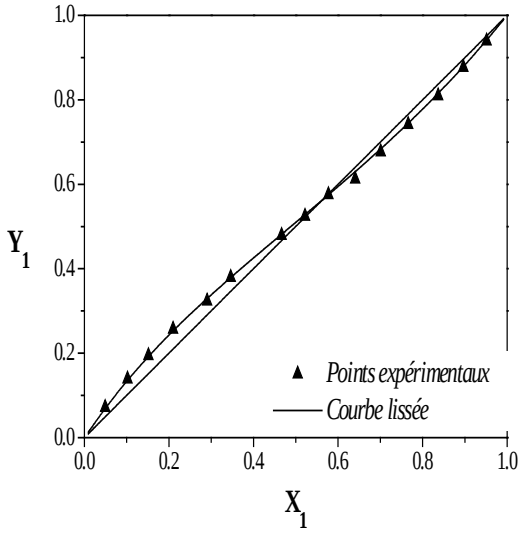


Figure H.9.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

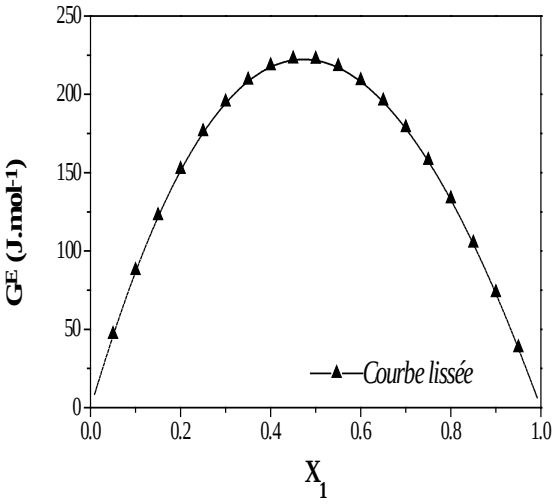


Figure H.9.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

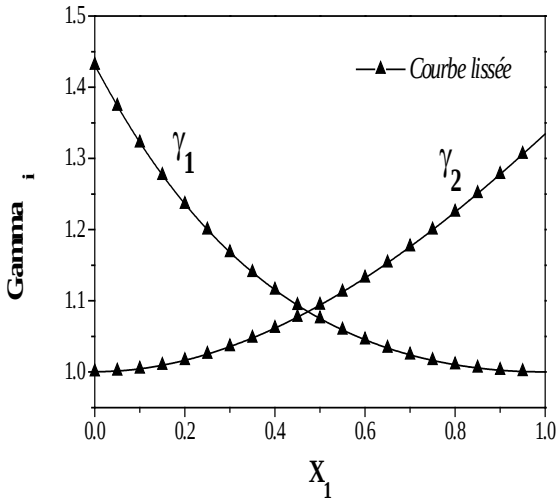


Figure H.9.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.9 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=400 mmHg

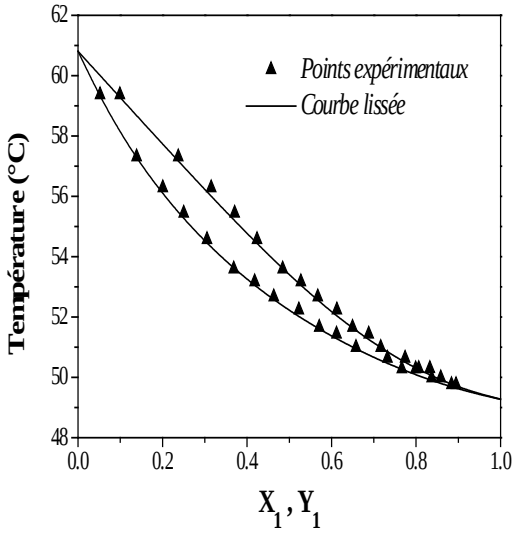


Figure H.10.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

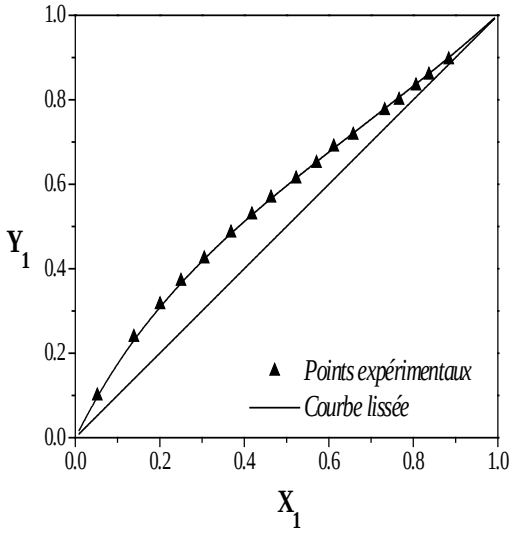


Figure H.10.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

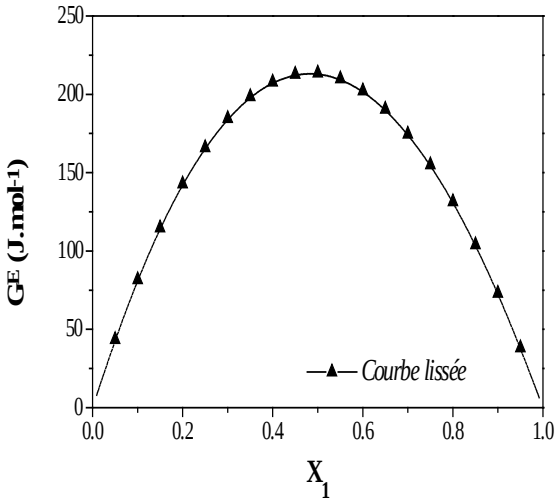


Figure H.10.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

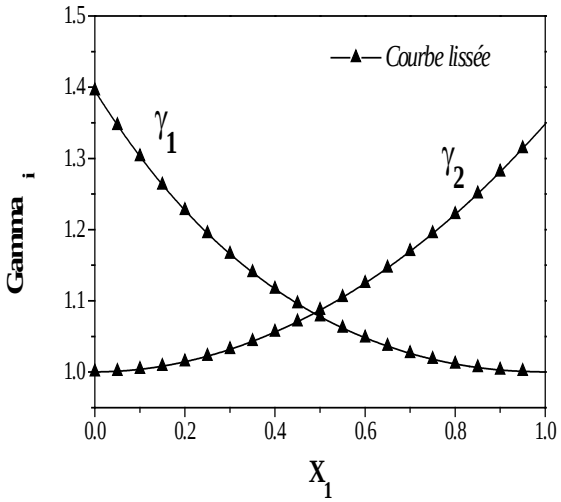


Figure H.10.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.10 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P=400 mmHg

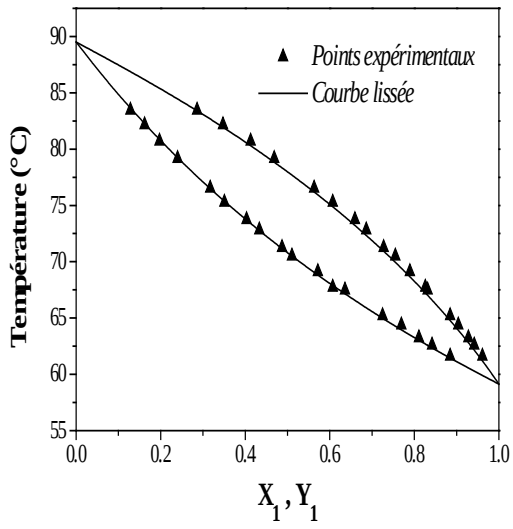


Figure H.11.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

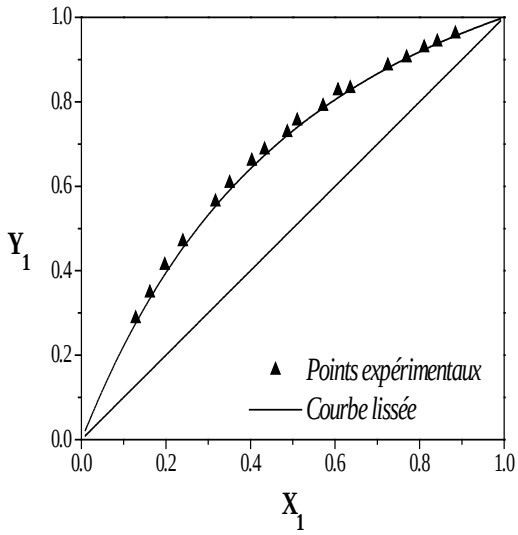


Figure H.11.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

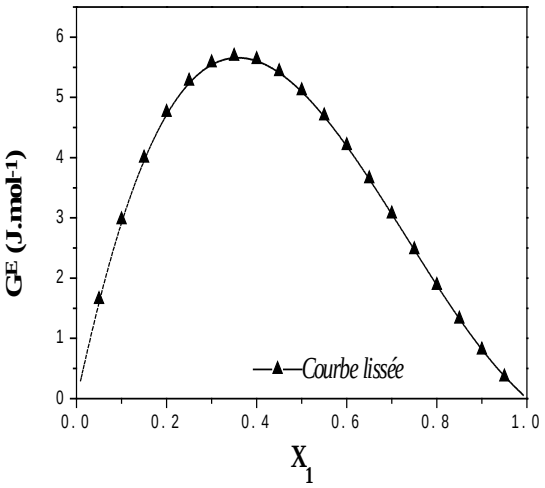


Figure H.11.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

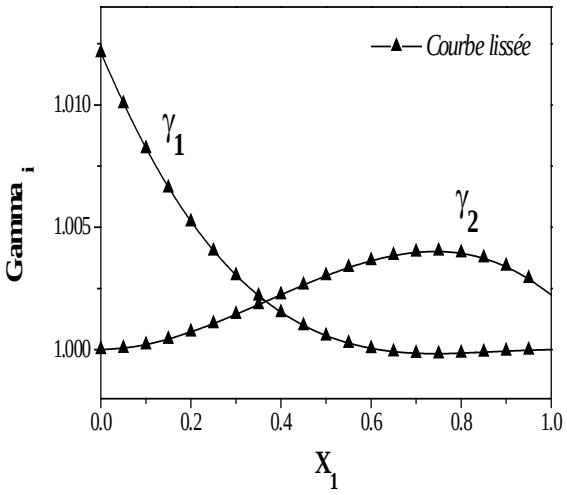


Figure H.11.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.11 : Système binaire 1-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=400 mmHg

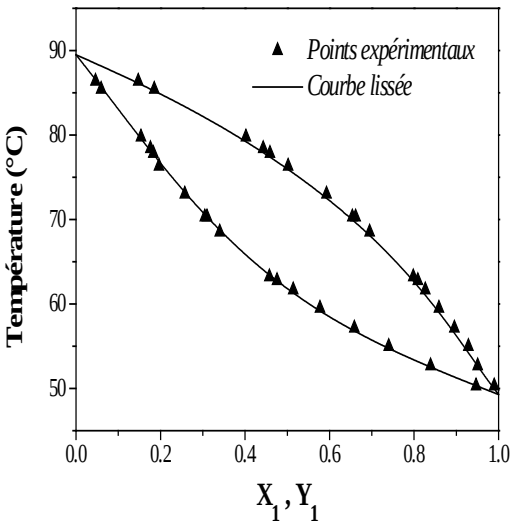


Figure H.12.a : Température d'équilibre en fonction des compositions X_1 et Y_1

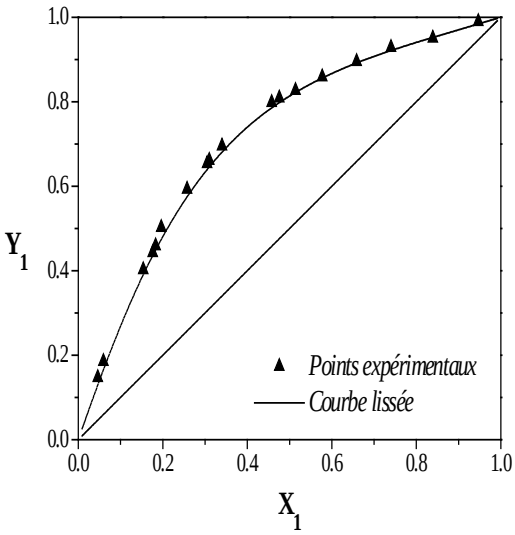


Figure H.12.b : Composition de la phase vapeur en fonction de la composition de la phase liquide

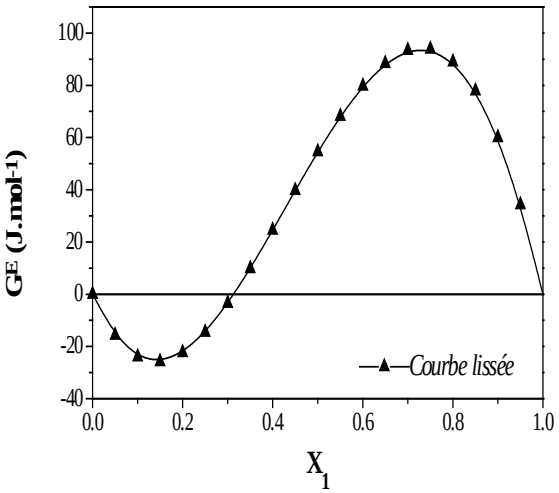


Figure H.12.c : Enthalpie libre molaire totale d'excès en fonction de X_1

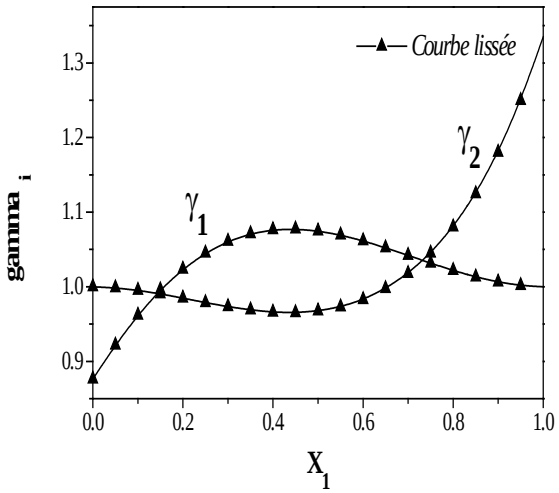


Figure H.12.d : Coefficients d'activités γ_i en fonction de X_1

Figure H.12 : Système binaire 2-Chlorobutane (1) – Toluène (2) à P=400 mmHg

Annexe A : Propriétés des corps purs.

A1 : Températures critiques, pressions critiques et facteurs acentriques.

Constituant	$T_C(K)$	$P_C(atm)$	ω
1-Chlorobutane	542.0	36.4	0.218
2-Chlorobutane	520.6	39.0	0.300
Heptane	540.2	27.0	0.351
Cyclohexane	553.4	40.2	0.213
Toluène	591.7	40.6	0.257

A2 : Polarisabilités, potentiels d'ionisation, moments dipolaires et paramètres σ **.**

Constituant	$\alpha(\mathrm{A}^3)$	$\mathrm{I}(eV)$	$\mu(D)$	$\sigma(\mathrm{A})$
1-Chlorobutane	11.3	10.67	2.0	5.621
2-Chlorobutane	12.4	10.53	2.1	5.640
Heptane	13.7	9.92	0.0	6.291
Cyclohexane	11.3	9.86	0.3	5.760
Toluène	12.3	8.82	0.4	5.735

Annexe B : Relations mathématiques.

Soit $(z_1, z_2, z_3, \cdots\cdots\cdots z_N)$ des valeurs expérimentales relatives à une grandeur z et soit N_P le nombre de paramètres de la fonction utilisée pour la corrélation de ces données expérimentales.

Les grandeurs telles que déviation moyenne, écart absolu, écart moyen, déviation standard et variance sont alors définies comme suit :

Déviation moyenne :

$$Devm = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| z_{i,\exp} - z_{i,cal} \right|}{N} \qquad \text{B1}$$

Ecart relatif :

$$Ecarr = \left(z_{i,\exp} - z_{i,cal} \right) \qquad \text{B2}$$

Ecart moyen :

$$Ecarm = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N} \left(z_{i,\exp} - z_{i,cal} \right)^2}{N}} \qquad \text{B3}$$

Déviation standard :

$$Devs = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N} \left(z_{i,\exp} - z_{i,cal} \right)^2}{N - N_P + 1}} \qquad \text{B4}$$

Variance ou Fonction objective :

$$Var = \frac{\sum_{1}^{n} \left(P_{exp} - P_{cal} \right)_i^2}{\sigma_P^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(T_{exp} - \mathrm{T}_{cal} \right)_i^2}{\sigma_T^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(Y_{exp} - \mathrm{Y}_{cal} \right)_i^2}{\sigma_Y^2} + \frac{\sum_{1}^{n} \left(X_{exp} - \mathrm{X}_{cal} \right)_i^2}{\sigma_X^2}$$

B5

Variance totale des erreurs :

$$Varm = \frac{Var}{N - N_P} \qquad \text{B6}$$

Annexe C : Résultats d'étalonnages.

C1 : Etalonnage de la thermistance

$R_m(\Omega)$	σ_R	$T_m(°C)$	σ_T	$R_{cal}(\Omega)$	$dR(\Omega)$	$T_{cal}(°C)$	$dT(°C)$
175.50	0.263	110.93	0.050	175.46	-0.042	110.92	-0.006
229.30	0.344	100.00	0.050	229.36	+0.059	100.01	+0.007
405.50	0.608	78.73	0.050	405.42	-0.078	78.72	-0.006
793.50	1.190	56.49	0.050	793.98	+0.484	56.51	+0.022
795.10	1.193	56.44	0.050	795.44	+0.338	56.46	+0.015
1371.00	2.057	40.50	0.050	1369.12	-1.879	40.45	-0.054
2449.00	3.673	24.89	0.050	2450.24	+1.244	24.91	+0.022
Déviation moyenne :					0.589		0.019
Ecart moyen :					0.881		0.025
Déviation standard :					1.043		0.029

Fonction objective: 2.9773
Variance totale des erreurs: 0.7443
Nombre d'itérations: 10

C2 : Représentation graphique.

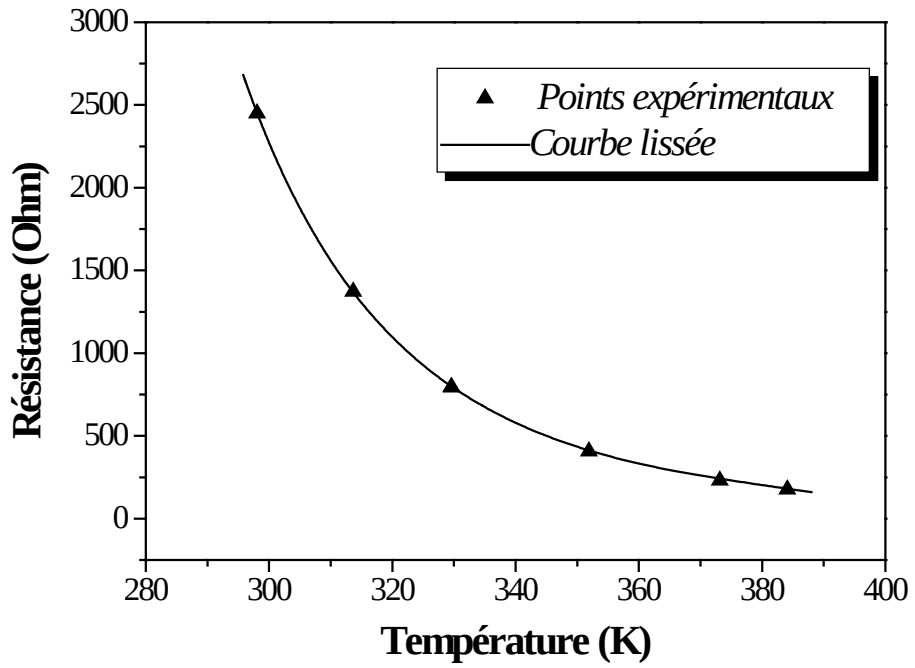


Figure 1. : Résistance de la thermistance en fonction de la température.

C3 : Périodes de vibration du système 2-chlorobutane(1)+cyclohexane(2)
T = 298.15 K

$\tau_{\exp}$	σ_{τ}	$X_{1,\exp}$	σ_X	τ_{cal}	$d\tau$	$X_{1,cal}$	dX
2.19562	0.00005	0.0001	0.0010	2.19562	+0.00000	0.0001	-0.0000
2.19788	0.00005	0.0495	0.0010	2.19789	+0.00001	0.0493	-0.0002
2.20094	0.00005	0.1085	0.0010	2.20081	-0.00013	0.1110	+0.0025
2.20188	0.00005	0.1382	0.0010	2.20200	+0.00012	0.1359	-0.0023
2.20460	0.00005	0.1897	0.0010	2.20462	+0.00001	0.1894	-0.0003
2.20673	0.00005	0.2316	0.0010	2.20672	-0.00001	0.2318	+0.0002
2.20933	0.00005	0.2840	0.0010	2.20935	+0.00002	0.2837	-0.0003
2.21466	0.00005	0.3835	0.0010	2.21459	-0.00006	0.3848	+0.0013
2.21686	0.00005	0.4275	0.0010	2.21686	-0.00000	0.4276	+0.0001
2.21929	0.00005	0.4751	0.0010	2.21934	+0.00005	0.4739	-0.0012
2.22210	0.00005	0.5257	0.0010	2.22212	+0.00002	0.5253	-0.0004
2.22451	0.00005	0.5676	0.0010	2.22448	-0.00003	0.5683	+0.0007
2.22797	0.00005	0.6305	0.0010	2.22795	-0.00002	0.6309	+0.0004
2.23057	0.00005	0.6791	0.0010	2.23061	+0.00003	0.6784	-0.0007
2.23396	0.00005	0.7366	0.0010	2.23394	-0.00002	0.7371	+0.0005
2.23666	0.00005	0.7825	0.0010	2.23661	-0.00005	0.7836	+0.0011
2.23955	0.00005	0.8391	0.0010	2.23967	+0.00012	0.8362	-0.0029
2.24300	0.00005	0.8895	0.0010	2.24292	-0.00007	0.8913	+0.0018
2.24955	0.00005	0.9999	0.0010	2.24954	-0.00000	1.0000	+0.0001

Déviation moyenne :	0.00004	0.0009
Ecart moyen :	0.00006	0.0012
Déviation standard :	0.00006	0.0014

Fonction objective: 0.006083968Variance totale des erreurs:
0.000405598Nombre d'itérations: 5

C4 : Périodes de vibration du système 1-chlorobutane(1)+cyclohexane(2)
à T = 298.15 K

$\tau_{\exp}$	σ_{τ}	$X_{1,\exp}$	σ_X	τ_{cal}	$d\tau$	$X_{1,cal}$	dX
2.19562	0.00005	0.0001	0.0010	2.19562	+0.00000	0.0001	-0.0000
2.19816	0.00005	0.0475	0.0010	2.19808	-0.00007	0.0490	+0.0015
2.20050	0.00005	0.0925	0.0010	2.20046	-0.00004	0.0934	+0.0009
2.20298	0.00005	0.1386	0.0010	2.20298	+0.00000	0.1385	-0.0001
2.20544	0.00005	0.1831	0.0010	2.20548	+0.00004	0.1821	-0.0010
2.20825	0.00005	0.2339	0.0010	2.20836	+0.00011	0.2314	-0.0025
2.21415	0.00005	0.3276	0.0010	2.21410	-0.00005	0.3288	+0.0012
2.21728	0.00005	0.3779	0.0010	2.21717	-0.00011	0.3804	+0.0025
2.22537	0.00005	0.5215	0.0010	2.22549	+0.00012	0.5187	-0.0028
2.22915	0.00005	0.5789	0.0010	2.22917	+0.00001	0.5786	-0.0003
2.23227	0.00005	0.6251	0.0010	2.23220	-0.00008	0.6270	+0.0019
2.23617	0.00005	0.6895	0.0010	2.23618	+0.00001	0.6893	-0.0002
2.23900	0.00005	0.7313	0.0010	2.23897	-0.00003	0.7321	+0.0008
2.24064	0.00005	0.7579	0.0010	2.24066	+0.00001	0.7576	-0.0003
2.24479	0.00005	0.8218	0.0010	2.24486	+0.00007	0.8200	-0.0018
2.24995	0.00005	0.8935	0.0010	2.24993	-0.00002	0.8940	+0.0005
2.25304	0.00005	0.9375	0.0010	2.25300	-0.00004	0.9386	+0.0011
2.25719	0.00005	0.9999	0.0010	2.25718	-0.00000	1.0000	+0.0001
Déviation moyenne :					0.00004		0.0011
Ecart moyen :					0.00006		0.0014
Déviation standard :					0.00006		0.0015

Fonction objective: 0.006445380
Variance totale des erreurs: 0.000460384
Nombre d'itérations: 6

C5 : Périodes de vibration du système 1-chlorobutane(1)+heptane(2)
à T = 298.15 K

$\tau_{\exp}$	σ_{τ}	$X_{1,\exp}$	σ_X	τ_{cal}	$d\tau$	$X_{1,cal}$	dX
2.13963	0.00005	0.0001	0.0010	2.13963	+0.00000	0.0000	-0.0001
2.14842	0.00005	0.1023	0.0010	2.14845	+0.00003	0.1013	-0.0010
2.15369	0.00005	0.1601	0.0010	2.15369	+0.00000	0.1600	-0.0001
2.15876	0.00005	0.2136	0.0010	2.15873	-0.00003	0.2147	+0.0011
2.16971	0.00005	0.3271	0.0010	2.16970	-0.00002	0.3277	+0.0006
2.17943	0.00005	0.4204	0.0010	2.17942	-0.00001	0.4208	+0.0004
2.18452	0.00005	0.4711	0.0010	2.18460	+0.00007	0.4678	-0.0033
2.19055	0.00005	0.5192	0.0010	2.19053	-0.00001	0.5198	+0.0006
2.19704	0.00005	0.5729	0.0010	2.19701	-0.00003	0.5743	+0.0014
2.20250	0.00005	0.6186	0.0010	2.20250	-0.00001	0.6189	+0.0003
2.21510	0.00005	0.7160	0.0010	2.21510	-0.00000	0.7162	+0.0002
2.22167	0.00005	0.7643	0.0010	2.22167	-0.00000	0.7644	+0.0001
2.22839	0.00005	0.8128	0.0010	2.22840	+0.00001	0.8122	-0.0006
2.23532	0.00005	0.8596	0.0010	2.23532	-0.00000	0.8597	+0.0001
2.24235	0.00005	0.9067	0.0010	2.24235	+0.00000	0.9064	-0.0003
2.25719	0.00005	0.9999	0.0010	2.25719	-0.00000	1.0000	+0.0001

Déviation moyenne :	0.00001	0.0006
Ecart moyen :	0.00002	0.0010
Déviation standard :	0.00003	0.0011

Fonction objective: 0.009151695
Variance totale des erreurs: 0.000762641
Nombre d'itérations: 5

C6 : Périodes de vibration du système 2-chlorobutane(1)+heptane(2)
à T = 298.15 K

$\tau_{\exp}$	σ_{τ}	$X_{1,\exp}$	σ_X	τ_{cal}	$d\tau$	$X_{1,cal}$	dX
2.13963	0.00005	0.0001	0.0010	2.13963	+0.00000	0.0000	-0.0001
2.14405	0.00005	0.0528	0.0010	2.14407	+0.00003	0.0518	-0.0010
2.15039	0.00005	0.1243	0.0010	2.15032	-0.00007	0.1265	+0.0022
2.15734	0.00005	0.2121	0.0010	2.15740	+0.00006	0.2101	-0.0020
2.16222	0.00005	0.2664	0.0010	2.16225	+0.00003	0.2654	-0.0010
2.16828	0.00005	0.3297	0.0010	2.16825	-0.00003	0.3308	+0.0011
2.17401	0.00005	0.3892	0.0010	2.17399	-0.00003	0.3902	+0.0010
2.17799	0.00005	0.4280	0.0010	2.17795	-0.00004	0.4296	+0.0016
2.18740	0.00005	0.5218	0.0010	2.18746	+0.00006	0.5194	-0.0024
2.19306	0.00005	0.5702	0.0010	2.19307	+0.00001	0.5697	-0.0005
2.19863	0.00005	0.6183	0.0010	2.19864	+0.00001	0.6178	-0.0005
2.20533	0.00005	0.6709	0.0010	2.20528	-0.00005	0.6733	+0.0024
2.20913	0.00005	0.7071	0.0010	2.20917	+0.00004	0.7050	-0.0021
2.21693	0.00005	0.7660	0.0010	2.21692	-0.00001	0.7663	+0.0003
2.22198	0.00005	0.8022	0.0010	2.22193	-0.00005	0.8047	+0.0025
2.22894	0.00005	0.8583	0.0010	2.22896	+0.00002	0.8571	-0.0012
2.23569	0.00005	0.9062	0.0010	2.23570	+0.00001	0.9057	-0.0005
2.24150	0.00005	0.9467	0.0010	2.24151	+0.00001	0.9461	-0.0006
2.24955	0.00005	0.9999	0.0010	2.24954	-0.00000	1.0000	+0.0001
Déviation moyenne :					0.00003		0.0012
Ecart moyen :					0.00003		0.0015
Déviation standard :					0.00004		0.0016

Fonction objective: 0.009033253
Variance totale des erreurs: 0.000602217
Nombre d'itérations: 5

C7 : Indices de réfraction du système 1-chlorobutane(1)+toluène(2)
à T = 293.15

$n_{d,exp}$	σ_{n_d}	$X_{1,exp}$	σ_X	$n_{d,cal}$	dn_d	$X_{1,cal}$	dX
1.49310	0.00020	0.0001	0.0010	1.49309	-0.00001	0.0001	-0.0000
1.48780	0.00020	0.0520	0.0010	1.48794	+0.00014	0.0523	+0.0003
1.48110	0.00020	0.1081	0.0010	1.48226	+0.00116	0.1109	+0.0028
1.47800	0.00020	0.1485	0.0010	1.47853	+0.00053	0.1498	+0.0013
1.47320	0.00020	0.2077	0.0010	1.47305	-0.00015	0.2074	-0.0003
1.46950	0.00020	0.2499	0.0010	1.46913	-0.00037	0.2490	-0.0009
1.46440	0.00020	0.3089	0.0010	1.46369	-0.00071	0.3073	-0.0016
1.45940	0.00020	0.3511	0.0010	1.45958	+0.00018	0.3515	+0.0004
1.45490	0.00020	0.4018	0.0010	1.45493	+0.00003	0.4019	+0.0001
1.45090	0.00020	0.4453	0.0010	1.45093	+0.00003	0.4454	+0.0001
1.44200	0.00020	0.5497	0.0010	1.44146	-0.00054	0.5485	-0.0012
1.43620	0.00020	0.6018	0.0010	1.43650	+0.00030	0.6025	+0.0007
1.43210	0.00020	0.6454	0.0010	1.43247	+0.00037	0.6462	+0.0008
1.42810	0.00020	0.6950	0.0010	1.42798	-0.00012	0.6947	-0.0003
1.42390	0.00020	0.7492	0.0010	1.42310	-0.00080	0.7473	-0.0019
1.41800	0.00020	0.7987	0.0010	1.41824	+0.00024	0.7993	+0.0006
1.41280	0.00020	0.8480	0.0010	1.41349	+0.00069	0.8496	+0.0016
1.40580	0.00020	0.9248	0.0010	1.40621	+0.00041	0.9258	+0.0010
1.39900	0.00020	0.9999	0.0010	1.39901	+0.00001	0.9999	+0.0000
Déviation moyenne :					0.00036		0.0008
Ecart moyen :					0.00047		0.0011
Déviation standard :					0.00048		0.0011

Fonction objective: 0.001939830
Variance totale des erreurs: 0.000114108
Nombre d'itérations: 4

C8 : Indices de réfraction du système 2-chlorobutane(1)+toluène(2)
à T = 308.15 K

$n_{d,exp}$	σ_{n_d}	$X_{1,exp}$	σ_X	$n_{d,cal}$	dn_d	$X_{1,cal}$	dX
1.48800	0.00020	0.0001	0.0010	1.48799	-0.00001	0.0001	-0.0000
1.47750	0.00020	0.0914	0.0010	1.47830	+0.00080	0.0935	+0.0021
1.46700	0.00020	0.2051	0.0010	1.46694	-0.00006	0.2050	-0.0001
1.45800	0.00020	0.2979	0.0010	1.45769	-0.00031	0.2971	-0.0008
1.45110	0.00020	0.3637	0.0010	1.45107	-0.00003	0.3636	-0.0001
1.43720	0.00020	0.5020	0.0010	1.43736	+0.00016	0.5024	+0.0004
1.43050	0.00020	0.5754	0.0010	1.43024	-0.00026	0.5748	-0.0006
1.41800	0.00020	0.7013	0.0010	1.41784	-0.00016	0.7009	-0.0004
1.40780	0.00020	0.7976	0.0010	1.40819	+0.00039	0.7986	+0.0010
1.39690	0.00020	0.9105	0.0010	1.39700	+0.00010	0.9108	+0.0003
1.38800	0.00020	0.9999	0.0010	1.38801	+0.00001	0.9999	+0.0000

Déviation moyenne :	0.00021	0.0005
Ecart moyen :	0.00031	0.0008
Déviation standard :	0.00032	0.0008

Fonction objective: 0.002048825
Variance totale des erreurs: 0.000227647
Nombre d'itérations: 4

Annexe D : Correction des pressions.

La pression réelle de travail peut être soit un peu plus grande soit un peu plus petite que celle à laquelle on veut travailler. Les pressions mesurées sont donc ramenées à chaque mesure à des valeurs rondes (760, 600 ou 400 mmHg). Toutes les températures d'équilibre mesurées doivent en conséquence être systématiquement corrigées.

Une approximation sur l'équation d'Antoine permet de lier une petite variation de pression à une variation de température pour un corps pur. On alors :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P=cte} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{P=cte} \qquad (1)$$

Le tableau suivant donne la valeur du rapport $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{P=cte}$ pour chaque constituant autour des pressions de travail.

Constituant	$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)(mmHg/K)$		
	P = 760 mmHg	**P = 600 mmHg**	**P = 400mmHg**
1-Chlorobutane	0.04212952	0.05081170	0.07020569
2-Chlorobutane	0.04111682	0.04963680	0.06857030
Cyclohexane	0.04333490	0.05220032	0.07199097
Heptane	0.04450980	0.05366516	0.07411194
Toluène	0.04621887	0.05709840	0.07695008

Connaissant la valeur du rapport $\frac{\Delta P}{\Delta T}$,nous pouvons déterminer la variation ΔT pour une variation de ΔP connue pour chaque constituant pur.

Pour un mélange binaire, on peut en première approximation, évaluer la variation de température ΔT comme suit :

$$\Delta T = X_1 \Delta T_1 + X_2 \Delta T_2 \qquad (2)$$

où ΔT_1 et ΔT_2 sont les variations de températures des corps purs (1) et (2) pour la même variation de pression ΔP du mélange binaire.

Soit α et β deux constantes tel que:

$$\alpha = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_1 \text{ et } \beta = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_2$$

On remplaçant ΔT_1 et ΔT_2 par leurs expressions dans (2) on obtient :

$$\Delta T = \left[X_1(\alpha - \beta) + \beta\right]\Delta P$$

Annexe E : Coefficients de l'équation IPTS-68 .

$$log\ P = \sum_{i=0}^{6} g_i T^{i-2} + g_7\ log\ T$$

Coefficients	valeurs
g_0	$-0.9912729.10^{4}$
g_1	$-0.60170128.10^{4}$
g_2	$0.1887643854.10^{2}$
g_3	$-0.28354721.10^{-1}$
g_4	$0.17838301.10^{-4}$
g_5	$-0.84150417.10^{-9}$
g_6	$0.44412543.10^{-12}$
g_{n+1}	$0.2858487.10^{1}$

Annexe F : Tableaux de résultats des systèmes tests.

F1 : Paramètres de l'équation de Redlich-Kister

Système	**Paramètres**	**Nature**
2-Chlorobutane (1) + Toluène	A_0 = 0.0804 +/- .0354	Isotherme (*T = 333.15 K*)
	A_1 = 0.0739 +/- 0.0661	
Acètone (1) + Eau (2)	A_0 = 1.7364 +/- 0.0122	Isobare (*P = 760 mmHg*)
	A_1 = -0.2730 +/- .0389	

F2. : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) + Toluène (2) à T = 333.15 K.

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
158.33	158.28	0.03	60.00	60.21	-0.21	0.0321	0.0410	-0.0089	0.1397	0.1547	-0.0150
160.89	161.36	0.29	60.00	60.05	-0.05	0.0476	0.0497	-0.0021	0.1759	0.1836	-0.0077
173.81	174.46	0.37	60.00	60.10	-0.10	0.0643	0.0771	-0.0128	0.2594	0.2653	-0.0059
191.82	193.17	0.70	60.00	60.00	+0.00	0.1136	0.1184	-0.0048	0.3661	0.3694	-0.0033
235.42	237.65	0.95	60.00	59.94	+0.06	0.1961	0.2127	-0.0166	0.5652	0.5441	+0.0211
253.97	256.48	0.99	60.00	59.94	+0.06	0.2534	0.2521	+0.0013	0.5954	0.5990	-0.0036
271.63	274.29	0.98	60.00	59.97	+0.03	0.2876	0.2889	-0.0013	0.6407	0.6432	-0.0025
293.85	296.75	0.99	60.00	59.94	+0.06	0.3359	0.3371	-0.0012	0.6970	0.6930	+0.0040
319.86	322.93	0.96	60.00	59.92	+0.08	0.3972	0.3935	+0.0037	0.7382	0.7419	-0.0037
359.67	362.73	0.85	60.00	59.96	+0.04	0.4777	0.4794	-0.0017	0.8087	0.8017	+0.0070
414.28	417.05	0.67	60.00	60.00	+0.00	0.5974	0.6011	-0.0037	0.8781	0.8659	+0.0122
448.22	450.66	0.54	60.00	59.99	+0.01	0.6779	0.6802	-0.0023	0.9103	0.8991	+0.0112
481.65	483.63	0.41	60.00	59.97	+0.03	0.7584	0.7596	-0.0012	0.9384	0.9279	+0.0105
513.90	515.28	0.27	60.00	60.05	-0.05	0.8298	0.8332	-0.0034	0.9596	0.9517	+0.0079
531.02	532.52	0.28	60.00	59.13	+0.87	0.9479	0.9159	+0.0320	0.9756	0.9765	-0.0009
533.37	534.15	0.15	60.00	60.47	-0.47	0.8408	0.8610	-0.0202	0.9746	0.9601	+0.0145
562.69	562.94	0.04	60.00	60.25	-0.25	0.9294	0.9396	-0.0102	0.9897	0.9831	+0.0066
576.50	576.48	0.00	60.00	60.09	-0.09	0.9757	0.9794	-0.0037	0.9978	0.9943	+0.0035
Dév. standard :		0.63			0.25			0.0109			0.0094

Variance : 82.515
N. d'itérations: 6

F3. : Lissage des données P,T,x,y du système binaire acétone (1) + eau (2) à P = 760 mmHg.

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	759.35	+0.09	73.50	73.53	-0.03	0.0637	0.0752	-0.0115	0.6598	0.6570	+0.0028
760.00	758.04	+0.26	70.75	70.85	-0.10	0.0710	0.0929	-0.0218	0.6983	0.6965	+0.0018
760.00	759.13	+0.11	67.25	67.29	-0.04	0.1208	0.1277	-0.0069	0.7480	0.7449	+0.0031
760.00	757.21	+0.37	66.25	66.39	-0.14	0.1227	0.1387	-0.0160	0.7560	0.7555	+0.0005
760.00	757.83	+0.29	65.40	65.51	-0.11	0.1414	0.1530	-0.0116	0.7717	0.7665	+0.0052
760.00	761.47	-0.19	64.90	64.82	+0.08	0.1737	0.1686	+0.0050	0.7796	0.7760	+0.0035
760.00	759.26	+0.10	63.75	63.78	-0.03	0.1884	0.1919	-0.0034	0.7960	0.7875	+0.0085
760.00	761.22	-0.16	63.25	63.19	+0.06	0.2160	0.2134	+0.0026	0.7963	0.7951	+0.0012
760.00	764.10	-0.54	63.00	62.79	+0.21	0.2417	0.2345	+0.0072	0.8000	0.8007	-0.0007
760.00	762.76	-0.36	62.60	62.45	+0.15	0.2529	0.2492	+0.0038	0.8077	0.8041	+0.0036
760.00	765.33	-0.70	62.40	62.12	+0.28	0.2834	0.2778	+0.0057	0.8074	0.8089	-0.0015
760.00	763.59	-0.47	62.10	61.91	+0.19	0.2934	0.2902	+0.0032	0.8111	0.8107	+0.0004
760.00	762.72	-0.36	61.60	61.46	+0.14	0.3415	0.3399	+0.0015	0.8146	0.8160	-0.0014
760.00	755.57	+0.58	60.60	60.83	-0.23	0.4077	0.4095	-0.0018	0.8278	0.8214	+0.0064
760.00	753.92	+0.80	60.25	60.56	-0.31	0.4528	0.4554	-0.0026	0.8355	0.8245	+0.0110
760.00	754.44	+0.73	58.60	58.88	-0.28	0.6962	0.7018	-0.0056	0.8724	0.8598	+0.0126
Dév. standard :		0.44			0.17			0.0088			0.0054

Variance : 49.615
N. itérations: 10

F4. : Lissage des données P,T,x,y du système binaire benzène (1) + heptane (2) à P = 760 mmHg.

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
760.00	759.63	+0.05	95.83	95.85	-0.02	0.0519	0.0473	+0.0046	0.0854	0.0921	-0.0067
760.00	758.42	+0.21	94.64	94.71	-0.07	0.0854	0.0781	+0.0073	0.1324	0.1470	-0.0146
760.00	757.57	+0.32	93.45	93.56	-0.11	0.1074	0.1114	-0.0040	0.2003	0.2025	-0.0022
760.00	758.95	+0.14	88.44	88.49	-0.05	0.2960	0.2950	+0.0010	0.4410	0.4466	-0.0056
760.00	760.64	-0.08	85.57	85.54	+0.03	0.4420	0.4431	-0.0011	0.5938	0.5887	+0.0051
760.00	759.13	+0.11	83.76	83.80	-0.04	0.5474	0.5493	-0.0019	0.6755	0.6724	+0.0031
760.00	759.75	+0.03	83.43	83.44	-0.01	0.5760	0.5773	-0.0013	0.6962	0.6928	+0.0034
760.00	758.65	+0.18	82.83	82.89	-0.06	0.6142	0.6166	-0.0024	0.7244	0.7206	+0.0038
760.00	760.24	-0.03	82.64	82.63	+0.01	0.6420	0.6442	-0.0022	0.7477	0.7397	+0.0080
760.00	759.77	+0.03	82.24	82.25	-0.01	0.6755	0.6761	-0.0006	0.7628	0.7614	+0.0014
760.00	762.72	-0.36	82.02	81.90	+0.12	0.7236	0.7226	+0.0010	0.7958	0.7927	+0.0031
760.00	763.14	-0.41	81.93	81.79	+0.14	0.7384	0.7358	+0.0026	0.8001	0.8016	-0.0015
760.00	760.62	-0.08	81.26	81.23	+0.03	0.7850	0.7859	-0.0009	0.8397	0.8355	+0.0042
760.00	759.14	+0.11	80.85	80.89	-0.04	0.8205	0.8206	-0.0001	0.8585	0.8596	-0.0011
760.00	756.57	+0.45	80.33	80.49	-0.16	0.8604	0.8616	-0.0012	0.8871	0.8887	-0.0016
Dév. standard :		0.22			0.08			0.0028			0.0055

Variance : 11.430
N. itérations: 4

G1 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	598.16	+0.31	88.26	88.37	-0.11	0.0476	0.0584	-0.0108	0.1214	0.1156	+0.0058
600.00	601.82	-0.30	87.19	87.08	+0.11	0.0989	0.1012	-0.0023	0.2022	0.1915	+0.0107
600.00	601.74	-0.29	85.04	84.94	+0.10	0.1709	0.1681	+0.0028	0.3006	0.2971	+0.0035
600.00	600.40	-0.07	83.53	83.50	+0.03	0.2094	0.2145	-0.0051	0.3725	0.3620	+0.0105
600.00	598.54	+0.24	82.63	82.71	-0.08	0.2328	0.2394	-0.0066	0.3995	0.3943	+0.0052
600.00	599.69	+0.05	80.86	80.88	-0.02	0.3090	0.3135	-0.0045	0.4891	0.4812	+0.0079
600.00	599.50	+0.08	79.85	79.88	-0.03	0.3517	0.3560	-0.0043	0.5331	0.5257	+0.0074
600.00	599.16	+0.14	78.36	78.41	-0.05	0.4213	0.4246	-0.0033	0.5950	0.5905	+0.0045
600.00	599.93	+0.01	76.57	76.57	-0.00	0.5252	0.5272	-0.0020	0.6807	0.6750	+0.0057
600.00	600.61	-0.10	75.72	75.68	+0.04	0.5854	0.5853	+0.0001	0.7204	0.7180	+0.0024
600.00	600.61	-0.10	75.02	74.98	+0.04	0.6330	0.6333	-0.0003	0.7552	0.7515	+0.0037
600.00	599.99	+0.00	74.29	74.29	+0.00	0.6809	0.6824	-0.0015	0.7896	0.7846	+0.0050
600.00	601.49	-0.25	74.05	73.96	+0.09	0.7155	0.7146	+0.0009	0.8090	0.8058	+0.0032
600.00	601.61	-0.27	73.77	73.67	+0.10	0.7392	0.7390	+0.0002	0.8276	0.8217	+0.0059
600.00	600.51	-0.08	72.94	72.91	+0.03	0.8015	0.8018	-0.0003	0.8654	0.8624	+0.0030
600.00	601.11	-0.18	72.58	72.51	+0.07	0.8432	0.8431	+0.0001	0.8929	0.8894	+0.0035
600.00	599.61	+0.06	72.18	72.20	-0.02	0.8672	0.8668	+0.0004	0.9027	0.9051	-0.0024
600.00	598.84	+0.19	71.67	71.74	-0.07	0.9114	0.9129	-0.0015	0.9380	0.9364	+0.0016
Dév. standard :		0.18			0.07			0.0038			0.0057

Variance : 11.701
N. d'itérations: 4

G2 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	599.70	+0.05	85.39	85.41	-0.02	0.0857	0.0919	-0.0062	0.2262	0.2210	+0.0052
600.00	597.69	+0.38	83.52	83.65	-0.13	0.1140	0.1238	-0.0098	0.2836	0.2848	-0.0012
600.00	599.44	+0.09	82.41	82.44	-0.03	0.1420	0.1503	-0.0083	0.3410	0.3334	+0.0076
600.00	600.19	-0.03	81.19	81.18	+0.01	0.1699	0.1781	-0.0082	0.3931	0.3803	+0.0128
600.00	599.19	+0.14	79.26	79.31	-0.05	0.2134	0.2190	-0.0056	0.4468	0.4430	+0.0038
600.00	599.56	+0.07	77.53	77.55	-0.02	0.2575	0.2621	-0.0046	0.5068	0.5013	+0.0055
600.00	601.85	-0.31	76.12	76.00	+0.12	0.3046	0.3061	-0.0015	0.5703	0.5538	+0.0165
600.00	602.54	-0.42	74.59	74.44	+0.15	0.3571	0.3520	+0.0051	0.6097	0.6025	+0.0072
600.00	600.12	-0.02	71.39	71.38	+0.01	0.4421	0.4479	-0.0058	0.7056	0.6876	+0.0180
600.00	598.60	+0.23	69.47	69.55	-0.08	0.5059	0.5143	-0.0084	0.7536	0.7365	+0.0171
600.00	599.24	+0.13	68.05	68.09	-0.04	0.5727	0.5778	-0.0051	0.7906	0.7775	+0.0131
600.00	601.31	-0.22	66.99	66.91	+0.08	0.6384	0.6388	-0.0004	0.8255	0.8130	+0.0125
600.00	601.22	-0.20	65.73	65.65	+0.08	0.7031	0.7039	-0.0008	0.8616	0.8480	+0.0136
600.00	601.28	-0.21	64.86	64.78	+0.08	0.7533	0.7533	+0.0000	0.8830	0.8733	+0.0097
600.00	600.05	-0.01	63.58	63.58	+0.00	0.8206	0.8224	-0.0018	0.9163	0.9077	+0.0086
600.00	601.63	-0.27	62.78	62.68	+0.10	0.8866	0.8856	+0.0010	0.9460	0.9393	+0.0067
600.00	600.88	-0.15	62.09	62.03	+0.06	0.9267	0.9267	-0.0000	0.9660	0.9603	+0.0057
600.00	600.56	-0.09	61.40	61.36	+0.04	0.9729	0.9727	+0.0002	0.9872	0.9848	+0.0024
Dév. standard :		0.21			0.08			0.0052			0.0105

Variance : 26.210
N. d'itérations: 4

G3 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

P_{exp} $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	T_{exp} $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	600.15	-0.02	72.37	72.36	+0.01	0.0534	0.0514	+0.0020	0.0684	0.0715	-0.0031
600.00	600.60	-0.10	71.81	71.77	+0.04	0.1017	0.1027	-0.0010	0.1385	0.1355	+0.0030
600.00	600.31	-0.05	71.26	71.24	+0.02	0.1532	0.1548	-0.0016	0.1987	0.1949	+0.0038
600.00	599.86	+0.02	70.75	70.76	-0.01	0.2118	0.2110	+0.0008	0.2517	0.2538	-0.0021
600.00	599.89	+0.02	70.28	70.29	-0.01	0.2842	0.2845	-0.0003	0.3255	0.3250	+0.0005
600.00	599.95	+0.01	69.99	69.99	-0.00	0.3446	0.3452	-0.0006	0.3816	0.3802	+0.0014
600.00	600.07	-0.01	69.62	69.62	+0.00	0.4704	0.4705	-0.0001	0.4885	0.4883	+0.0002
600.00	600.64	-0.11	69.61	69.57	+0.04	0.5183	0.5191	-0.0008	0.5317	0.5294	+0.0023
600.00	600.26	-0.04	69.54	69.52	+0.02	0.6213	0.6216	-0.0003	0.6172	0.6166	+0.0006
600.00	600.43	-0.07	69.67	69.64	+0.03	0.7109	0.7064	+0.0045	0.6798	0.6913	-0.0115
600.00	600.47	-0.08	69.83	69.80	+0.03	0.7703	0.7667	+0.0036	0.7382	0.7471	-0.0089
600.00	598.95	+0.18	69.89	69.95	-0.06	0.8300	0.8282	+0.0018	0.8041	0.8071	-0.0030
600.00	600.35	-0.06	70.39	70.37	+0.02	0.8946	0.8957	-0.0011	0.8796	0.8778	+0.0018
600.00	599.85	+0.03	70.70	70.71	-0.01	0.9526	0.9518	+0.0008	0.9399	0.9412	-0.0013
Dév. standard :		0.07			0.03			0.0019			0.0044

Variance : 4.125
N. d'itérations: 4

G4 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	599.21	+0.13	71.38	71.43	-0.05	0.0514	0.0546	-0.0032	0.1010	0.0995	+0.0015
600.00	600.67	-0.11	69.48	69.44	+0.04	0.1345	0.1379	-0.0034	0.2339	0.2260	+0.0079
600.00	599.53	+0.08	67.91	67.94	-0.03	0.2051	0.2081	-0.0030	0.3197	0.3156	+0.0041
600.00	600.06	-0.01	67.12	67.12	+0.00	0.2536	0.2556	-0.0020	0.3738	0.3695	+0.0043
600.00	600.71	-0.12	66.35	66.31	+0.04	0.3085	0.3083	+0.0002	0.4262	0.4244	+0.0018
600.00	599.99	+0.00	65.45	65.45	-0.00	0.3654	0.3659	-0.0005	0.4811	0.4798	+0.0013
600.00	599.01	+0.17	64.63	64.69	-0.06	0.4199	0.4222	-0.0023	0.5333	0.5302	+0.0031
600.00	600.57	-0.10	64.24	64.20	+0.04	0.4726	0.4722	+0.0004	0.5732	0.5726	+0.0006
600.00	600.78	-0.13	63.73	63.68	+0.05	0.5258	0.5246	+0.0012	0.6140	0.6152	-0.0012
600.00	601.18	-0.20	63.38	63.31	+0.07	0.5685	0.5675	+0.0010	0.6491	0.6491	+0.0000
600.00	599.99	+0.00	62.89	62.89	-0.00	0.6099	0.6096	+0.0003	0.6809	0.6818	-0.0009
600.00	599.84	+0.03	62.50	62.51	-0.01	0.6580	0.6582	-0.0002	0.7193	0.7192	+0.0001
600.00	600.44	-0.07	62.06	62.03	+0.03	0.7334	0.7343	-0.0009	0.7809	0.7776	+0.0033
600.00	599.59	+0.07	61.78	61.81	-0.03	0.7660	0.7659	+0.0001	0.8011	0.8021	-0.0010
600.00	599.70	+0.05	61.58	61.60	-0.02	0.8065	0.8062	+0.0003	0.8325	0.8338	-0.0013
600.00	599.76	+0.04	61.45	61.47	-0.02	0.8344	0.8350	-0.0006	0.8581	0.8568	+0.0013
600.00	599.50	+0.08	61.22	61.25	-0.03	0.8838	0.8835	+0.0003	0.8953	0.8966	-0.0013
Dév. standard :		0.10			0.04			0.0016			0.0028

Variance : 2.840
N. d'itérations: 4

G5 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

P_{exp} $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	T_{exp} $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	599.64	+0.06	96.36	96.38	-0.02	0.1339	0.1390	-0.0051	0.2873	0.2823	+0.0050
600.00	600.01	-0.00	95.19	95.19	+0.00	0.1564	0.1678	-0.0114	0.3474	0.3314	+0.0160
600.00	598.76	+0.21	93.31	93.38	-0.07	0.1993	0.2103	-0.0110	0.4085	0.3985	+0.0100
600.00	599.51	+0.08	91.08	91.11	-0.03	0.2637	0.2692	-0.0055	0.4889	0.4821	+0.0068
600.00	598.85	+0.19	88.95	89.01	-0.06	0.3184	0.3245	-0.0061	0.5559	0.5514	+0.0045
600.00	599.17	+0.14	87.83	87.87	-0.04	0.3506	0.3569	-0.0063	0.5962	0.5884	+0.0078
600.00	599.92	+0.01	86.11	86.11	-0.00	0.4031	0.4097	-0.0066	0.6584	0.6434	+0.0150
600.00	600.25	-0.04	85.17	85.15	+0.02	0.4332	0.4395	-0.0063	0.6896	0.6719	+0.0177
600.00	601.27	-0.21	83.77	83.69	+0.08	0.4868	0.4875	-0.0007	0.7260	0.7142	+0.0118
600.00	600.33	-0.06	82.63	82.61	+0.02	0.5179	0.5217	-0.0038	0.7561	0.7421	+0.0140
600.00	600.60	-0.10	82.44	82.41	+0.03	0.5308	0.5290	+0.0018	0.7475	0.7478	-0.0003
600.00	601.24	-0.21	81.20	81.12	+0.08	0.5726	0.5746	-0.0020	0.7989	0.7816	+0.0173
600.00	600.23	-0.04	80.09	80.07	+0.02	0.6069	0.6107	-0.0038	0.8215	0.8064	+0.0151
600.00	601.96	-0.33	79.64	79.52	+0.12	0.6369	0.6346	+0.0023	0.8312	0.8219	+0.0093
600.00	601.22	-0.20	77.28	77.21	+0.07	0.7249	0.7240	+0.0009	0.8826	0.8746	+0.0080
600.00	601.00	-0.17	76.33	76.27	+0.06	0.7625	0.7625	-0.0000	0.9052	0.8951	+0.0101
600.00	601.11	-0.19	75.26	75.19	+0.07	0.8097	0.8092	+0.0005	0.9277	0.9184	+0.0093
600.00	600.27	-0.04	74.40	74.38	+0.02	0.8419	0.8434	-0.0015	0.9449	0.9345	+0.0104
600.00	600.77	-0.13	73.54	73.49	+0.05	0.8859	0.8856	+0.0003	0.9599	0.9533	+0.0066
Dév. standard :		0.15			0.05			0.0052			0.0112

Variance : 25.717
N. d'itérations: 3

G6 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

P_{exp} $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	T_{exp} $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
600.00	599.41	+0.10	99.63	99.66	-0.03	0.0351	0.0447	-0.0096	0.1276	0.1222	+0.0054
600.00	599.87	+0.02	96.79	96.80	-0.01	0.0794	0.0879	-0.0085	0.2393	0.2319	+0.0074
600.00	599.93	+0.01	93.01	93.01	+0.00	0.1347	0.1445	-0.0098	0.3704	0.3599	+0.0105
600.00	600.18	-0.03	89.36	89.34	+0.02	0.1930	0.2011	-0.0081	0.4816	0.4693	+0.0123
600.00	600.73	-0.12	88.22	88.17	+0.05	0.2142	0.2203	-0.0061	0.5167	0.5021	+0.0146
600.00	600.03	-0.00	85.46	85.45	+0.01	0.2554	0.2648	-0.0094	0.5868	0.5707	+0.0161
600.00	600.58	-0.10	84.06	84.02	+0.04	0.2856	0.2903	-0.0047	0.6195	0.6055	+0.0140
600.00	600.00	-0.00	83.26	83.25	+0.01	0.2956	0.3035	-0.0079	0.6376	0.6224	+0.0152
600.00	600.67	-0.11	82.11	82.07	+0.04	0.3258	0.3260	-0.0002	0.6567	0.6495	+0.0072
600.00	600.82	-0.14	79.49	79.44	+0.05	0.3761	0.3779	-0.0018	0.7180	0.7043	+0.0137
600.00	599.77	+0.04	75.84	75.85	-0.01	0.4516	0.4563	-0.0047	0.7832	0.7707	+0.0125
600.00	601.36	-0.23	73.79	73.71	+0.08	0.5149	0.5126	+0.0023	0.8184	0.8087	+0.0097
600.00	602.16	-0.36	71.31	71.18	+0.13	0.5904	0.5865	+0.0039	0.8630	0.8497	+0.0133
600.00	600.62	-0.10	69.22	69.18	+0.04	0.6497	0.6492	+0.0005	0.8856	0.8787	+0.0069
600.00	600.61	-0.10	66.77	66.73	+0.04	0.7413	0.7406	+0.0007	0.9194	0.9143	+0.0051
600.00	599.40	+0.10	64.26	64.30	-0.04	0.8389	0.8418	-0.0029	0.9596	0.9486	+0.0110
600.00	599.31	+0.12	62.11	62.15	-0.04	0.9384	0.9412	-0.0028	0.9897	0.9805	+0.0092
Dèv. standard :		0.13			0.05			0.0059			0.0113

Variance : 28.147
N. d'itérations: 3

G7 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	401.44	-0.36	75.15	75.01	+0.14	0.0932	0.0891	+0.0041	0.1815	0.1775	+0.0040
400.00	401.04	-0.26	72.62	72.52	+0.10	0.1704	0.1688	+0.0016	0.3108	0.3062	+0.0046
400.00	399.93	+0.02	71.15	71.16	-0.01	0.2107	0.2151	-0.0044	0.3780	0.3708	+0.0072
400.00	399.18	+0.21	70.02	70.10	-0.08	0.2510	0.2541	-0.0031	0.4200	0.4202	-0.0002
400.00	399.61	+0.10	69.12	69.16	-0.04	0.2990	0.2944	+0.0046	0.4550	0.4672	-0.0122
400.00	400.67	-0.17	68.19	68.12	+0.07	0.3442	0.3444	-0.0002	0.5259	0.5204	+0.0055
400.00	398.87	+0.28	66.51	66.62	-0.11	0.4067	0.4127	-0.0060	0.5924	0.5858	+0.0066
400.00	400.39	-0.10	64.82	64.78	+0.04	0.5259	0.5243	+0.0016	0.6765	0.6783	-0.0018
400.00	400.72	-0.18	64.07	64.00	+0.07	0.5789	0.5769	+0.0020	0.7164	0.7174	-0.0010
400.00	399.72	+0.07	63.12	63.15	-0.03	0.6328	0.6322	+0.0006	0.7524	0.7563	-0.0039
400.00	399.23	+0.19	62.36	62.44	-0.08	0.6838	0.6839	-0.0001	0.7862	0.7912	-0.0050
400.00	399.72	+0.07	62.08	62.11	-0.03	0.7145	0.7133	+0.0012	0.8045	0.8105	-0.0060
400.00	400.82	-0.20	61.28	61.20	+0.08	0.8011	0.7994	+0.0017	0.8652	0.8661	-0.0009
400.00	401.09	-0.27	60.89	60.78	+0.11	0.8430	0.8409	+0.0021	0.8915	0.8928	-0.0013
400.00	400.63	-0.16	60.44	60.38	+0.06	0.8793	0.8780	+0.0013	0.9158	0.9169	-0.0011
400.00	399.86	+0.03	59.99	60.00	-0.01	0.9115	0.9115	+0.0000	0.9383	0.9390	-0.0007
Dév. standard :		0.19			0.07			0.0028			0.0050

Variance : 9.748
N. d'itérations: 4

G8 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	401.69	-0.42	74.96	74.80	+0.16	0.0857	0.0615	+0.0242	0.1495	0.1597	-0.0102
400.00	399.27	+0.18	71.39	71.46	-0.07	0.1140	0.1240	-0.0100	0.2996	0.2941	+0.0055
400.00	400.25	-0.06	70.54	70.51	+0.03	0.1420	0.1454	-0.0034	0.3410	0.3344	+0.0066
400.00	399.33	+0.17	68.95	69.01	-0.06	0.1699	0.1771	-0.0072	0.3931	0.3894	+0.0037
400.00	399.61	+0.10	67.12	67.15	-0.03	0.2134	0.2214	-0.0080	0.4668	0.4578	+0.0090
400.00	400.13	-0.03	65.64	65.62	+0.02	0.2575	0.2612	-0.0037	0.5202	0.5121	+0.0081
400.00	399.87	+0.03	63.93	63.94	-0.01	0.3046	0.3069	-0.0023	0.5703	0.5671	+0.0032
400.00	400.48	-0.12	62.34	62.29	+0.05	0.3571	0.3577	-0.0006	0.6275	0.6205	+0.0070
400.00	399.79	+0.05	59.64	59.66	-0.02	0.4421	0.4456	-0.0035	0.7056	0.6978	+0.0078
400.00	400.22	-0.05	58.11	58.09	+0.02	0.5059	0.5080	-0.0021	0.7536	0.7436	+0.0100
400.00	399.59	+0.10	56.46	56.50	-0.04	0.5727	0.5751	-0.0024	0.7906	0.7867	+0.0039
400.00	400.18	-0.05	55.25	55.23	+0.02	0.6384	0.6384	-0.0000	0.8255	0.8229	+0.0026
400.00	400.86	-0.22	54.17	54.08	+0.09	0.7031	0.7018	+0.0013	0.8616	0.8561	+0.0055
400.00	401.10	-0.27	53.35	53.24	+0.11	0.7533	0.7509	+0.0024	0.8830	0.8803	+0.0027
400.00	400.32	-0.08	52.08	52.05	+0.03	0.8206	0.8204	+0.0002	0.9163	0.9134	+0.0029
400.00	401.02	-0.26	51.21	51.11	+0.10	0.8866	0.8846	+0.0020	0.9460	0.9436	+0.0024
400.00	401.00	-0.25	50.61	50.51	+0.10	0.9267	0.9250	+0.0017	0.9660	0.9628	+0.0032
400.00	400.70	-0.18	49.89	49.82	+0.07	0.9729	0.9716	+0.0013	0.9872	0.9856	+0.0016
Dév. standard :		0.18			0.07			0.0069			0.0060

Variance : 21.886
N. d'itérations: 3

G9 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	400.17	-0.04	60.25	60.23	+0.02	0.0490	0.0494	-0.0004	0.0714	0.0702	+0.0012
400.00	400.31	-0.08	59.67	59.64	+0.03	0.1020	0.1024	-0.0004	0.1385	0.1368	+0.0017
400.00	400.20	-0.05	59.19	59.17	+0.02	0.1516	0.1518	-0.0002	0.1940	0.1930	+0.0010
400.00	400.74	-0.18	58.84	58.77	+0.07	0.2096	0.2102	-0.0006	0.2568	0.2536	+0.0032
400.00	400.46	-0.11	58.35	58.30	+0.05	0.2903	0.2882	+0.0021	0.3232	0.3276	-0.0044
400.00	400.40	-0.10	58.10	58.06	+0.04	0.3461	0.3460	+0.0001	0.3794	0.3791	+0.0003
400.00	399.93	+0.02	57.72	57.73	-0.01	0.4663	0.4655	+0.0008	0.4787	0.4808	-0.0021
400.00	399.51	+0.12	57.59	57.64	-0.05	0.5218	0.5207	+0.0011	0.5241	0.5271	-0.0030
400.00	400.04	-0.01	57.67	57.67	+0.00	0.5772	0.5774	-0.0002	0.5756	0.5750	+0.0006
400.00	399.62	+0.09	57.64	57.68	-0.04	0.6404	0.6354	+0.0050	0.6121	0.6249	-0.0128
400.00	400.08	-0.02	57.82	57.81	+0.01	0.7010	0.6989	+0.0021	0.6763	0.6815	-0.0052
400.00	400.16	-0.04	58.01	57.99	+0.02	0.7660	0.7653	+0.0007	0.7416	0.7434	-0.0018
400.00	399.71	+0.07	58.20	58.23	-0.03	0.8369	0.8351	+0.0018	0.8092	0.8127	-0.0035
400.00	400.17	-0.04	58.58	58.56	+0.02	0.8964	0.8960	+0.0004	0.8765	0.8776	-0.0011
400.00	399.81	+0.05	58.85	58.87	-0.02	0.9513	0.9507	+0.0006	0.9392	0.9399	-0.0007
Dév. standard :		0.08			0.03			0.0017			0.0041

Variance : 3.831
N. d'itérations: 4

G10 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	399.86	+0.03	59.37	59.38	-0.01	0.0520	0.0526	-0.0006	0.0989	0.0989	+0.0000
400.00	399.92	+0.02	57.31	57.32	-0.01	0.1386	0.1409	-0.0023	0.2374	0.2340	+0.0034
400.00	400.65	-0.16	56.28	56.21	+0.07	0.2008	0.2012	-0.0004	0.3149	0.3106	+0.0043
400.00	400.55	-0.14	55.44	55.38	+0.06	0.2501	0.2506	-0.0005	0.3705	0.3666	+0.0039
400.00	400.16	-0.04	54.57	54.55	+0.02	0.3053	0.3051	+0.0002	0.4234	0.4231	+0.0003
400.00	399.32	+0.17	53.59	53.66	-0.07	0.3684	0.3697	-0.0013	0.4845	0.4846	-0.0001
400.00	400.11	-0.03	53.17	53.16	+0.01	0.4180	0.4178	+0.0002	0.5274	0.5274	+0.0000
400.00	400.00	-0.00	52.67	52.67	+0.00	0.4634	0.4637	-0.0003	0.5674	0.5665	+0.0009
400.00	400.63	-0.16	52.23	52.17	+0.06	0.5228	0.5215	+0.0013	0.6127	0.6137	-0.0010
400.00	399.74	+0.06	51.66	51.69	-0.03	0.5710	0.5702	+0.0008	0.6494	0.6526	-0.0032
400.00	400.32	-0.08	51.43	51.40	+0.03	0.6116	0.6121	-0.0005	0.6879	0.6853	+0.0026
400.00	399.65	+0.09	50.99	51.03	-0.04	0.6578	0.6568	+0.0010	0.7162	0.7201	-0.0039
400.00	400.36	-0.09	50.63	50.59	+0.04	0.7323	0.7308	+0.0015	0.7742	0.7776	-0.0034
400.00	399.47	+0.13	50.28	50.33	-0.05	0.7662	0.7648	+0.0014	0.7989	0.8042	-0.0053
400.00	400.79	-0.20	50.29	50.21	+0.08	0.8065	0.8047	+0.0018	0.8325	0.8357	-0.0032
400.00	399.88	+0.03	49.98	49.99	-0.01	0.8367	0.8359	+0.0008	0.8584	0.8608	-0.0024
400.00	399.82	+0.04	49.76	49.78	-0.02	0.8838	0.8824	+0.0014	0.8946	0.8987	-0.0041
Dév. standard :		0.11			0.04			0.0011			0.0030

Variance : 2.865
N. d'itérations: 3

G11 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	399.43	+0.14	83.45	83.50	-0.05	0.1285	0.1328	-0.0043	0.2862	0.2852	+0.0010
400.00	399.88	+0.03	82.16	82.17	-0.01	0.1618	0.1660	-0.0042	0.3474	0.3425	+0.0049
400.00	400.04	-0.01	80.70	80.69	+0.01	0.1972	0.2038	-0.0066	0.4128	0.4024	+0.0104
400.00	400.04	-0.01	79.17	79.16	+0.01	0.2401	0.2444	-0.0043	0.4686	0.4610	+0.0076
400.00	400.14	-0.03	76.52	76.51	+0.01	0.3173	0.3198	-0.0025	0.5629	0.5566	+0.0063
400.00	399.86	+0.04	75.27	75.28	-0.01	0.3506	0.3559	-0.0053	0.6069	0.5971	+0.0098
400.00	400.35	-0.09	73.75	73.71	+0.04	0.4031	0.4061	-0.0030	0.6595	0.6485	+0.0110
400.00	400.26	-0.06	72.82	72.79	+0.03	0.4332	0.4359	-0.0027	0.6863	0.6766	+0.0097
400.00	400.11	-0.03	71.25	71.24	+0.01	0.4868	0.4882	-0.0014	0.7273	0.7221	+0.0052
400.00	400.09	-0.02	70.51	70.50	+0.01	0.5104	0.5141	-0.0037	0.7549	0.7430	+0.0119
400.00	398.60	+0.35	69.75	69.89	-0.14	0.5308	0.5321	-0.0013	0.7432	0.7570	-0.0138
400.00	400.88	-0.22	69.12	69.04	+0.08	0.5716	0.5695	+0.0021	0.7893	0.7843	+0.0050
400.00	399.37	+0.16	67.73	67.79	-0.06	0.6069	0.6128	-0.0059	0.8258	0.8139	+0.0119
400.00	401.04	-0.26	67.49	67.39	+0.10	0.6359	0.6331	+0.0028	0.8312	0.8269	+0.0043
400.00	400.65	-0.16	65.21	65.15	+0.06	0.7249	0.7237	+0.0012	0.8848	0.8799	+0.0049
400.00	401.39	-0.35	64.38	64.24	+0.14	0.7693	0.7650	+0.0043	0.9041	0.9014	+0.0027
400.00	400.58	-0.15	63.24	63.18	+0.06	0.8108	0.8097	+0.0011	0.9277	0.9231	+0.0046
400.00	400.69	-0.17	62.59	62.52	+0.07	0.8419	0.8404	+0.0015	0.9416	0.9372	+0.0044
400.00	400.44	-0.11	61.62	61.58	+0.04	0.8848	0.8843	+0.0005	0.9609	0.9560	+0.0049
Dév. standard :		0.16			0.06			0.0035			0.0079

Variance : 14.341
N. d'itérations: 3

G12 : Lissage des données P,T,x,y du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

$P_{\exp}$ $(mmHg)$	P_{cal} $(mmHg)$	$\delta P/P$ $(\%)$	$T_{\exp}$ $(°C)$	T_{cal} $(°C)$	δT $(°C)$	$X_{1,\exp}$	$X_{1,cal}$	δX_1	$Y_{1,\exp}$	$Y_{1,cal}$	δY_1
400.00	399.93	+0.02	86.37	86.38	-0.01	0.0461	0.0508	-0.0047	0.1472	0.1438	+0.0034
400.00	399.80	+0.05	85.43	85.45	-0.02	0.0592	0.0649	-0.0057	0.1850	0.1817	+0.0033
400.00	400.73	-0.18	79.75	79.68	+0.07	0.1538	0.1542	-0.0004	0.4021	0.3939	+0.0082
400.00	400.64	-0.16	78.39	78.33	+0.06	0.1759	0.1752	+0.0007	0.4428	0.4365	+0.0063
400.00	400.44	-0.11	77.82	77.78	+0.04	0.1829	0.1838	-0.0009	0.4591	0.4530	+0.0061
400.00	399.64	+0.09	76.32	76.35	-0.03	0.1961	0.2057	-0.0096	0.5021	0.4934	+0.0087
400.00	399.98	+0.01	73.00	73.00	+0.00	0.2574	0.2625	-0.0051	0.5927	0.5845	+0.0082
400.00	399.64	+0.09	70.31	70.34	-0.03	0.3046	0.3103	-0.0057	0.6537	0.6480	+0.0057
400.00	400.33	-0.08	70.30	70.26	+0.04	0.3100	0.3127	-0.0027	0.6615	0.6509	+0.0106
400.00	399.68	+0.08	68.51	68.54	-0.03	0.3399	0.3454	-0.0055	0.6950	0.6880	+0.0070
400.00	399.42	+0.15	63.20	63.25	-0.05	0.4575	0.4633	-0.0058	0.7983	0.7903	+0.0080
400.00	400.10	-0.02	62.76	62.75	+0.01	0.4756	0.4775	-0.0019	0.8088	0.7999	+0.0089
400.00	400.88	-0.22	61.66	61.57	+0.09	0.5139	0.5105	+0.0034	0.8267	0.8207	+0.0060
400.00	400.79	-0.20	59.49	59.41	+0.08	0.5773	0.5742	+0.0031	0.8589	0.8551	+0.0038
400.00	401.02	-0.25	57.15	57.05	+0.10	0.6588	0.6552	+0.0036	0.8952	0.8907	+0.0045
400.00	400.63	-0.16	54.96	54.90	+0.06	0.7402	0.7389	+0.0013	0.9284	0.9210	+0.0074
400.00	400.18	-0.05	52.67	52.65	+0.02	0.8389	0.8381	+0.0008	0.9505	0.9520	-0.0015
400.00	399.54	+0.11	50.31	50.36	-0.05	0.9465	0.9487	-0.0022	0.9897	0.9845	+0.0052
Dév. standard :		0.13			0.05			0.0042			0.0067

Variance : 12.642
N. d'itérations: 4

G13 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	90.52	0.000	0.0000	1.1979	1.0000	0.00
600.00	88.66	0.050	0.0998	1.1954	1.0001	27.03
600.00	86.93	0.100	0.1895	1.1902	1.0004	53.29
600.00	85.30	0.150	0.2701	1.1827	1.0014	78.42
600.00	83.80	0.200	0.3424	1.1731	1.0031	102.08
600.00	82.41	0.250	0.4075	1.1618	1.0059	123.93
600.00	81.12	0.300	0.4663	1.1492	1.0101	143.62
600.00	79.94	0.350	0.5196	1.1356	1.0159	160.82
600.00	78.85	0.400	0.5681	1.1214	1.0237	175.18
600.00	77.86	0.450	0.6127	1.1068	1.0336	186.35
600.00	76.94	0.500	0.6538	1.0922	1.0462	194.01
600.00	76.10	0.550	0.6922	1.0778	1.0617	197.79
600.00	75.33	0.600	0.7284	1.0639	1.0805	197.35
600.00	74.62	0.650	0.7629	1.0508	1.1031	192.35
600.00	73.97	0.700	0.7962	1.0387	1.1300	182.44
600.00	73.36	0.750	0.8288	1.0278	1.1618	167.25
600.00	72.80	0.800	0.8612	1.0184	1.1992	146.45
600.00	72.29	0.850	0.8940	1.0107	1.2430	119.68
600.00	71.81	0.900	0.9275	1.0049	1.2940	86.59
600.00	71.38	0.950	0.9626	1.0013	1.3536	46.81
600.00	71.00	1.000	1.0000	1.0000	1.4228	-0.00

G14 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	90.52	0.000	0.0000	1.1806	1.0000	0.00
600.00	87.61	0.050	0.1274	1.1856	0.9999	25.27
600.00	84.90	0.100	0.2377	1.1866	0.9999	50.53
600.00	82.39	0.150	0.3328	1.1840	1.0002	75.34
600.00	80.08	0.200	0.4147	1.1783	1.0012	99.23
600.00	77.96	0.250	0.4856	1.1699	1.0033	121.77
600.00	76.03	0.300	0.5470	1.1592	1.0068	142.51
600.00	74.27	0.350	0.6006	1.1467	1.0121	161.03
600.00	72.67	0.400	0.6476	1.1329	1.0195	176.88
600.00	71.21	0.450	0.6893	1.1181	1.0295	189.63
600.00	69.88	0.500	0.7265	1.1029	1.0424	198.85
600.00	68.66	0.550	0.7600	1.0875	1.0587	204.10
600.00	67.55	0.600	0.7908	1.0724	1.0790	204.94
600.00	66.52	0.650	0.8192	1.0579	1.1038	200.93
600.00	65.56	0.700	0.8460	1.0443	1.1338	191.63
600.00	64.67	0.750	0.8717	1.0320	1.1699	176.59
600.00	63.83	0.800	0.8967	1.0213	1.2128	155.37
600.00	63.04	0.850	0.9215	1.0124	1.2638	127.54
600.00	62.28	0.900	0.9466	1.0057	1.3241	92.66
600.00	61.56	0.950	0.9726	1.0015	1.3954	50.29
600.00	60.86	1.000	1.0000	1.0000	1.4796	-0.00

G15 : Variables d'équilibres calculées du système binaire1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	72.99	0.000	0.0000	1.3861	1.0000	0.00
600.00	72.27	0.050	0.0696	1.3389	1.0009	44.32
600.00	71.67	0.100	0.1324	1.2963	1.0035	83.44
600.00	71.17	0.150	0.1897	1.2576	1.0079	117.48
600.00	70.75	0.200	0.2427	1.2227	1.0139	146.55
600.00	70.40	0.250	0.2923	1.1913	1.0216	170.74
600.00	70.11	0.300	0.3394	1.1630	1.0310	190.15
600.00	69.88	0.350	0.3845	1.1376	1.0420	204.86
600.00	69.69	0.400	0.4282	1.1148	1.0547	214.96
600.00	69.56	0.450	0.4710	1.0946	1.0690	220.51
600.00	69.46	0.500	0.5133	1.0768	1.0850	221.58
600.00	69.41	0.550	0.5555	1.0611	1.1028	218.26
600.00	69.40	0.600	0.5980	1.0474	1.1222	210.59
600.00	69.43	0.650	0.6413	1.0357	1.1435	198.65
600.00	69.51	0.700	0.6856	1.0259	1.1665	182.49
600.00	69.63	0.750	0.7314	1.0177	1.1913	162.18
600.00	69.79	0.800	0.7792	1.0112	1.2180	137.76
600.00	70.01	0.850	0.8294	1.0062	1.2466	109.29
600.00	70.28	0.900	0.8825	1.0027	1.2771	76.81
600.00	70.60	0.950	0.9391	1.0007	1.3097	40.37
600.00	71.00	1.000	1.0000	1.0000	1.3443	-0.00

G16 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	72.99	0.000	0.0000	1.3648	1.0000	0.00
600.00	71.50	0.050	0.0916	1.3265	1.0007	42.47
600.00	70.19	0.100	0.1716	1.2909	1.0029	80.44
600.00	69.04	0.150	0.2424	1.2577	1.0067	113.96
600.00	68.02	0.200	0.3058	1.2269	1.0120	143.07
600.00	67.11	0.250	0.3633	1.1983	1.0189	167.78
600.00	66.30	0.300	0.4161	1.1719	1.0276	188.09
600.00	65.57	0.350	0.4649	1.1476	1.0380	204.01
600.00	64.91	0.400	0.5107	1.1254	1.0503	215.53
600.00	64.32	0.450	0.5540	1.1050	1.0645	222.61
600.00	63.79	0.500	0.5954	1.0866	1.0808	225.26
600.00	63.30	0.550	0.6354	1.0701	1.0993	223.42
600.00	62.87	0.600	0.6744	1.0553	1.1202	217.09
600.00	62.48	0.650	0.7129	1.0424	1.1435	206.22
600.00	62.13	0.700	0.7512	1.0312	1.1695	190.78
600.00	61.82	0.750	0.7897	1.0217	1.1983	170.74
600.00	61.54	0.800	0.8289	1.0139	1.2303	146.05
600.00	61.31	0.850	0.8690	1.0078	1.2655	116.68
600.00	61.12	0.900	0.9105	1.0035	1.3044	82.58
600.00	60.97	0.950	0.9540	1.0009	1.3471	43.71
600.00	60.86	1.000	1.0000	1.0000	1.3942	-0.00

G17 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	102.51	0.000	0.0000	0.9713	1.0000	0.00
600.00	100.22	0.050	0.1106	0.9807	0.9998	-3.74
600.00	97.99	0.100	0.2109	0.9887	0.9991	-6.00
600.00	95.83	0.150	0.3014	0.9953	0.9982	-6.98
600.00	93.76	0.200	0.3828	1.0006	0.9970	-6.88
600.00	91.77	0.250	0.4560	1.0048	0.9958	-5.88
600.00	89.87	0.300	0.5217	1.0079	0.9947	-4.16
600.00	88.06	0.350	0.5807	1.0100	0.9937	-1.92
600.00	86.34	0.400	0.6337	1.0112	0.9930	0.69
600.00	84.70	0.450	0.6815	1.0117	0.9926	3.47
600.00	83.14	0.500	0.7247	1.0116	0.9927	6.28
600.00	81.66	0.550	0.7637	1.0109	0.9935	8.94
600.00	80.25	0.600	0.7992	1.0098	0.9949	11.28
600.00	78.91	0.650	0.8316	1.0084	0.9972	13.16
600.00	77.63	0.700	0.8613	1.0069	1.0005	14.41
600.00	76.41	0.750	0.8886	1.0052	1.0048	14.87
600.00	75.25	0.800	0.9139	1.0037	1.0103	14.39
600.00	74.13	0.850	0.9375	1.0022	1.0171	12.81
600.00	73.05	0.900	0.9595	1.0011	1.0255	9.99
600.00	72.01	0.950	0.9803	1.0003	1.0354	5.77
600.00	71.00	1.000	1.0000	1.0000	1.0472	-0.00

G18 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 600 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
600.00	102.51	0.000	0.0000	0.9068	1.0000	0.00
600.00	99.25	0.050	0.1361	0.9490	0.9989	-11.46
600.00	95.89	0.100	0.2607	0.9855	0.9958	-16.00
600.00	92.55	0.150	0.3713	1.0159	0.9916	-14.73
600.00	89.31	0.200	0.4672	1.0403	0.9866	-8.71
600.00	86.23	0.250	0.5490	1.0588	0.9816	1.06
600.00	83.34	0.300	0.6181	1.0718	0.9771	13.59
600.00	80.68	0.350	0.6761	1.0797	0.9737	27.96
600.00	78.25	0.400	0.7249	1.0829	0.9720	43.28
600.00	76.03	0.450	0.7660	1.0822	0.9725	58.68
600.00	74.01	0.500	0.8008	1.0782	0.9758	73.33
600.00	72.19	0.550	0.8306	1.0715	0.9826	86.39
600.00	70.53	0.600	0.8564	1.0628	0.9935	97.05
600.00	69.03	0.650	0.8791	1.0529	1.0093	104.50
600.00	67.64	0.700	0.8993	1.0423	1.0307	107.94
600.00	66.37	0.750	0.9177	1.0318	1.0588	106.57
600.00	65.17	0.800	0.9349	1.0219	1.0948	99.60
600.00	64.04	0.850	0.9512	1.0131	1.1400	86.23
600.00	62.96	0.900	0.9672	1.0062	1.1963	65.69
600.00	61.90	0.950	0.9833	1.0017	1.2658	37.20
600.00	60.86	1.000	1.0000	1.0000	1.3513	-0.00

G19 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	77.99	0.000	0.0000	1.2255	1.0000	0.00
400.00	76.14	0.050	0.1046	1.2140	1.0003	28.85
400.00	74.45	0.100	0.1966	1.2012	1.0011	55.88
400.00	72.89	0.150	0.2781	1.1874	1.0028	80.91
400.00	71.47	0.200	0.3505	1.1729	1.0054	103.75
400.00	70.16	0.250	0.4152	1.1579	1.0092	124.18
400.00	68.96	0.300	0.4734	1.1427	1.0143	142.02
400.00	67.86	0.350	0.5261	1.1273	1.0209	157.06
400.00	66.84	0.400	0.5742	1.1121	1.0293	169.08
400.00	65.91	0.450	0.6184	1.0972	1.0396	177.89
400.00	65.05	0.500	0.6594	1.0827	1.0522	183.26
400.00	64.25	0.550	0.6977	1.0690	1.0672	184.98
400.00	63.52	0.600	0.7339	1.0561	1.0849	182.83
400.00	62.83	0.650	0.7684	1.0441	1.1057	176.60
400.00	62.19	0.700	0.8018	1.0333	1.1299	166.06
400.00	61.59	0.750	0.8343	1.0237	1.1579	150.99
400.00	61.04	0.800	0.8665	1.0156	1.1903	131.18
400.00	60.51	0.850	0.8987	1.0090	1.2274	106.40
400.00	60.02	0.900	0.9314	1.0041	1.2700	76.42
400.00	59.56	0.950	0.9650	1.0011	1.3187	41.03
400.00	59.13	1.000	1.0000	1.0000	1.3744	-0.00

G20 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Heptane (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	77.99	0.000	0.0000	1.1614	1.0000	0.00
400.00	75.19	0.050	0.1322	1.1665	0.9999	22.03
400.00	72.59	0.100	0.2456	1.1680	0.9998	44.15
400.00	70.18	0.150	0.3427	1.1662	1.0001	65.95
400.00	67.97	0.200	0.4259	1.1614	1.0009	87.00
400.00	65.94	0.250	0.4975	1.1542	1.0028	106.91
400.00	64.09	0.300	0.5593	1.1448	1.0059	125.28
400.00	62.40	0.350	0.6129	1.1337	1.0106	141.72
400.00	60.86	0.400	0.6598	1.1213	1.0174	155.84
400.00	59.45	0.450	0.7012	1.1080	1.0264	167.24
400.00	58.17	0.500	0.7380	1.0942	1.0381	175.52
400.00	56.99	0.550	0.7712	1.0802	1.0530	180.30
400.00	55.90	0.600	0.8013	1.0665	1.0715	181.17
400.00	54.89	0.650	0.8291	1.0532	1.0941	177.74
400.00	53.96	0.700	0.8552	1.0408	1.1214	169.61
400.00	53.08	0.750	0.8799	1.0295	1.1542	156.38
400.00	52.25	0.800	0.9038	1.0196	1.1931	137.66
400.00	51.46	0.850	0.9273	1.0115	1.2393	113.06
400.00	50.71	0.900	0.9509	1.0053	1.2938	82.17
400.00	49.98	0.950	0.9750	1.0014	1.3580	44.61
400.00	49.27	1.000	1.0000	1.0000	1.4335	-0.00

G21: Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	60.81	0.000	0.0000	1.4309	1.0000	0.00
400.00	60.11	0.050	0.0710	1.3731	1.0011	46.70
400.00	59.54	0.100	0.1340	1.3217	1.0042	87.46
400.00	59.07	0.150	0.1910	1.2760	1.0092	122.49
400.00	58.69	0.200	0.2433	1.2354	1.0161	152.00
400.00	58.37	0.250	0.2922	1.1995	1.0249	176.15
400.00	58.12	0.300	0.3383	1.1677	1.0354	195.11
400.00	57.92	0.350	0.3826	1.1397	1.0476	209.06
400.00	57.77	0.400	0.4256	1.1150	1.0614	218.14
400.00	57.66	0.450	0.4678	1.0935	1.0768	222.50
400.00	57.59	0.500	0.5097	1.0748	1.0937	222.30
400.00	57.56	0.550	0.5517	1.0587	1.1121	217.69
400.00	57.57	0.600	0.5943	1.0449	1.1320	208.79
400.00	57.62	0.650	0.6377	1.0333	1.1532	195.76
400.00	57.71	0.700	0.6825	1.0237	1.1757	178.73
400.00	57.84	0.750	0.7288	1.0160	1.1995	157.84
400.00	58.00	0.800	0.7773	1.0099	1.2245	133.22
400.00	58.22	0.850	0.8282	1.0054	1.2505	105.00
400.00	58.47	0.900	0.8819	1.0023	1.2776	73.31
400.00	58.78	0.950	0.9390	1.0006	1.3056	38.27
400.00	59.13	1.000	1.0000	1.0000	1.3344	-0.00

G22 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Cyclohexane (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	60.81	0.000	0.0000	1.3948	1.0000	0.00
400.00	59.36	0.050	0.0944	1.3461	1.0009	43.47
400.00	58.12	0.100	0.1754	1.3021	1.0036	81.64
400.00	57.04	0.150	0.2462	1.2624	1.0081	114.68
400.00	56.09	0.200	0.3092	1.2266	1.0142	142.75
400.00	55.26	0.250	0.3660	1.1943	1.0221	165.99
400.00	54.51	0.300	0.4181	1.1654	1.0317	184.51
400.00	53.85	0.350	0.4664	1.1394	1.0429	198.43
400.00	53.25	0.400	0.5118	1.1163	1.0558	207.84
400.00	52.71	0.450	0.5549	1.0957	1.0704	212.84
400.00	52.22	0.500	0.5963	1.0775	1.0867	213.52
400.00	51.77	0.550	0.6365	1.0616	1.1048	209.95
400.00	51.37	0.600	0.6759	1.0478	1.1245	202.24
400.00	51.00	0.650	0.7148	1.0360	1.1460	190.44
400.00	50.66	0.700	0.7536	1.0260	1.1693	174.65
400.00	50.36	0.750	0.7926	1.0178	1.1943	154.93
400.00	50.08	0.800	0.8320	1.0112	1.2213	131.36
400.00	49.83	0.850	0.8722	1.0062	1.2501	104.02
400.00	49.62	0.900	0.9134	1.0027	1.2808	72.96
400.00	49.43	0.950	0.9559	1.0007	1.3134	38.27
400.00	49.27	1.000	1.0000	1.0000	1.3481	-0.00

G23 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 1-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	89.50	0.000	0.0000	1.0121	1.0000	0.00
400.00	87.10	0.050	0.1193	1.0100	1.0001	1.65
400.00	84.85	0.100	0.2236	1.0082	1.0002	2.97
400.00	82.73	0.150	0.3154	1.0066	1.0004	3.99
400.00	80.74	0.200	0.3966	1.0052	1.0007	4.75
400.00	78.86	0.250	0.4687	1.0040	1.0011	5.27
400.00	77.07	0.300	0.5331	1.0030	1.0014	5.57
400.00	75.38	0.350	0.5907	1.0022	1.0018	5.68
400.00	73.78	0.400	0.6426	1.0015	1.0022	5.63
400.00	72.25	0.450	0.6894	1.0010	1.0026	5.43
400.00	70.79	0.500	0.7318	1.0006	1.0030	5.11
400.00	69.40	0.550	0.7703	1.0003	1.0034	4.69
400.00	68.07	0.600	0.8054	1.0000	1.0036	4.20
400.00	66.79	0.650	0.8375	0.9999	1.0039	3.65
400.00	65.56	0.700	0.8668	0.9998	1.0040	3.07
400.00	64.39	0.750	0.8938	0.9998	1.0040	2.47
400.00	63.26	0.800	0.9186	0.9999	1.0040	1.88
400.00	62.17	0.850	0.9414	0.9999	1.0038	1.32
400.00	61.12	0.900	0.9625	0.9999	1.0034	0.81
400.00	60.11	0.950	0.9820	1.0000	1.0029	0.36
400.00	59.13	1.000	1.0000	1.0000	1.0022	-0.00

G24 : Variables d'équilibres calculées du système binaire 2-chlorobutane (1) – Toluène (2) à P = 400 mmHg

P $(mmHg)$	T $(°C)$	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	G^E $(J.mol^{-1})$
400.00	89.50	0.000	0.0000	0.8761	1.0000	0.00
400.00	86.33	0.050	0.1417	0.9219	0.9987	-15.78
400.00	83.06	0.100	0.2711	0.9619	0.9953	-24.02
400.00	79.80	0.150	0.3851	0.9958	0.9904	-25.84
400.00	76.63	0.200	0.4832	1.0235	0.9847	-22.34
400.00	73.62	0.250	0.5660	1.0451	0.9788	-14.57
400.00	70.82	0.300	0.6352	1.0608	0.9733	-3.54
400.00	68.23	0.350	0.6929	1.0711	0.9688	9.79
400.00	65.87	0.400	0.7408	1.0765	0.9660	24.51
400.00	63.73	0.450	0.7808	1.0775	0.9653	39.71
400.00	61.79	0.500	0.8144	1.0749	0.9675	54.54
400.00	60.04	0.550	0.8429	1.0693	0.9731	68.15
400.00	58.46	0.600	0.8674	1.0615	0.9829	79.70
400.00	57.02	0.650	0.8887	1.0522	0.9975	88.38
400.00	55.70	0.700	0.9076	1.0420	1.0179	93.34
400.00	54.49	0.750	0.9247	1.0317	1.0451	93.79
400.00	53.36	0.800	0.9405	1.0219	1.0801	88.90
400.00	52.29	0.850	0.9555	1.0132	1.1246	77.88
400.00	51.26	0.900	0.9702	1.0063	1.1803	59.91
400.00	50.26	0.950	0.9849	1.0017	1.2495	34.21
400.00	49.27	1.000	1.0000	1.0000	1.3350	-0.00

Annexe I :

I1 : Coefficients du paramètre énergétique $\varepsilon_{\circ}$ pour chaque corps purs.

	A_0	A_1	A_2	A_3
1-Chlorobutane	570,09726	-0,51449	0,00201	-1,30275E-5
2-Chlorobutane	468,12648	-1,04856	0,03372	-4,46143E-4
Heptane	530,24317	-0,79945	0,0103	-8,92088E-5
Cyclohexane	508,55826	-1,00154	0,02493	-2,65744E-4
Toluène	570,09726	-0,51449	0,00201	-1,30275E-5

I2 : Coefficients du paramètre d'interaction binaire K_{ij} pour chaque système binaire.

	A_0	A_1	A_2	A_3
1-Chlorobutane(1)+Heptane(2)	-0,10487	0,0067	-1,40168E-4	9,86671E-7
2-Chlorobutane(1)+Heptane(2)	-0,0644	0,00458	-1,12495E-4	1,00252E-6
1-Chlorobutane(1)+Cyclohexane(2)	-0,02369	9,39445E-5	0	0
2-Chlorobutane(1)+Cyclohexane(2)	-0,02568	0,00279	0	0
1-Chlorobutane(1)+Toluène(2)	-0,05048	-0,51449	-5,84976E-5	5,00733E-7
2-Chlorobutane(1)+Toluène(2)	-0,04942	0,00216	-4,6677E-5	5,65651E-7