



PROJET DU MODULE MODELISATION DES PROCÉDES INDUSTRIELLES

Elaboré par :

Heni Masmoudi – Elève ingénieur en 2^{ème} année EGES

Meher Marwani – Elève ingénieur en 2^{ème} année MEST



année universitaire : 2018-2019

Etude du
Système :
Chloroforme
et l'Acétate
d'éthyle)

Sommaire:

Liste des Figures :	2
Liste des tableaux :	3
Introduction :	4
I-Présentation de l'étude	5
1-Définitions :	5
2-Aperçu sur le Chloroforme	6
3-Aperçu sur l'acétate d'éthyle :	7
4-Présentation des données Expérimentales	7
II-Etude Théorique.....	12
1-Présentation du modèle de coefficient d'activité NRTL	12
2-Ajustement de τ_{12} et τ_{21}	13
3-Détermination de la Température d'équilibre théorique connaissant la fraction molaire dans la phase liquide du Chloroforme à pression égal à 760 mm Hg	17
VI-Etude de la présence d'un Azéotrope.....	20
1-Définition d'un Azéotrope.....	20
2-Positionnement de l'Azéotrope dans le cas où $p = 760 \text{ mm Hg}$	20
3-Positionnement de l'Azéotrope dans le cas où $P = 3800 \text{ mm Hg}$	21
4-Cas d'absence d'azéotrope	22
Conclusion :	23

Liste des Figures :

Figure 1: Formule Chimique du Chloroforme-----	6
Figure 2: Formule chimique de l'acétate d'éthyle-----	7
Figure 6: Le diagramme binaire et Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont expérimentales -----	11
Figure 7 : enthalpie libre d'excès en fonction de la fraction molaire liquide du Chloroforme pour P=760 mm Hg -----	12
Figure 9: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL de la grandeur $(GmE)/RT$ -----	15
Figure 10: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL des coefficients d'activité du chloroforme γ_1 -----	16
Figure 11: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL des coefficients d'activité du Chloroforme γ_2 -----	16
Figure 12: Comparaison entre la température calculée et la température expérimentale-----	18
Figure 13: Comparaison entre la fraction molaire en phase vapeur calculé et la fraction molaire en phase vapeur expérimentale -----	19
Figure 14 : Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont calculées --	20
Figure 15: y_1 calculé en fonction de x_1 pour déterminer le point d'azéotrope -----	21
Figure 16: Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont calculées ---	21
Figure 17 : $y_1(Calc)$ en fonction de x_1 pour déterminer le point d'azéotrope -----	22

Liste des tableaux :

Tableau 1: Constantes de l'équation d'Antoine	7
Tableau 2: Données expérimentales.....	8
Tableau 3: Les pressions de vapeur saturantes, les coefficients d'activité et l'enthalpie libre d'excès	11
Tableau 4: Les valeurs optimales de τ_{12} et τ_{21}	14

Introduction :

La transformation de la matière ou de l'énergie est le changement des grandeurs thermodynamiques qui caractérisent l'état de la matière.

C'est par l'étude de la Thermodynamique d'un procédé qu'on arrive à le concevoir, l'optimiser et le piloter, et vu que chaque procédé étant différent à celui qui le précède, il est nécessaire d'utiliser les outils les plus efficaces, permettant de modéliser les différents mélanges et espèces mises en jeu et les différentes phases (Liquide, Vapeur, ...) en présence et permet ainsi de manipuler et calculer les paramètres extensifs et intensifs au cours de ces phases.

Ce dernier point est d'une importance capitale, car la précision des calculs, de la simulation conduit à bien concevoir le procédé ainsi que son efficacité.

Dans cette étude, nous nous proposons, en se basant sur un modèle Thermodynamique, pour étudier l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange isobare ($P = 760 \text{ mm Hg}$). En effet, nous évaluons la possibilité de concevoir un procédé permettant de mettre en place un système de valorisation de ses effluents incluant la séparation d'un mélange formé par **chloroforme** et **l'Acétate d'éthyle** à $P = 760 \text{ mm Hg}$.

En se basant sur les données expérimentales disponibles, on va indiquer les paramètres du modèle thermodynamique choisi, ainsi que d'estimer la précision de la représentation que nous allons établir.

Si le mélange présente un azéotrope, on va déterminer sa position avec la plus grande précision possible. Nous souhaitons aussi savoir si le mélange présente un azéotrope sous $p = 5 \text{ atm}$ et, le cas échéant, déterminer ses coordonnées.

I-Présentation de l'étude

Dans cet, nous nous proposons d'étudier l'équilibre liquide vapeur dans un mélange isobare donné d'une usine du service procédé de British-Gaz. Pour cela, nous avons besoin d'une modélisation mathématique de l'équilibre L-V, en se basant sur le modèle NRTL, et l'estimation des coefficients

En effet, nous sommes en train d'évaluer la possibilité de mettre en place un système de séparation des mélanges **Chloroforme + acétate d'éthyle**.

Dans ce Projet, nous allons identifier et estimer, en se basant sur les données expérimentales, les Paramètres du modèle thermodynamique choisi, ainsi que d'estimer la précision de la modélisation que nous allons établir.

Pour commencer, nous allons étudier les propriétés des corps purs en général, visualiser la lentille d'équilibre du mélange étudié basée sur les études expérimentales, puis arrive le rôle de l'ajustement des différents paramètres fondée sur le modèle de coefficient NRTL pour la phase liquide, et finalement, nous allons calculer les points d'équilibres du mélange.

1-Définitions :

- **Corps pur :**
C'est un corps constitué d'une espèce chimique unique.
- **Mélange binaire :**
Un mélange binaire est un ensemble constitué de deux constituants chimique.
- **Un mélange idéal :**
C'est un mélange dans lequel les interactions (entropie presque nulle) entre les molécules sont absentes.
- **Un mélange non idéal :**
C'est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont présentes.
- **Coefficient d'activité :**
Pour corriger les expressions de la composition d'un constituant d'un mélange par rapport au cas idéal, nous introduisons un coefficient d'activité compris entre 0 et 1.

$$a_i = \gamma_i * x_i$$

- **Un mélange azéotropique :**
C'est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre

- **Fugacité :**

La fugacité d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce à l'état de gaz parfait pur.

- **Fraction molaire X_i :**

La fraction molaire d'un composant i est égale au rapport d'une quantité n_i de ce composant sur la quantité de matière totale n du mélange. Il s'agit donc d'une fraction de quantités de matière qui est une grandeur sans dimension.

L'unité de mesure usuelle étant la mole (unité SI), l'usage veut qu'on parle de fraction molaire.

- **Pression de vapeur saturante :**

La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé.

2-Aperçu sur le Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute CHCl_3 .

Fréquemment utilisé comme solvant, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a autrefois été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande. Le chloroforme est un liquide hautement volatil. Toutefois les vapeurs de chloroforme ne forment pas de mélanges explosifs avec l'air.

Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et dissout l'iode et le soufre.

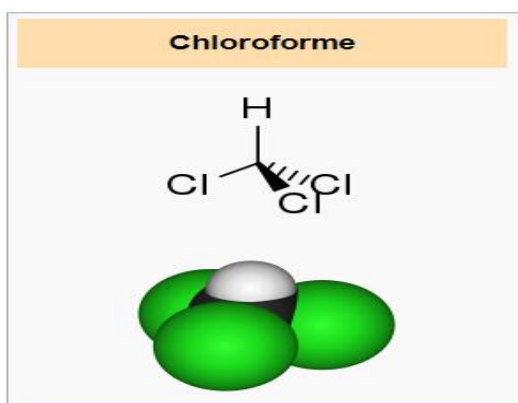


Figure 1: Formule Chimique du Chloroforme

3-Aperçu sur l'acétate d'éthyle :

L'**acétate d'éthyle**, aussi appelé éthanoate d'éthyle, est un liquide organique, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester utilisé principalement comme solvant. .

L'**acétate d'éthyle** est utilisé comme solvant de la nitrocellulose, dans l'industrie des vernis, des encres, des adhésifs, des peintures, des plastiques et aussi dans l'industrie cosmétique (vernis à ongles, parfums).

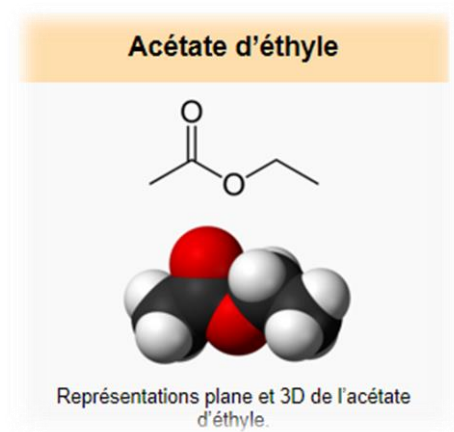


Figure 2: Formule chimique de l'acétate d'éthyle

4-Présentation des données Expérimentales

Nous avons utilisé au cours de ce projet les données expérimentales suivantes :

Une pression constante $P = 760 \text{ mm Hg}$

a) La loi d'Antoine

Cette équation donne la pression de vapeur saturante d'une substance à une température donnée. Les coefficients de l'équation ne sont valables que pour un intervalle de température.

$$\log_{10}(p_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad T \text{ en } K ; p_i^{sat} \text{ en } mmHg ; i \in \{1,2\}$$

Constantes de l'équation d'Antoine			
	A	B	C
Chloroforme	15.9732	2696.79	-46.16
L'acétate d'éthyle	16.15	2790.50	-57.15

Tableau 1: Constantes de l'équation d'Antoine

b) Fractions molaires expérimentales et température :

- Ce tableau présente Les fractions molaires expérimentales dans la phase liquide et dans la phase vapeur du chloroforme d'acétate d'éthyle ainsi que les températures d'équilibre expérimentales :

Données Expérimentales		
x_1	y_1	$T^{\circ}\text{C}$
0.071	0.064	77.5
0.11	0.102	77.6
0.14	0.134	77.7
0.174	0.171	77.8
0.223	0.227	77.8
0.259	0.27	77.5
0.301	0.323	77.3
0.365	0.408	76.8
0.448	0.522	76
0.504	0.596	75.1
0.528	0.628	74.7
0.581	0.7	73.5
0.65	0.78	71.8
0.704	0.839	70.4
0.751	0.879	68.9
0.79	0.91	67.7
0.856	0.95	65.6
0.922	0.978	63.7

Tableau 2: Données expérimentales

c) Les données expérimentales à l'enthalpie libre d'excès

Pour vérifier et s'assurer des valeurs saisies, et pour visualiser la lentille, nous allons présenter nos données expérimentales sous forme graphique à partir des tableaux précédents. Aussi, nous allons définir l'enthalpie libre d'excès ainsi l'équilibre liquide vapeur pour différentes valeurs de la température.

A l'équilibre Liquide-vapeur on a :

$$\begin{cases} f_1^{liq} = f_1^{vap} & (1) \\ f_2^{liq} = f_2^{vap} & (2) \end{cases}$$

Avec :

f_1^{liq} est la fugacité liquide du Chloroforme

f_2^{liq} est la fugacité liquide de L'acétate d'éthyle

f_1^{vap} est la fugacité vapeur du Chloroforme

f_2^{vap} est la fugacité vapeur de L'acétate d'éthyle

L'équation d'égalité de fugacité par conséquent exprime un principe fondamental :

Lorsque les deux phases liquide et vapeur d'un constituant coexistent, On dit qu'ils sont en équilibre quand ils ont la même T, même p et même fugacité,

Dans notre étude, on va travailler à basse pression et la phase liquide est non idéale, donc l'abandon de la correction de d'une part *Poynting* l'assimilation de la phase vapeur à un mélange de gaz parfaits et d'autre part nous donne :

$$\begin{cases} x_1 * \gamma_1 * P_1^\sigma = y_1 * P & (3) \\ x_2 * \gamma_2 * P_2^\sigma = y_2 * P & (4) \\ x_2 = 1 - x_1 \\ y_2 = 1 - y_1 \end{cases}$$

Avec :

x_1 est la fraction molaire dans la phase liquide du Chloroforme

y_1 est la fraction molaire dans la phase vapeur du chloroforme

x_2 est la fraction molaire dans la phase liquide de L'acétate d'éthyle

y_2 est la fraction molaire dans la phase vapeur de L'acétate d'éthyle

Et avec :

P_1^σ : La pression de vapeur saturante du chloroforme

P_2^σ : La pression de vapeur saturante de L'acétate d'éthyle

γ_2 : Le coefficient d'activité du chlorforme

γ_1 : Le coefficient d'activité de L'acétate d'éthyle

On a maintenant les valeurs des pressions de saturations pour chaque composant en fonction de T déterminer à partir de l'équation d'Antoine. D'autre part, et à partir de ces équations précédentes, on peut déterminer les coefficients d'activités γ_1 et γ_2 pour chaque valeur de $(T, x_1$ et $y_1)$ de l'expérience. Alors, on peut finalement calculer l'enthalpie libre d'excès qui a pour expression :

$$\frac{G_m^E}{R \cdot T} = x_1 * \ln(\gamma_1) + x_2 * \ln(\gamma_2) \quad (5)$$

Donc on va :

- 1- Calculer P saturantes à partir de l'équation d'Antoine
- 2- Calculer les coefficients d'activité à partir des équations (3) et (4)
- 3- Calculer l'enthalpie libre d'excès à partir de l'équation (5)

Nous trouvons alors les résultats suivants :

P1 saturante exp (mmHg)	P2 saturante exp (mmHg)	γ_1	γ_2	Gm/RT
1226.709566	764.3855456	0.558461792	1.00175441	-0.03973
1230.28526	766.8674119	0.572816155	0.99995312	-0.06133
1233.869018	769.3556374	0.589550885	0.99473155	-0.07852
1237.460852	771.8502333	0.603571863	0.98822318	-0.09764
1237.460852	771.8502333	0.625177181	0.97957801	-0.12078
1226.709566	764.3855456	0.645856211	0.97950302	-0.12858
1219.582323	759.440845	0.668711048	0.96923957	-0.14296
1201.904491	747.1895846	0.706823423	0.94826728	-0.16038
1174.033647	727.9129472	0.754267747	0.90411353	-0.18198
1143.280807	706.6991067	0.786097477	0.87594883	-0.18699
1129.815253	697.4292445	0.800077174	0.85884418	-0.18959
1090.156279	670.1960478	0.839937051	0.8119307	-0.18864
1035.834774	633.0658519	0.880449299	0.75460441	-0.18131
992.7020025	603.7307886	0.91239731	0.68470647	-0.17666
948.0556735	573.5101258	0.938271854	0.64395946	-0.15744
913.4804068	550.2111804	0.958359951	0.59198049	-0.1437
855.3523593	511.2571512	0.986094134	0.51615687	-0.10722
805.2943377	477.9403281	1.00107561	0.44850573	-0.06155

Tableau 3: Les pressions de vapeur saturantes, les coefficients d'activité et l'enthalpie libre d'excès

Maintenant, on peut tracer le diagramme binaire ainsi que la variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la composition de la fraction molaire du Chloroforme.

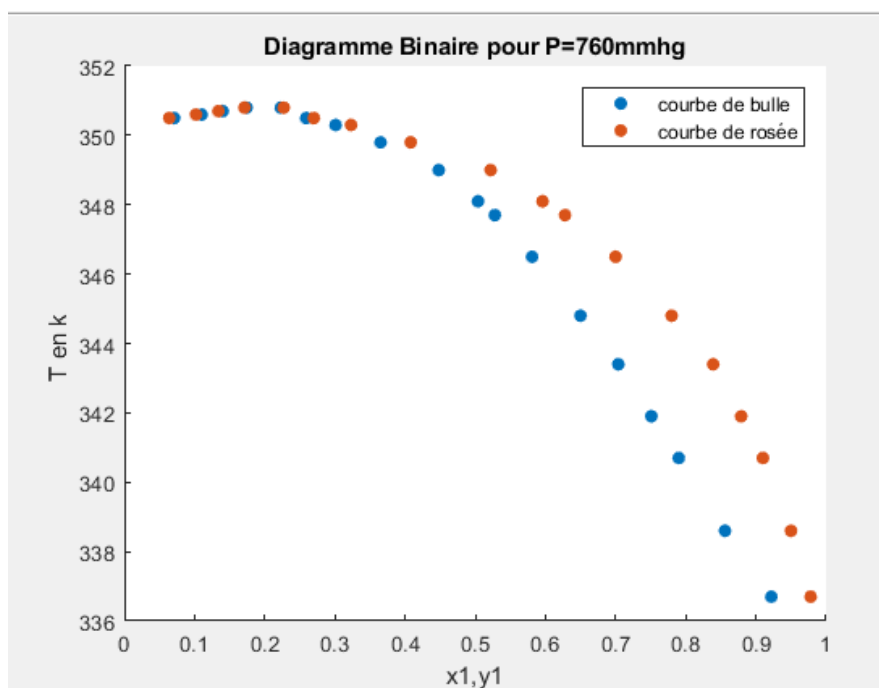


Figure 3: Le diagramme binaire et Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont expérimentales

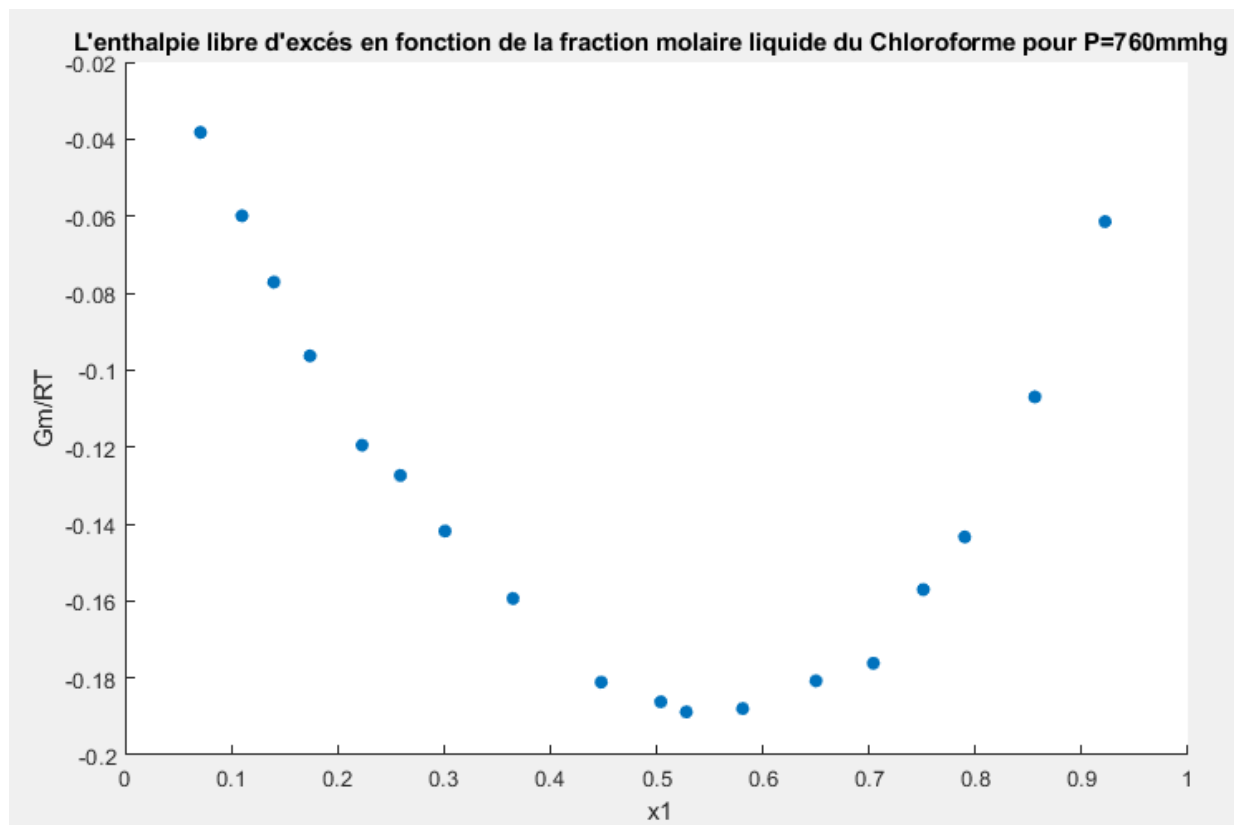


Figure 4 : enthalpie libre d'excès en fonction de la fraction molaire liquide du Chloroforme pour P=760 mm Hg

A partir de Ces graphiques on peut identifier les erreurs de saisie de données expérimentales et de comprendre l'allure de la lentille expérimentale.

II-Etude Théorique

Dans cette partie, on va :

- 1) Représenter l'Enthalpie libre d'excès G_m/RT sous forme analytique en utilisant le modèle de coefficient d'activité **NRTL** qu'on va définir.
- 2) Déterminer la Température d'équilibre théorique connaissant la fraction molaire dans la phase liquide x_1 du Chloroforme à pression constante.
- 3) Déterminer la fraction molaire y_1 théorique dans la phase vapeur Chloroforme.

1-Présentation du modèle de coefficient d'activité NRTL

NRTL (**n**on-**R**andom **t**wo-**l**iquid) est un modèle de coefficient d'activité qui corrèle les coefficients d'activité d'un composé i avec ses fractions molaires dans la phase liquide concerné.

Ce modèle nous permet de déterminer analytiquement l'Enthalpie libre d'excès, les coefficients d'activités du Chloroforme et de l'Acétate d'éthyle à travers l'ajustement des paramètres τ_{12} et τ_{21} :

$$\frac{G_m^E}{RT}(NRTL) = x_1(1-x_1)\left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right)$$

$$\ln(\gamma_1) = (1-x_1)^2 \left(\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}(1-x_1)} \right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(1-x_1 + G_{12}x_1)^2} \right)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left(\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{1-x_1 + G_{12}x_1} \right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + G_{21}(1-x_1))^2} \right)$$

Avec :

$$G_{12} = \exp(-\tau_{12}\alpha); G_{21} = \exp(-\tau_{21}\alpha) \text{ et } \alpha = 0.3$$

Connaissant tous les autres paramètres des équations du modèle **NRTL**, on procède à ajuster τ_{12} et τ_{21} .

2-Ajustement de τ_{12} et τ_{21}

Pour ajuster les paramètres τ_{12} et τ_{21} , nous avons créé sur **Matlab** la fonction *Objectif* qui calcule l'erreur quadratique entre les valeurs expérimentales et calculées de l'Enthalpie libre d'excès :

$$\text{Objective} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{G_m^E}{RT}(NRTL)(i) - \frac{G_m^E}{RT}(EXP)(i) \right)^2}, N_p : \text{Nombre d'expériences}$$

```
function [ err ] = Objectif( x1,y1,T,p,taux,alpha,A1,A2,B1,B2,C1,C2)
%cet fonction a pour but de calculer l'erreur entre les valeurs
%expérimentales et analytiques en utilison des paramètres données
%calcul des valeurs expérimentales
[gme , gammal , gamma2 ] = valeur_exp( x1,y1,T,p,A1,A2,B1,B2,C1,C2);
%calcul des valeurs analytiques à partir des paramètres données
[ g , g1 , g2 ] = valeur_anal( x1, taux(1) , taux(2) , alpha) ;
%Calcul l'erreur entre les valeurs expérimentales et analytiques
err=1/3 *( norm( g-gme , 2) +0.5*norm( g1-gammal , 2)+0.2* norm( g2-gamma2 , 2) );
end
```

Pour trouver le modèle le plus représentative de la courbe expérimentale, on doit ajuster les paramètres τ_{12} et τ_{21} de manière à minimiser la fonction d'erreur appelée fonction objective entre l'Enthalpie libre d'excès du modèle NRTL et celle trouvée à partir des valeurs expérimentales.

Pour déterminer τ_{12} et τ_{21} , nous utiliserons `fminsearch` de MATLAB

$t12_init = \tau_{12}$; $t21_init = \tau_{21}$

```
%Minimisation de la fonction Objective
%position initiale des paramètres ajustables
t12_init=-1;t21_init=-1;alpha=0.3;
%calcul de solution optimal en utilison fminsearch
[taux,fval] = fminsearch( @(x)Objectif(x1,y1,T,p,x,alpha,A1,A2,B1,B2,C1,C2) , [t12_init,t21_init]);
```

Avec : $taux = [\tau_{12}, \tau_{21}]$ que nous cherchons, et $fval$ est le minimum de la fonction objectif au point $taux$ trouvé.

Nous avons initialisé $taux$, l'input de la fonction `fminsearch` par le vecteur $[-1,-1]$. Ainsi, nous pouvons calculer G_{12}, G_{21} , Gme et les coefficients d'activité de chaque composant pour les différentes expériences à travers la fonction `valeur_anal`.

```
function [ gme , gammal , gamma2 ] = valeur_anal( x1,t12,t21,alpha)
%cet fonction a pour but de calculer les valeurs analytiques des
%Gme ,Gammal et Gamma2 à partir des paramètres ajustables
G12=exp(-alpha*t12); G21=exp(-alpha*t21)
for i=1:length(x1)
%calcul de l'enthalpie d'excée molaire
gme(i)=x1(i)*(1-x1(i))* ( t21*G21)/( x1(i)+(1-x1(i))*G21 ) + (t12*G12)/(1-x1(i)+x1(i)*G12) );
%calcul de coefficient d'activité de composent 1
gammal(i)=exp((1-x1(i))^2*(t21*(G21/(x1(i)+(1-x1(i))*G21))^2+(t12*G12)/(1-x1(i)+x1(i)*G12)^2));
%calcul de coefficient d'activité de composent 2
gamma2(i)=exp(x1(i)^2*(t12*(G12/(1-x1(i)+x1(i)*G12))^2+(t21*G21)/(x1(i)+(1-x1(i))*G21)^2));
end
end
```

Nous obtenons les résultats suivants :

En utilisant <i>fminsearch</i> de Matlab à l'initialisation [-1,-1]				
τ_{12}	τ_{21}	α	G_{12}	G_{21}
0.576456	1.104872	0.3000	1.3930	1.3930

Tableau 4: Les valeurs optimales de τ_{12} et τ_{21}

Pour vérifier les valeurs théoriques trouvées, nous avons calculé l'écart type entre l'enthalpie libre d'excès, et les coefficients d'activité trouvées à partir de modèle **NRTL** et celle expérimentales.

```
[gme , gammal , gamma2 ] = valeur_exp( x1,y1,T,p,A1,A2,B1,B2,C1,C2 );
[ g , gammal_anal , gamma2_anal ] = valeur_anal( x1,taux(1),taux(2),alpha);
fprintf("l'écart type entre g_exp et g_anal :"+string( norm(gme-g,2) ) +"\\n" );
fprintf("l'écart type entre gammal_exp et gammal_anal :"+string( norm(gammal-gammal_anal,2) ) +"\\n" );
fprintf("l'écart type entre gamma2_exp et gamma2_anal :"+string( norm(gamma2-gamma2_anal,2) ) +"\\n" );
```

Les résultats :

```
l'écart type entre g_exp et g_anal :0.015349
l'écart type entre gammal_exp et gammal_anal :0.043779
l'écart type entre gamma2_exp et gamma2_anal :0.059653
```

Ainsi, nous représentons les graphes de l'Enthalpie libre d'excès théorique et expérimentale sous pression constante :

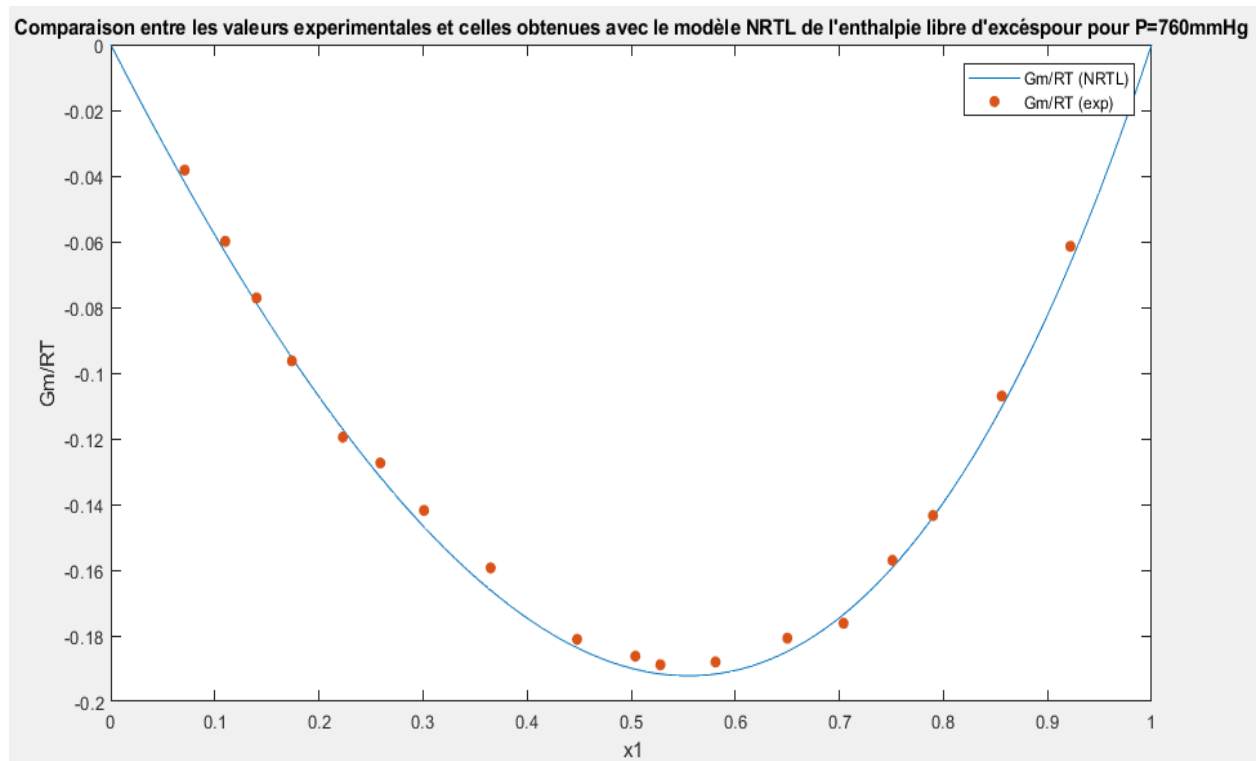


Figure 5: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL de la grandeur $(GmE)/RT$

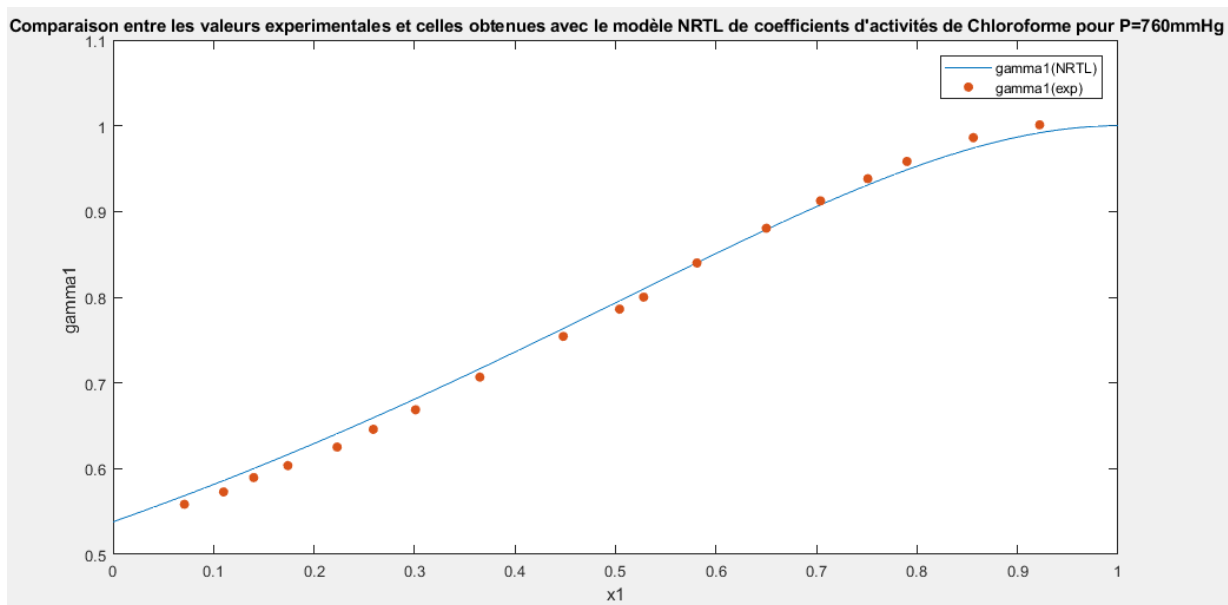


Figure 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL des coefficients d'activité du chloroforme gamma1

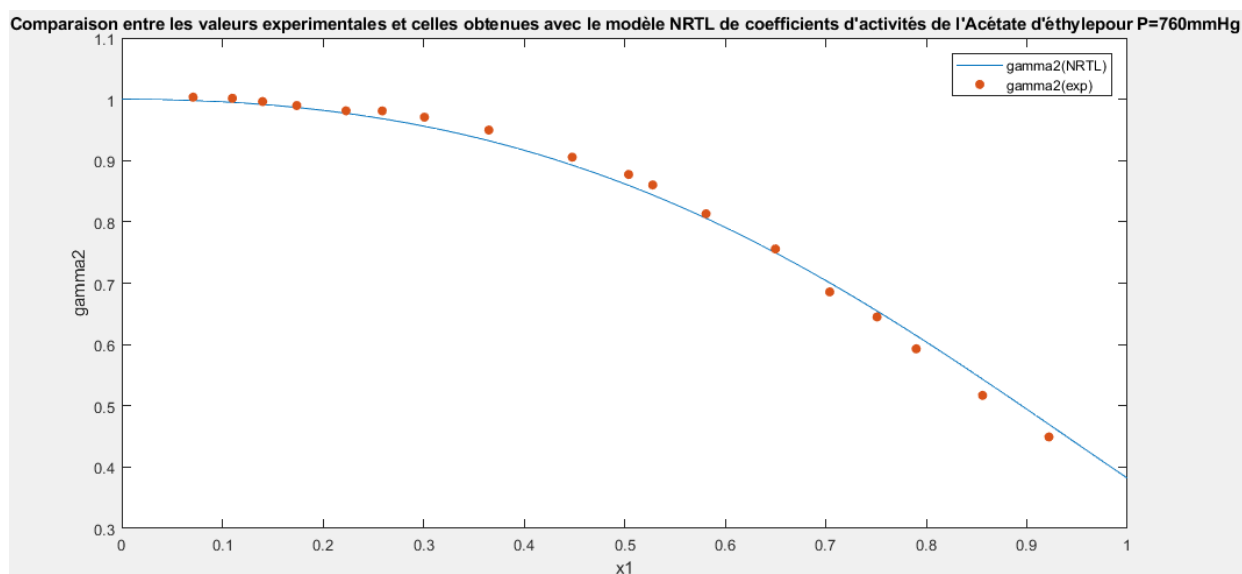


Figure 7: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par la méthode NRTL des coefficients d'activité du Chloroforme gamma2

On peut conclure que les résultats et le modèle trouvés sont très fiables, puisqu'il y a une grande correspondance entre les valeurs calculées à partir du **modèle NRTL** et les valeurs expérimentales.

3-Détermination de la Température d'équilibre théorique connaissant la fraction molaire dans la phase liquide du Chloroforme à pression égal à 760 mm Hg

Maintenant, et en se basant sur les résultats obtenus par le modèle NRTL, on va déterminer les Températures d'équilibre théoriques

A partir des équations (3) et (4) définies précédemment, on peut déterminer la fonction qui dépend de la température T en connaissant tous les autres paramètres :

$$p = x_1 \gamma_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{C_1 + T}\right) + x_2 \gamma_2 \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{C_2 + T}\right)$$

Pour chaque équilibre, on va déterminer la température d'équilibre.

La température initiale utilisée est la moyenne entre les températures d'ébullition des deux constituants en utilisant l'équation d'Antoine :

$$T_{eb1} = \frac{B_1}{A_1 - \ln(p)} - C_1; T_{eb2} = \frac{B_2}{A_2 - \ln(p)} - C_2; T_{init} = \frac{T_{eb1} + T_{eb2}}{2}; p = 760 \text{ mmHg}$$

Nous avons initialisé la température sur **MATLAB** en se basant sur les consignes :

```
%Valeur initial de la Temperature T0
Teb1=B1/ (A1-log10 (P) ) -C1;
Teb2=B2/ (A2-log10 (P) ) -C2;
T0=(Teb1+Teb2)/2;
```

Après avoir trouvé ces températures d'équilibre, on peut calculer les fractions molaires en phase vapeur du Chloroforme à partir de cette équation :

$$y_1 = \frac{\gamma_1 p}{x_1 p_1} = \frac{\gamma_1 p}{x_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{C_1 + T}\right)}$$

Après, on va calculer les erreurs quadratiques de la température et de la fraction molaire en phase vapeurs entre ces valeurs expérimentales et ces valeurs théoriques :

$$\Delta T = \frac{1}{N_p} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} (T_{i,EXP} - T_{i,calc})^2} \quad N_p : \text{Nombre d'expériences}$$

$$\Delta y_1 = \frac{1}{N_p} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} (y_{i,EXP} - y_{i,calc})^2} \quad N_p : \text{Nombre d'expériences}$$

Nous avons créé ces deux fonctions pour assurer ces calculs :

```
%calcul des température à partir des valeurs expérimentals
[Teq,Yeq1]=calcul_T_y1(p,x1,taux,alpha,A1,A2,B1,B2,C1,C2 );
ecart_T=0; ecart_y1=0;
%calcul l'écart type ( l'erreur)
for i=1:length(x1)
    ecart_T=ecart_T+abs( Teq(i)-T(i) )/length(x1);
    ecart_y1=ecart_y1+ abs( Yeq1(i)-y1(i) )/length(x1);
end
```

Les écarts type trouvés sont :

```
l'écart type entre T_exp et T_anal :0.031803
l'écart type entre y1_exp et y1_anal :0.0011411
```

Puisque les écarts types sont proches de zéro, le modèle est acceptable pour calculer la température et la fraction molaire en phase vapeur à partir de la fraction molaire en phase liquide du Chloroforme.

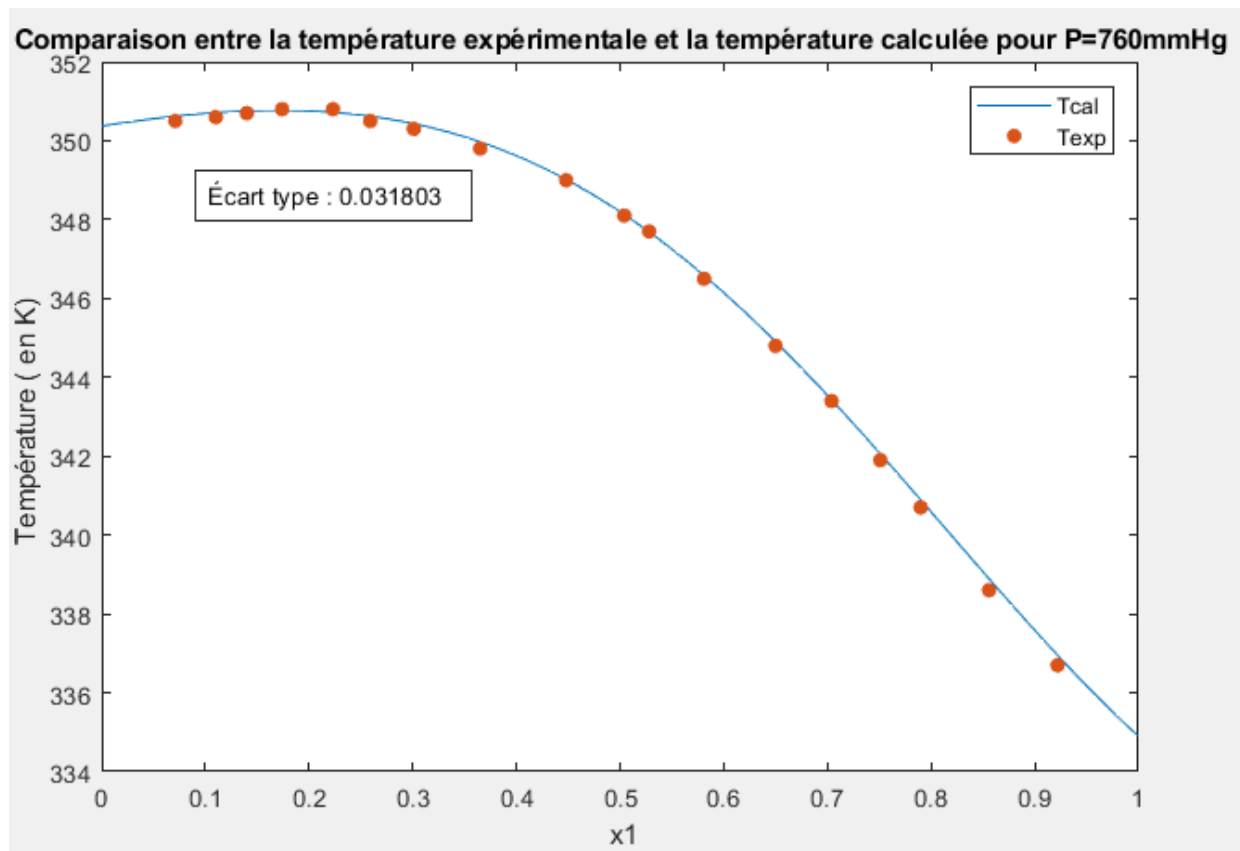


Figure 8: Comparaison entre la température calculée et la température expérimentale

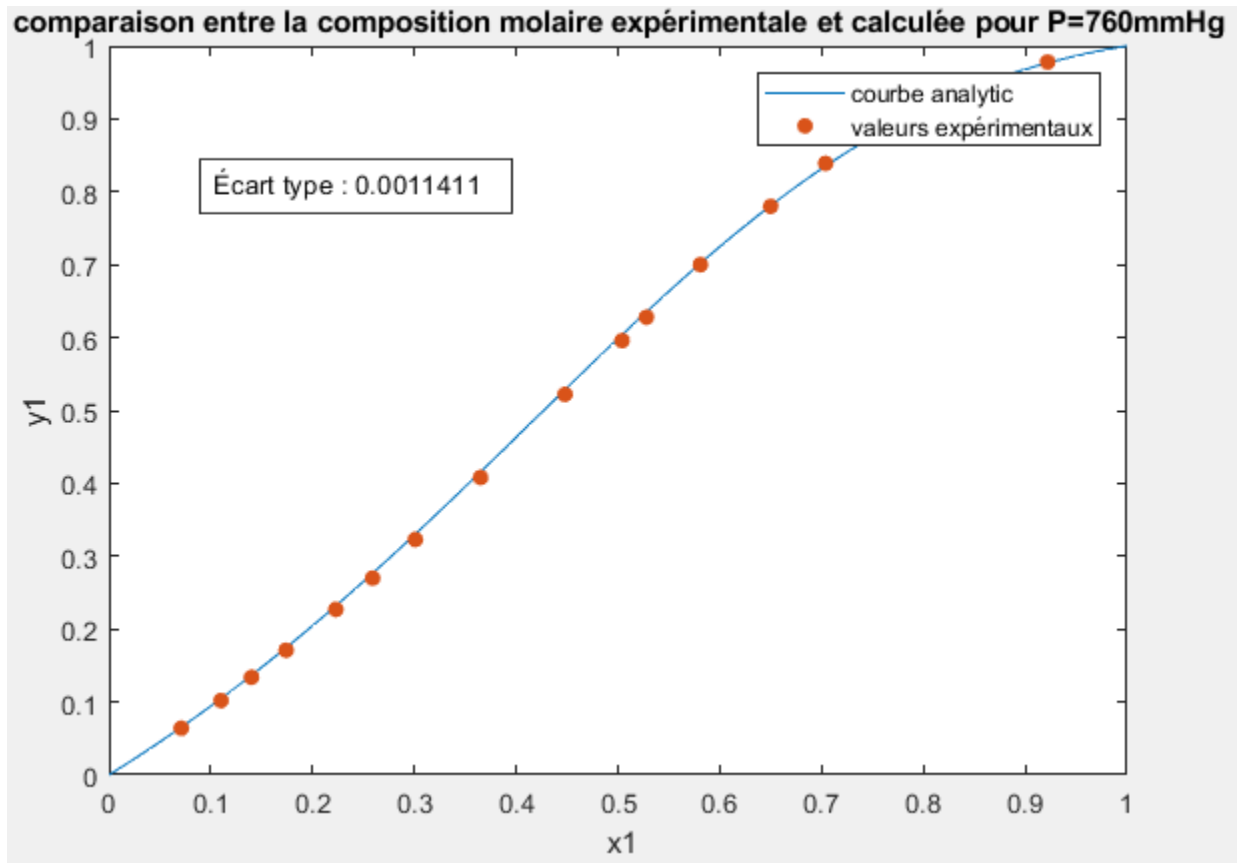


Figure 9: Comparaison entre la fraction molaire en phase vapeur calculée et la fraction molaire en phase vapeur expérimentale

Avec ce modèle et ces résultats, on peut prédire pour une fraction molaire x_1 en phase liquide du Chloroforme donnée, la température d'équilibre et y_1 la fraction molaire en phase vapeur.

Exemple :

```

donner x1 (compris entre 0 et 1): 0.3564
fraction molaire 0.356400 => température : 350.045388 k et fraction molaire y1 :0.404054
voulez vous un autre test ? [Yes/No]=[1/0]
1
donner x1 (compris entre 0 et 1): 0.8564
fraction molaire 0.856400 => température : 338.876459 k et fraction molaire y1 :0.947118
voulez vous un autre test ? [Yes/No]=[1/0]
1
donner x1 (compris entre 0 et 1): 0.852147
fraction molaire 0.852147 => température : 339.004554 k et fraction molaire y1 :0.944835

```

Conclusion :

Les résultats trouvés sont bons, on peut accepter ce modèle puisque les valeurs théoriques sont en correspondance avec celles expérimentales.

VI-Etude de la présence d'un Azéotrope

Dans cette partie, nous allons chercher la position de l'azéotrope, s'il existe, avec trois valeurs de pressions différentes

L'azéotrope est repéré soit par :

- L'intersection de $y_1 = f(x_1)$ et la courbe de la fonction $y = x$
- L'intersection des courbes de bulle et de rosée.

1-Définition d'un Azéotrope

Un mélange azéotrope ou azéotropique est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe. Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

2-Positionnement de l'Azéotrope dans le cas où $p = 760 \text{ mm Hg}$

fraction molaire de l'Azéotrope : 0.170372 => température : 350.769927 en kelvin pour une pression : 760.000000 mmHg

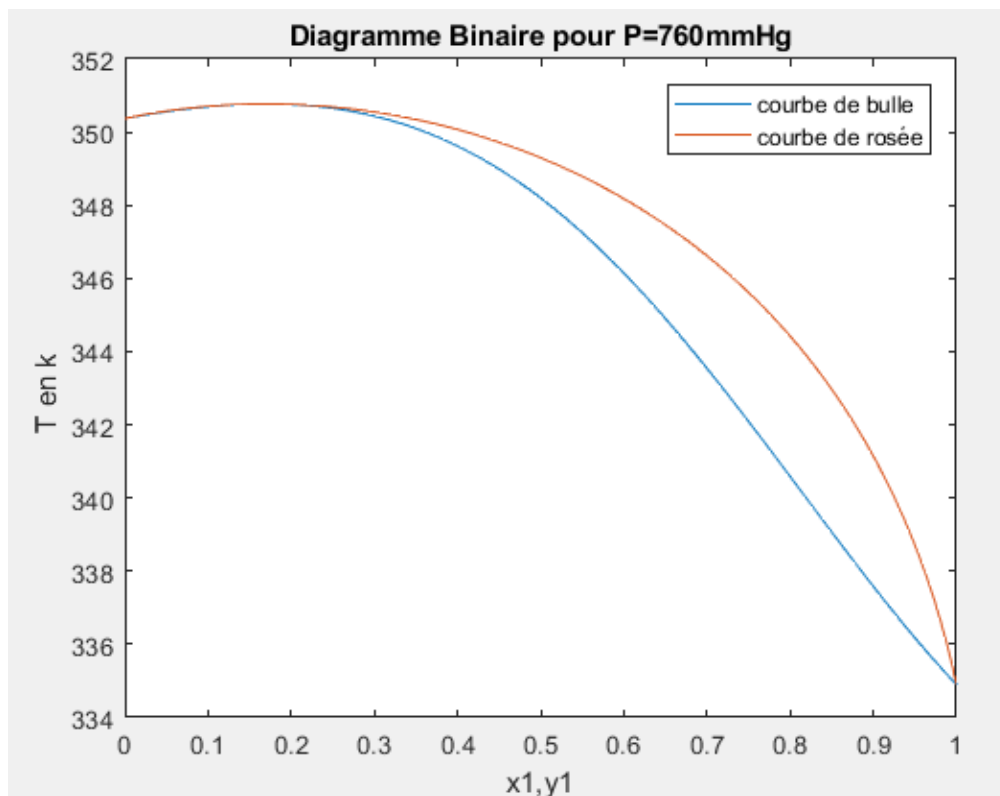


Figure 10 : Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont calculées

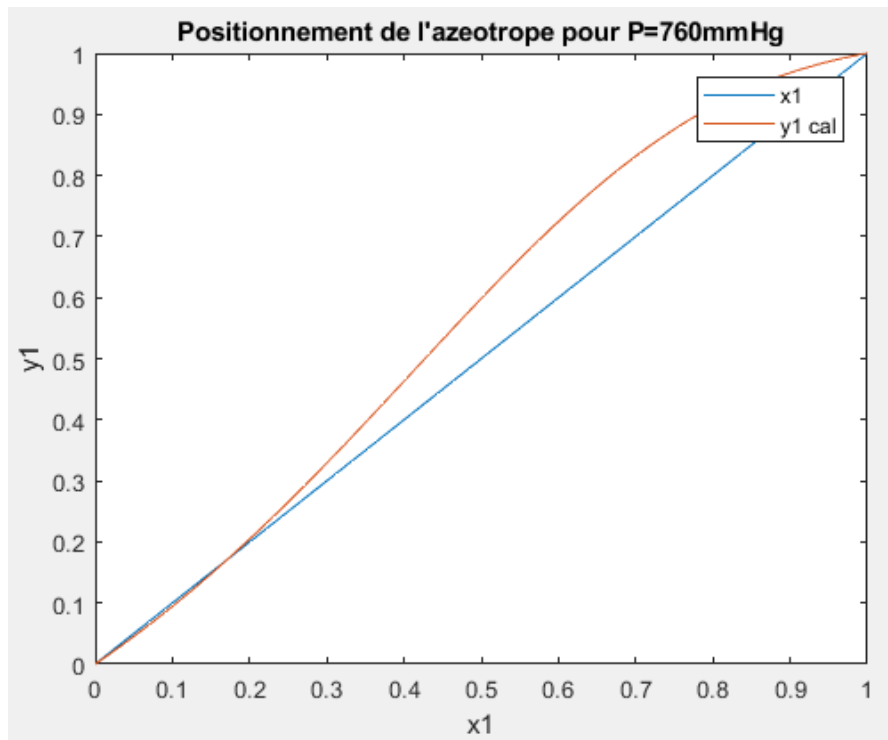


Figure 11: y_1 calculé en fonction de x_1 pour déterminer le point d'azéotrope

3-Positionnement de l'Azéotrope dans le cas où $P = 3800 \text{ mm Hg}$

fraction molaire de l'Azéotrope : 0.321653 => température : 412.408078 en kelvin pour une pression : 3800.000000mmHg

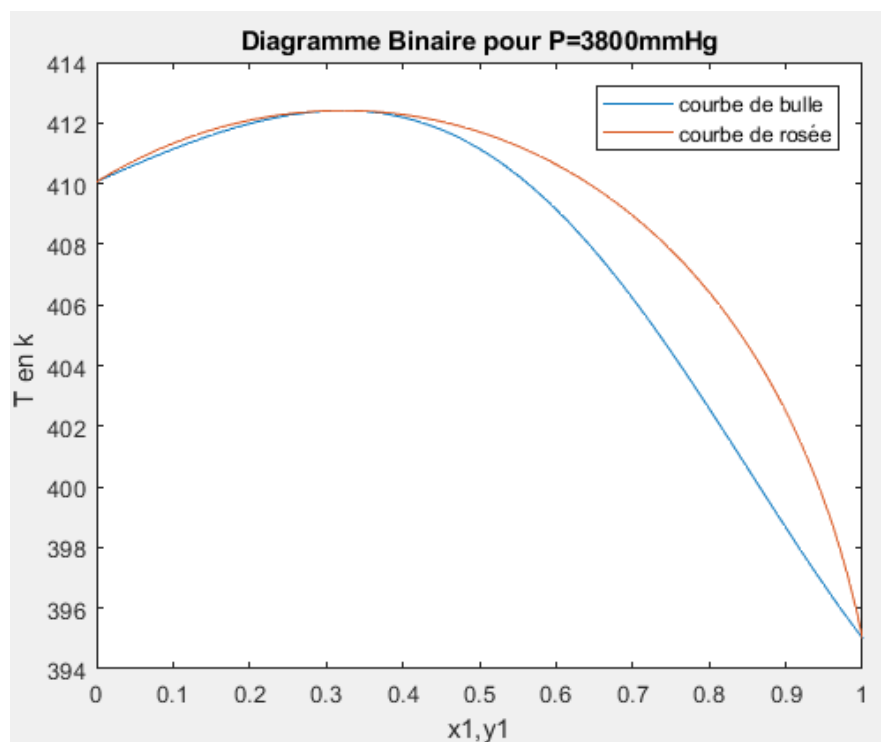


Figure 12: Localisation de l'azéotrope dans le cas où les valeurs de la température sont calculées

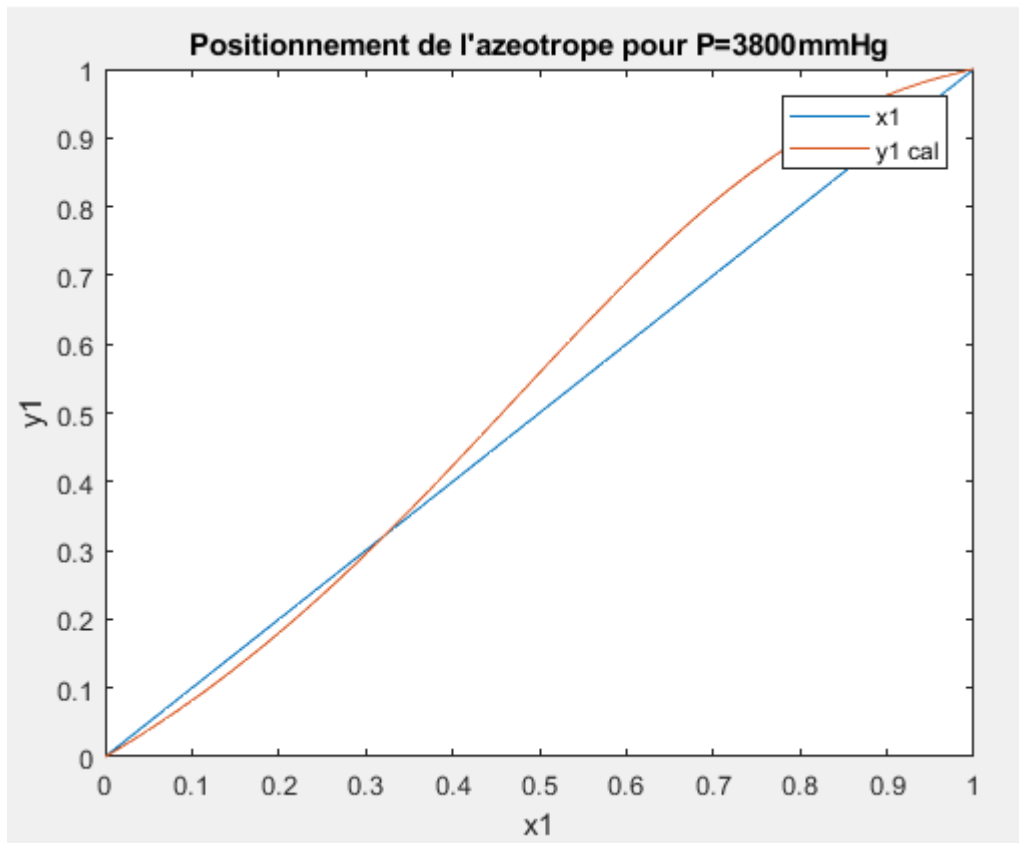
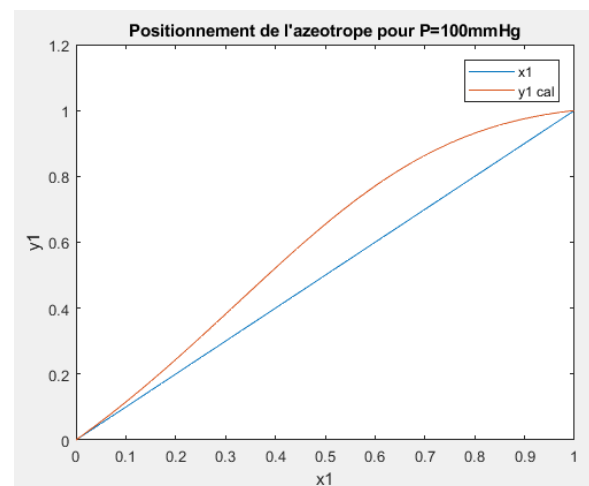
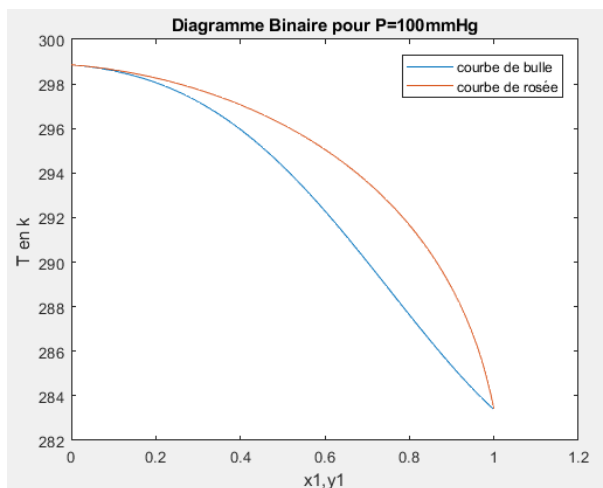


Figure 13 : $y_1(\text{Calc})$ en fonction de x_1 pour déterminer le point d'azéotrope

4-Cas d'absence d'azéotrope



Message sur Matlab :

pas d'Azéotrope

On remarque que pour à faible pression ($P = 100 \text{ mm Hg}$) il n'y a pas d'Azéotrope.

Conclusion :

A la fin de cette étude, les résultats théoriques que nous avons trouvés conformément aux résultats expérimentales. Donc Le modèle thermodynamique NRTL que nous avons utilisé était très efficace.