

N° d'ordre : /2015/DM

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

# **MEMOIRE**

Présenté

AU DEPARTEMENT DE MECANIQUE

FACULTE DE TECHNOLOGIE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR – BATNA

Pour l'obtention du diplôme

**MAGISTER EN GENIE MECANIQUE**

**Option : Energétique**

**Par**

**Zoubeyr MIMOUNE**

**Etude et Modélisation des Fluides Frigorifiques**

Soutenue le : / /2015

Devant le jury composé de :

|                               |                                  |                      |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| <b>Pr : Cherif Bougriou</b>   | <b>Prof Université de BATNA</b>  | <b>Président</b>     |
| <b>Pr : Mohamed Si-Ameur</b>  | <b>Prof Université de BATNA</b>  | <b>Rapporteur</b>    |
| <b>Dr : Hakim Madani</b>      | <b>M.C.A Université de BATNA</b> | <b>Co-Rapporteur</b> |
| <b>Pr : Abdelhafidh Brima</b> | <b>Prof Université de BISKRA</b> | <b>Examineur</b>     |

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015**

## Remerciements

*Cette thèse a été réalisée sous la direction du Professeur **Si Ameur Mohamed**, je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements pour accepter de m'encadrer.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Hakim Madani**, mon Co-encadreur, qui a été pour moi un guide précieux et qui a su m'éclairer, m'aider, et m'apporter le cadre dont j'avais besoin tout le long de ce travail et son assistance précieuse et pour leur disponibilité, pour m'avoir conseillé et guidé de nombreuses fois durant mon encadrement.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Bougriou Cherif** Professeur à l'Université de Batna, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.*

*Ma gratitude va également à Monsieur **Brima Abdellhafid**, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **Anoune Imad** pour leur aide et ses conseils.*

*Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Sommaire

|   |         |
|---|---------|
| Liste des tableaux  |         |
| Liste des figures   |         |
| Nomenclature  |         |
| Introduction générale   |         |
| I.1- Le froid   | 1       |
| I.1.1- L’histoire du froid  | 1       |
| I.2- Les fluides frigorigènes   | 2       |
| I.2.1- Définition des fluides frigorigènes  | 3       |
| I.2.2- Les familles des fluides frigorigènes  | 4       |
| 2.2.1- Eléments simples   | 4       |
| 2.2.2 Composés purs (inorganiques ou organiques)  | 4       |
| 2.2.3- Mélanges soit azéotropiques  | 5       |
| I.2.3- Classification des fluides frigorigènes  | 5       |
| 2.3.1- Les réfrigérants halogénés   | 5       |
| a) Nomenclature particulière  | 5       |
| 2.3.2- Mélanges azéotropiques   | 7       |
| 2.3.3- Les réfrigérants naturels  | 8       |
| A) Composés organiques variés   | 8       |
| B) Composés non organiques  | 8       |
| 2.3.4- Classification selon le groupe de sécurité (Classification de sécurité des frigorigènes, établie par l’ASHRAE) | 9<br>10 |
| I.2.4- Critères de choix d’un fluide frigorigène  | 11      |
| 2.4.1- Les critères environnementaux (ODP, GWP)   | 13      |
| 2.4.2- Critères thermodynamiques  | 14      |
| 2.4.3- Critères de sécurité   | 14      |
| 2.4.4- Critères techniques  | 14      |
| 2.4.5- Compatibilité avec les huiles de lubrification   | 14      |
| 2.4.6- Critères économiques   | 15      |
| I.3- impacts des fluides frigorigènes sur l’environnement   | 15      |
| I.3.1- Les principaux gaz influent sur l’environnement  | 16      |
| I.3.2- L’effet de serre et le réchauffement climatique  | 17      |
| I.3.3- Le mécanisme physique de l’effet de serre  | 17      |

|   |    |
|---|----|
| I.3.4- Formation et destruction de la couche d'ozone                        | 17 |
| a) L'atmosphère   | 18 |
| b) Formation de l'ozone   | 19 |
| c) La destruction de l'ozone  | 19 |
| d) Formation du trou d'ozone  | 20 |
| I.4- Législation concernant les réfrigérant                                 | 20 |
| I.4.1-Législation concernant les substances appauvrissant la couche d'ozone | 20 |
| ➤ Le Protocole de Montréal  | 21 |
| I.4.2- Législation concernant les gaz a effet de serre                      | 21 |
| ➤ Protocole de Kyoto  | 21 |
| Modélisation des équilibres thermodynamiques                                | 23 |
| II.1- Corps pur   | 23 |
| II.1.1- Equations d'états du gaz parfait et facteur de compressibilité      | 24 |
| II.1.2- Equation d'état de van der Waals                                    | 25 |
| II.1.3- Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong                              | 26 |
| II.1.4- Equation de Peng-Robinson   | 27 |
| II.1.5 Equation d'état de type van der Waals                                | 28 |
| II.1.6- La fonction alpha   | 31 |
| II.1.7- Mélanges  | 31 |
| II.1.7.1- Généralité  | 31 |
| a) Le mélange idéal   | 32 |
| b) Mélange réel   | 33 |
| II.1.7.2- Coefficient d'activité  | 33 |
| II.1.7.3- Potentiel chimique  | 33 |
| II.1.7.4- La fugacité   | 35 |
| II.1.7.5- Le modèle NRTL  | 36 |
| II.1.7.6- L'approche dissymétrique  | 36 |
| II.1.7.7- L'approche symétrique   | 37 |
| II.1.7.8- Règles de mélange   | 38 |
| 1) Règle de mélange conventionnelle   | 38 |
| 2) Règle de mélange de Wong-Sandler   | 38 |
| III.1- Définitions et généralités   | 38 |
| III.2- Le corps pur CO <sub>2</sub>   | 40 |

|  |    |
|--|----|
| III.3- Le corps pur R152a                            | 41 |
| IV.3.1- Etude de mélange CO <sub>2</sub> + R152a     | 42 |
| III.3.2- Conclusion                                  | 43 |
| III.4- Le corps pur + R32                            | 46 |
| III.4.1- Etude des mélanges CO <sub>2</sub> + R32    | 46 |
| III.4.2-Conclusion                                   | 48 |
| III.5- Le corps pur + R227ea                         | 50 |
| III.5.1- Etude des mélanges CO <sub>2</sub> + R227ea | 50 |
| III.5.2- Conclusion                                  | 51 |
| III.6- Le corps pur + R134a                          | 53 |
| III.6.1- Etude des mélanges CO <sub>2</sub> + R134a  | 54 |
| III.6.2- Conclusion                                  | 55 |
| III.7- Le corps pur R610                             | 56 |
| III.7.1- Etude des mélanges CO <sub>2</sub> + R610   | 56 |
| III.7.2- Conclusion                                  | 58 |
| III.8- Le corps pur R116                             | 61 |
| III.8.1- Etude des mélanges CO <sub>2</sub> + R116   | 61 |
| III.8.2- Conclusion                                  | 63 |
| IV- Point critique                                   | 64 |
| IV.1- Généralités et définitions                     | 66 |
| IV.2- Calcul du point critique                       | 66 |
| IV.3- Système CO <sub>2</sub> + R152a                | 67 |
| IV.3.1- Discussion des résultats                     | 67 |
| IV.4- Système CO <sub>2</sub> + R32                  | 71 |
| IV.4.1- Discussion des résultats                     | 71 |
| IV.5- Système CO <sub>2</sub> + R227ea               | 74 |
| IV.5.1- Discussion des résultats                     | 74 |
| IV.6- Système CO <sub>2</sub> + R610                 | 77 |
| IV.6.1- Discussion des résultats                     | 79 |
| V- Azéotrope   | 81 |
| V.1- Les différents types d'azéotropes               | 81 |
| V.2- Calcul d'azéotrope                              | 82 |
| V.3- Prédiction des azéotropes                       | 82 |

|  |    |
|--|----|
| V.4- Détermination des azéotropes à partir des données expérimentales  | 83 |
| V.5- Détermination des azéotropes a partir d'un modèle thermodynamique | 83 |
| V.6- Discussion des résultats  | 85 |
| Conclusion générale  | 86 |
| Annexe   |    |

## Liste s des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure (I.1)</b> : représentation d'un cycle frigorifique   | 3  |
| <b>Figure (II.1)</b> : variation de la fonction en fonction de la température réduite $T_r$                                  | 29 |
| <b>Figure (III.1)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744–152a  | 44 |
| <b>Figure (III.2)</b> : Déviations des pressions de la phase vapeur par notre modèle   | 45 |
| <b>Figure (III.3)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R32                                       | 48 |
| <b>Figure (III.4)</b> : Déviations des pressions de la phase vapeur  | 49 |
| <b>Figure (III.5)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 -R227ea                                     | 52 |
| <b>Figure (III.6)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R134a                                     | 55 |
| <b>Figure (III.7)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R610                                      | 59 |
| <b>Figure (III.8)</b> : Déviations des pressions de la phase vapeur par notre modèle   | 60 |
| <b>Figure (III.9)</b> : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R116                                      | 63 |
| <b>Figure (IV.1)</b> : représentation de la courbe de bulle et de rosée  | 66 |
| <b>Figure (IV.2)</b> : Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système CO <sub>2</sub> + R152a | 68 |
| <b>Figure (IV.3)</b> : Ligne critique pour le système CO <sub>2</sub> + R152a  | 69 |
| <b>Figure (IV.4)</b> : Représentation de températures en fonction de points critiques  | 70 |
| <b>Figure (V.5)</b> : Représentation de pressions en fonction de points critiques  | 70 |
| <b>Figure (IV.6)</b> : Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système CO <sub>2</sub> + R32   | 72 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure (IV.7) :</b> Ligne critique pour le système CO <sub>2</sub> + R32  | 72 |
| <b>Figure (IV.8) :</b> Représentation de températures en fonction de points critiques  | 73 |
| <b>Figure (IV.9) :</b> Représentation de pressions en fonction de points critiques   | 73 |
| <b>Figure (IV.10) :</b> Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système CO <sub>2</sub> + R227ea | 75 |
| <b>Figure (IV.11) :</b> Représentation de températures en fonction de points critiques   |    |
| <b>Figure (IV.12) :</b> Représentation de pressions en fonction de points critiques  | 76 |
| <b>Figure (IV.13) :</b> Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système CO <sub>2</sub> + R610   | 76 |
| <b>Figure (IV.14) :</b> Représentation de températures en fonction de points critiques   | 78 |
| <b>Figure (IV.15) :</b> Représentation de pressions en fonction de points critiques  | 79 |
| <b>Figure(V.1) :</b> azéotrope à maximum de pression   | 79 |
| <b>Figure(V.2) :</b> azéotrope à minimum de pression   | 82 |
| <b>Figure (V.3):</b> Présentation d'azéotrope pour le système (CO <sub>2</sub> + R116)   | 82 |
|  | 85 |



## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau (I.1):</b> Classification des fluides frigorigènes en groupes de sécurité et l'inflammabilité | 9  |
|  | 28 |
| <b>Tableau II.1:</b> Les différentes équations cubique et leurs paramètres                               | 41 |
| <b>Tableau (III.1) :</b> Propriétés critiques du R744  | 41 |
| <b>Tableau (III.2):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R744                      | 41 |
| <b>Tableau (III.3):</b> Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du CO <sub>2</sub>    | 42 |
| <b>Tableau (III.4):</b> Propriétés critiques du R152a  | 42 |
| <b>Tableau (III.5):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R152a                     | 42 |
| <b>Tableau (III.6):</b> Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R152a              |    |
| <b>Tableau (III.7) :</b> Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé de R152a       | 43 |
| <b>Tableau (III.8):</b> Valeurs de MRD et Biais  |    |
| <b>Tableau (III.9):</b> Paramètres d'interaction binaires  | 45 |
| <b>Tableau (III.10):</b> Propriétés critiques du R32   | 46 |
| <b>Tableau (III.11):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R32                      | 47 |
| <b>Tableau (III.12):</b> Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R32               | 47 |
| <b>Tableau (III.13) :</b> Pressions Expérimentales et calculées de R32                                   | 47 |
| <b>Tableau (III.14):</b> Valeurs de MRD et Biais   | 47 |
| <b>Tableau (III.15):</b> Paramètres d'interaction binaires $K_{12}$ et $\tau_{ij}$                       | 49 |
|  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau (III.16):</b> Propriétés critiques du R227ea                                     | 51 |
| <b>Tableau (III.17):</b> Coefficients de Mathias-Copeman pour le R227ea                     | 51 |
| <b>Tableau (III.18) :</b> Pressions Expérimentales et calculées de R227ea                   | 51 |
| <b>Tableau (III.19):</b> Valeurs de MRD et Biais  | 53 |
| <b>Tableau (III.20):</b> Paramètres d'interaction binaires                                  | 53 |
| <b>Tableau (III.21):</b> Propriétés critiques du R134a                                      | 54 |
| <b>Tableau (III.22):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R134a       | 54 |
| <b>Tableau (III.23):</b> Paramètres des tensions de vapeur du R134a                         | 54 |
| <b>Tableau (III.24):</b> Valeurs de MRD et Biais  | 56 |
| <b>Tableau (III.25):</b> Paramètres d'interaction binaires                                  | 56 |
| <b>Tableau (III.26):</b> Propriétés critiques du R610                                       | 56 |
| <b>Tableau (III.27):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R610        | 57 |
| <b>Tableau (III.28):</b> Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R610 | 57 |
| <b>Tableau (III.29) :</b> Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé  | 58 |
| <b>Tableau (III.30):</b> Valeurs de MRD et Biais  | 59 |
| <b>Tableau (III.31):</b> Paramètres d'interaction binaires                                  | 60 |
| <b>Tableau (IV.32):</b> Propriétés critiques du R116  | 61 |
| <b>Tableau (IV.33):</b> Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R116         | 62 |
| <b>Tableau (IV.34) :</b> Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé   | 62 |
| <b>Tableau (IV.35):</b> Valeurs de MRD et Biais   | 64 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau (IV.36):</b> Paramètres d'interaction binaires   | 64 |
| <b>Tableau (V.1):</b> Valeurs de $x_c$ , $P_c$ , $\lambda_1$ , $\lambda_2$ et $\mu$ déterminés par le modèle  | 68 |
| <b>Tableau (V.2):</b> Valeurs de $x_c$ , $P_c$ , $\lambda_1$ , $\lambda_2$ et $\mu$ déterminés par le modèle  | 71 |
| <b>Tableau (V. 4):</b> Valeurs de $x_c$ , $P_c$ , $\lambda_1$ , $\lambda_2$ et $\mu$ déterminés par le modèle   | 74 |
| <b>Tableau (V.3):</b> Valeurs de $x_c$ , $P_c$ , $\lambda_1$ , $\lambda_2$ et $\mu$ déterminés par le modèle  | 77 |
| <b>Tableau (VI. 1) :</b> Les différents types d'azéotropes à température fixe   | 83 |
| <b>Tableau (VI. 3):</b> Détermination des positions d'azéotropes expérimentales et calculés du système (R116 + CO <sub>2</sub> ) pour différents isothermes | 84 |
| <b>Tableau (VI. 2):</b> Prédication d'azéotrope (CO <sub>2</sub> +R116)   | 85 |

# Nomenclature

## Abréviations

|       |   |
|-------|---|
| HCFC  | Hydrochlorofluorocarbone  |
| BIASU | Biais   |
| CFC   | Chlorofluorocarbures  |
| DPA   | Durée de présence atmosphérique                                   |
| GWP   | Potentiel de réchauffement d'un gaz                               |
| HFC   | Hydrofluorocarbure  |
| HFP   | Hexafluoropropène   |
| IR    | Infra rouge   |
| NRTL  | Déviation relative de valeurs absolues                            |
| MRDU  | Non random two liquids  |
| ODP   | Ozone Depletion Potential   |
| VDW   | van der Waals   |
| PR    | Equation de Peng-Rob  |
| SRK   | Equation Saove Redlich kwong                                      |
| PACO  | Pouvoir d'Appauvrissement de la couche d'ozone)                   |
| PRG   | Pouvoir de réchauffement global                                   |
| TEWI  | Total Equivalent Warming Impact (Effet de serre équivalent total) |

## Lettres grecques

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| $\alpha(T)$ | Coefficient de la dilatation linéaire |
| $\omega$    | facteur acentrique                    |
| $\mu$       | Potentiel chimique                    |
| $\varphi$   | Coefficient de fugacité               |
| $\omega$    | Facteur acentrique de Pitzer          |
| $\gamma$    | coeffecient d'activite                |

## Exposants

|     |                    |
|-----|--------------------|
| sat |                    |
| *   | Etat de saturation |
| o   | Gaz parfait        |
| id  | Corps pur          |
| rep | Mélange idéal      |

|                        |  |
|------------------------|--|
| att                    | Répulsif   |
| L                      | Attraction   |
| V                      | Liquide  |
| <b>Lettres Latines</b> | Vapeur   |
| a                      | Paramètre énergétique                              |
| A                      | Energie libre d'Helmholtz                          |
| b                      | Covolume molaire                                   |
| f                      | fugacité   |
| g                      | Enthalpie libre molaire de Gibbs                   |
| kij                    | Paramètre d'interaction binaire                    |
| P                      | Pression [Pa]                                      |
| R                      | Constante universelle des gaz parfait [J/(mole.k)] |
| T                      | Température [K]                                    |
| V                      | Volume [m <sup>3</sup> ]                           |
| x                      | Fraction molaire de la phase liquide               |
| y                      | Fraction molaire de la phase vapeur                |
| C                      | coef de Mathias et Copeman                         |
| $\lambda, \mu$         | valeurs ajustées                                   |

## **Introduction générale**

L'équipement frigorifique fait aujourd'hui partie de notre vie quotidienne. Par ses nombreuses applications, il assure une qualité de vie en constante amélioration. Il permet à l'homme de congeler, de surgeler et de conserver des produits alimentaires, mais aussi de rafraîchir et de chauffer des ambiances. Dans le domaine de la réfrigération, de nombreuses recherches sont menées pour trouver de nouveaux fluides écologiques, c'est-à-dire dont l'impact sur le réchauffement climatique et sur la couche d'ozone est faible. Cependant, il est très difficile de trouver une substance pure avec de bonnes performances de refroidissement et qui réponde aux exigences environnementales. L'intérêt croissant pour le développement d'installations à charge réduite en fluide frigorigène a pour origine le protocole de Kyoto (1997). Cet accord international impose la restriction de l'utilisation de certains fluides en raison de leur participation à l'effet de serre. Parmi les fluides incriminés figurent les HFC ..., largement utilisés dans les installations frigorifiques. Face à cette situation, de nouveaux fluides frigorigènes, moins nocifs pour l'environnement, doivent être développés, et le recours aux fluides naturels accru.

Le remplacement des ChloroFluoroCarbures et des HydroChloroFluoroCarbures, par les HydroFluoroCarbures, a permis de réduire significativement la concentration de chlore dans l'atmosphère, responsable de la destruction de l'ozone stratosphérique. Seulement, toutes ces molécules se révèlent être de puissants gaz à effet de serre qui contribuent directement au réchauffement planétaire global. Par conséquent, l'amélioration de l'efficacité énergétique des systèmes frigorifiques et l'utilisation de fluides frigorigènes à faible potentiel de réchauffement global (PRG) sont des priorités qui obligent le secteur du froid à accomplir de nouvelles mutations. Ce sont les outils environnementaux, comme l'analyse cycle de vie, qui rendent compte du compromis à trouver entre ces deux facteurs direct et indirect. Des études sont alors menées en mélanges, mais des problèmes se posent dès que la température et la composition des phases liquide/vapeur change lors des phases d'évaporation/condensation. Par conséquent, les réfrigérants qui forment des azéotropes, sont de plus en plus recherchés pour leur comportement, qui est similaire aux substances pures. La connaissance précise des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, en particulier les équilibres des phases, dans des

intervalles de température et de pression très larges est nécessaire pour optimiser et développer les procédés des industries chimiques. Ces informations peuvent être acquises principalement par des mesures expérimentales ou des estimations à partir de modèles thermodynamiques prédictifs.

La connaissance de l'équilibre vapeur-liquide (VLE) des données pour les nouveaux mélanges est essentielle de choisir ceux fluides de travail offrant les meilleures propriétés thermodynamiques appropriés. Nous présentons dans ce travail les données des équilibres liquide-vapeur pour les systèmes  $\text{CO}_2$  +R152a,  $\text{CO}_2$ +R134a,  $\text{CO}_2$ +R32,  $\text{CO}_2$ +R227ea,  $\text{CO}_2$ +R610 et  $\text{CO}_2$ +R116. Les différentes isothermes de différents systèmes ont été obtenues en utilisant un appareil basé sur une analyse statique Procédé. Les résultats expérimentaux sont ajustés à l'aide de l'équation d'État de Peng-Robinson, et la Wong-Sandler règles de mélange impliquant le modèle NRTL. [1, 2,3]

Le manuscrite sanctionnant ce travail est organisé comme suite :

Le premier chapitre discute sur le froid et les différents types, famille et propriétés des fluides frigorigènes aussi que les différents critères de choisir un fluides frigorigènes

Le deuxième chapitre comporte la modélisation des équilibres thermodynamique suivant l'équation d'état de type van waals, la fonction alpha de Mathias copmen et la règle de mélange wong sandler avcle model NRTL

Le troisième chapitre concerné sur l'étude de l'équilibre vapeur – liquide des systèmes  $\text{CO}_2$ +R152a,  $\text{CO}_2$ +R134a,  $\text{CO}_2$ +R227ea,  $\text{CO}_2$ +R32,  $\text{CO}_2$ +R610,  $\text{CO}_2$ +R116 suivant l'équation d'état de Peng robinson et la règles de mélange de Wong-Sandler associées au modèle NRTL.

Le quatrième chapitre est l'étude des points critique

Le quatrième chapitre est l'étude d'azéotrope

Une conclusion générale et des suggestions avec des recommandations sont données en dernier.

## **I.1- Le froid :**

Pour la plupart des régions du monde, la mise à disposition de sources de froid est une base considérable de progrès. Le besoin du froid pour la conservation des fruits et légumes, et pour la conservation des produits pharmaceutiques, surtout des vaccins, est une nécessité de première importance. Le froid industriel et alimentaire, réfrigérateurs domestiques, contrôle des ambiances et climatisation... autant d'applications qui font partie de notre quotidien. Produire du froid est devenu indispensable et évident dans notre société moderne, tant du point de vue de la sécurité alimentaire (préservation des stocks et maintien de leurs qualités sanitaires, organoleptique et nutritionnelle) que du bien-être des hommes (climatisation et traitement des ambiances). Face à une demande croissante en besoin de froid dans les bâtiments et aux problèmes écologiques de certains réfrigérants utilisés par le système à compression, la machine à absorption (cycle thermodynamique trithermes sans pièce mécanique en mouvement) est ainsi une alternative à la production de froid. Dans la grande majorité des applications, les systèmes de production de froid actuellement employés sont basés sur l'utilisation de cycles à compression de vapeur et changement de phase d'un fluide frigorigène[4,5].

### **I.1.1- L'histoire du froid :**

L'Homme des pays tempérés s'est rapidement rendu compte que les denrées périssables pouvaient être conservées dans de bien meilleures conditions l'hiver que l'été. L'utilisation du « froid naturel » s'est faite très tôt et aussi très longtemps puisqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle le marché de la glace naturelle était encore plus important que celui de la glace artificielle. Le mélange de certains sels dans l'eau



abaissait notablement la température, le premier à avoir évoqué l'usage, en Inde, au 4<sup>ème</sup> siècle, de tels mélanges semblent être l'écrivain arabe Ibn Abi Usaibia[6].

Au cours du 19<sup>ème</sup> siècle, tandis que s'amorçaient les études sur les divers systèmes frigorifiques, la Thermodynamique se construisit rapidement avec les travaux de James Prescott Joule (1818-1889) en Angleterre, Julius von Mayer (1814-1878), Herman Von Helmholtz (1821-1894), Rudolph Clausius (1822-1888) en Allemagne, Ludwig Boltzmann (1844-1906) en Autriche et William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) en Angleterre. D'autres physiciens prestigieux contribuèrent à l'extension de la Thermodynamique au cours du 20<sup>ème</sup> siècle.

À partir de 1980, les scientifiques commencent à tirer la sonnette d'alarme attirant la tension sur les méfaits de CFC sur l'environnement. C'est pourquoi les fabricants ont entrepris la mise au point de substituts moins nocifs pour l'avenir de la planète dont certains sont déjà sur le marché[7].

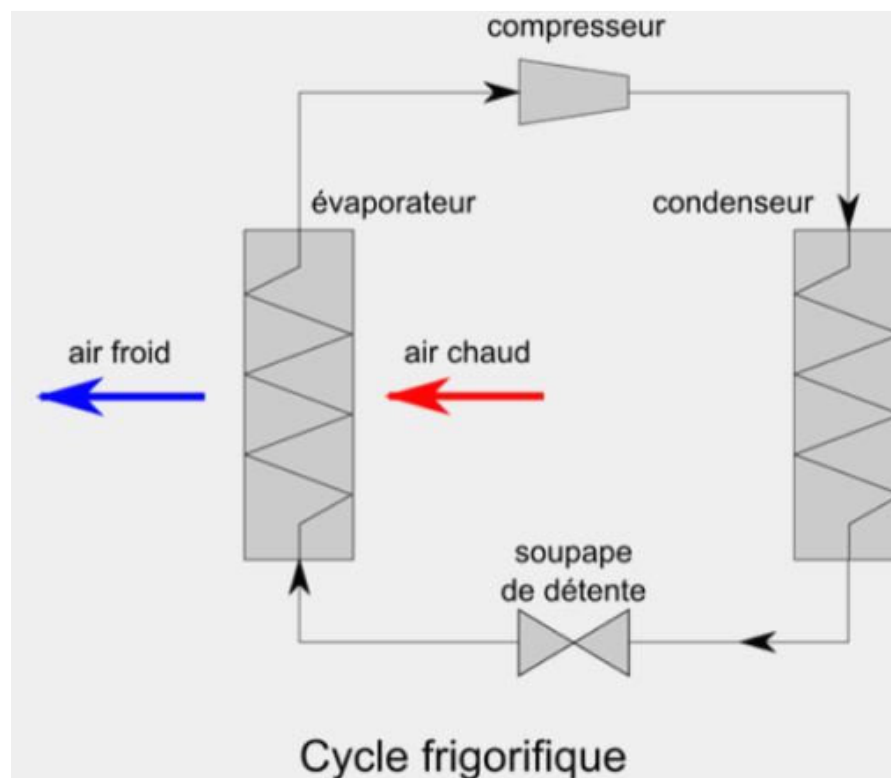
## **I.2- Les fluides frigorigènes :**

Les fluides frigorigènes sont des substances utilisées dans les systèmes de refroidissement (réfrigération et climatisation) en raison de leurs propriétés thermodynamiques. Il existe plusieurs catégories de fluides frigorigènes qui diffèrent par leur composition chimique.

Les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC) en particulier font l'objet d'une réglementation spécifique[7].

### I.2.1- Définition des fluides frigorigènes:

Un fluide frigorigène est une substance qui évolue dans le circuit d'une machine frigorifique et qui grâce à un phénomène endothermique consistant en un changement d'état faisant passer la substance de l'état liquide à l'état gazeux dans un évaporateur, permet de produire du froid par retrait de chaleur, celle-ci étant évacuée hors de la machine par un phénomène exothermique consistant à un changement d'état inverse du précédent, c'est-à-dire faisant passer la substance de l'état gazeux à l'état liquide[9].



**Figure (I.1) :** Représentation d'un cycle frigorifique

## **I.2.2- Les familles des fluides frigorigènes :**

### **2.2.1- Eléments simples :**

Les éléments les plus simples (hydrogène, hélium, azote, oxygène, etc.) permettent d'atteindre les basses températures utilisées dans les techniques cryogéniques [8,9].

### **2.2.2 Composés purs (inorganiques ou organiques) [10,11,12] :**

- L'eau ( $H_2O$ ) ou **R718** : ne permet évidemment pas d'atteindre des températures inférieures à  $0^{\circ}C$ . On l'emploie pour la production de froid par absorption dans le domaine de la climatisation et pour les pompes à chaleur très hautes températures ( $150^{\circ}C$  et plus) ;
- L'ammoniac ( $NH_3$ ) ou **R717** : est un frigorigène d'importance majeure. Les problèmes d'environnement que posent actuellement les chlorofluorocarbures (CFC), dont certains visaient à remplacer l'ammoniac, accroissent encore son rôle. Malheureusement, les règlements de sécurité sont de plus en plus contraignants vis à vis de ce fluide.
- D'autres composés inorganiques, comme le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), qui ont joué dans le passé un grand rôle dans la technique frigorifique, ne sont plus utilisés aujourd'hui en raison de leurs inconvénients. Certains aimeraient pourtant redonner un certain essor au dioxyde de carbone.

**2.2.3- Mélanges soit azéotropiques :** dont le comportement est comparable à celui des corps purs, soit zéotropiques (ou non azéotropiques), dont l'usage tend à se développer.

### **I.2.3- Classification des fluides frigorigènes :**

Les fluides frigorigènes actuellement utilisés peuvent être classés comme suite :

#### **2.3.1- Les réfrigérants halogénés :**

##### **a) Nomenclature particulière :**

La dénomination la plus classique des réfrigérants est celle de leur numéro de réfrigérant (R22, R134a). Ce type de dénomination, dans sa norme 34 est unique pour chaque réfrigérant et est reconnu international. Cette nomenclature permet de déterminer le type de fluide, respectivement sa composition, en fonction du nombre repris dans la dénomination. Les règles principales sont les suivantes :

##### **✓ Préfixe :**

De manière générale, le préfixe R désigne le terme « réfrigérant ». Les substances halogénées sont également désignées par les préfixes « CFC », « HCFC » et « HFC ».

**Exemple :** R22, R134a, R600a, R717

✓ **Suffixe :**

Les réfrigérants halogénés ont une nomenclature plus complexe, qui répond aux règles suivantes : Ils sont désignés dans la profession par un numéro de code obtenu de la manière suivante :

- Le premier chiffre en partant de la droite (chiffre des unités) indique le nombre d'atomes de fluor (F) .
- Le deuxième chiffre en partant de la droite (chiffre des dizaines) représente le nombre d'atomes d'hydrogène (H) plus 1.
- Le troisième chiffre en partant de la droite (chiffre des centaines) indique le nombre d'atomes de carbone (C) moins 1 (si ce chiffre est nul, il ne doit pas apparaître) [12].
- Le quatrième chiffre en partant de la droite (chiffre des milliers) est égal au nombre de liaisons carbone-carbone insaturées (si ce chiffre est nul, il ne doit pas apparaître).
- Pour les fluides contenant du brome (Br), on ajoute la lettre B après le numéro d'identification, suivie du nombre d'atomes présents. Ces fluides frigorigènes ne sont plus produits dans les pays développés depuis la mise en application du Protocole de Montréal sur les substances qui appauvrissent la couche d'ozone[12].

Le nombre d'atome de chlore (Cl) est obtenu en soustrayant les nombres d'atomes de fluor, de brome et d'hydrogène du nombre total d'atomes qui peuvent être reliés au carbone : 4 pour les dérivés du méthane[12].

**Exemple : R022**

0 : Nombre d'atomes de carbone – 1

2 : Nombre d'atomes d'hydrogène + 1

2 : Nombre d'atomes de fluor

Nombre d'atomes de chlore : 1

(Soit 4 moins 1 atome d'hydrogène et moins 2 atomes de fluor)

22 désigne le dichlorodifluorométhane ou  $\text{CHClF}_2$

Ces règles sont complétées par les points ci-après. Pour les chlorofluoroéthane, les isomères de position sont distingués par l'addition éventuelle, à droite du numéro, d'une lettre a, b, c... dans l'ordre de dissymétrie croissante. Le critère de dissymétrie est la différence entre les sommes des masses atomiques des atomes portés par chacun des deux carbones de la molécule.

**Exemple :** 134 désigne la molécule  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ , 134a désigne la molécule  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$

Par extension, cette nomenclature est utilisée pour des produits où le brome remplace tout ou partie du chlore. Les mêmes règles de numérotation sont appliquées en ajoutant à droite du code la lettre B suivi du nombre d'atomes de brome présents.

**2.3.2- Mélanges azéotropiques :**

Les mélanges sont définis par les numéros d'identification et la proportion en masse des fluides frigorigènes auxquels ils correspondent ; les fluides frigorigènes doivent être désignés dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition normal.

Les mélanges azéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 400. Ce numéro désigne les composants qui constituent le mélange mais pas leurs proportions[12].

La lettre majuscule qui suit les chiffres caractérise les différences de proportion de fluides purs pour les mélanges contenant les mêmes composants.

**Exemple :** Le R407A (R32/R125/R134a)

Les mélanges azéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 500.

**Exemple :** Le R507 (R125/R143a)

### **2.3.3- Les réfrigérants naturels :**

#### **A) Composés organiques variés :**

Un numéro de la série 600 est attribué aux composés organiques ; les numéros sont attribués de façon successive.

**Exemple :** Le R600, butane et R600a, isobutane

#### **B) Composés non organiques :**

Un numéro de la série 700 est attribué aux composés non organiques ; les numéros d'identification sont formés en ajoutant la masse moléculaire relative des composants à la valeur 700.

**Exemple** : Le R717 correspond à l'ammoniac de masse moléculaire 17, R718 correspond à l'eau

### 2.3.4- Classification selon le groupe de sécurité (Classification de sécurité des frigorigènes, établie par l'ASHRAE) :

La norme 34-1997 de l'ASHRAE intitulée « Number Designation and Safety Classification of Refrigerants » classe les frigorigènes couramment utilisés en fonction de leur toxicité et de leur inflammabilité [13,14]. Il existe six groupes de sécurité définis en fonction de l'inflammabilité et de la toxicité d'un frigorigène : A1, A2, A3, B1, B2 et B3. La lettre A indique une toxicité plus faible, et la lettre B, une toxicité plus élevée. Le chiffre 1 indique que la flamme ne se propage pas, 2 que l'inflammabilité est faible, et 3, que l'inflammabilité est élevée.

#### ➤ Cas des mélanges :

Pour les mélanges, non azéotropiques ou azéotropiques, dont les caractéristiques d'inflammabilité et/ou de toxicité peuvent varier si la composition change, on utilise la classification dans le pire des cas de fractionnement.

|                               | Toxicité faible | Toxicité élevée |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>Inflammable</b>            | A3              | B3              |
| <b>Faiblement inflammable</b> | A2              | B2              |
| <b>Non inflammable</b>        | A1              | B1              |

**Tableau (I.1):** Classification des fluides frigorigènes en groupes de sécurité et l'inflammabilité [15]



- Le groupe A pour lequel il n'y a pas de preuve de la toxicité des fluides frigorigènes pour des concentrations inférieures ou égales à 400 ppm
- Le groupe B pour lequel il y a des preuves de toxicité pour des concentrations inférieures 400 ppm.
- Groupe 1: le fluide frigorigène ne permet pas une propagation de la flamme dans de l'air à 21°C et 101 KPa;
- Groupe 2: le fluide frigorigène a une limite inférieure d'inflammabilité supérieure à 0,10 Kg/m<sup>3</sup> à 21°C et 101 KPa et une chaleur de combustion inférieure à 19 KJ/Kg.
- Groupe 3: le fluide frigorigène est hautement inflammable avec une limite inférieure d'inflammabilité inférieure ou égale à 0,10 Kg/m<sup>3</sup> à 21°C et 101 KPa ou une chaleur de combustion supérieure ou égale à 19 KJ/Kg.

**Exemple :** Le R404A est classé A1

#### **I.2.4- Critères de choix d'un fluide frigorigène :**

Un fluide frigorigène est un composé chimique facilement liquéfiable, dont on utilise la chaleur latente de vaporisation pour produire du froid. En général, un fluide frigorigène parfait devrait présenter les qualités suivantes [16]:

- ✓ Chaleur latente de vaporisation très élevée.
- ✓ Point d'ébullition, sous pression atmosphérique, suffisamment bas compte tenu des conditions de fonctionnement désirées (température d'évaporation).
- ✓ Faible rapport de compression, c'est-à-dire faible rapport entre les pressions de refoulement et d'aspiration.

- ✓ Faible volume massique de la vapeur saturée, rendant possible l'utilisation d'un compresseur et de tuyauteries de dimensions réduites
- ✓ Température critique très élevée.
- ✓ Pas d'action sur le lubrifiant employé conjointement avec le fluide
- ✓ Composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine frigorifique.
- ✓ Pas d'action sur les métaux composant le circuit (ainsi par exemple l'ammoniac attaque le cuivre). Pas d'action sur les joints.
- ✓ Non inflammable et non explosif en mélange avec l'air ;
- ✓ Sans effet sur la santé du personnel ;
- ✓ Sans action sur les denrées à conserver ;
- ✓ Sans odeur ou n'ayant qu'une faible odeur non désagréable ;
- ✓ Fuites faciles à détecter et à localiser par méthode visuelle ;
- ✓ Pas d'affinité pour les constituants de l'atmosphère ;
- ✓ Etre d'un coût peu élevé et d'un approvisionnement facile.
- ✓ Pas d'action sur la couche d'ozone.

Pour bien choisir un frigorigène en vue d'une application déterminée, on doit considérer [15,16,17,18] :

#### **2.4.1- Les critères environnementaux (ODP, GWP) [18] :**

➤ **ODP** : (**Ozone Depletion Potential**) : ou PACO (Pouvoir d'Appauvrissement de la couche d'ozone) :

C'est le pouvoir que possède une molécule de réfrigérant à détruire la couche d'ozone. Ou le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone d'un réfrigérant est

représenté par sa valeur ODP. Cette valeur est définie par rapport à l'impact du R11, qui sert, par convention, de fluide de référence (ODP R11 =1). Plus la valeur d'un fluide est réduite, moins son potentiel d'appauvrissement est grand. Cette valeur est dépendante de certains facteurs, comme la durée de vie atmosphérique et le nombre de chlore ou de brome dans la molécule, et est constamment adaptée en fonction des nouvelles observations réalisées.

➤ **GWP ou (PRG) [23] :**

Le GWP (Global Warming Potentiel) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone. Le GWP est fonction de deux paramètres : la durée de présence atmosphérique (DPA) de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives. Le GWP absolu s'exprime en Watt/an/m<sup>2</sup>/ppm. En général les industriels utilisent un GWP relatif par rapport au GWP du dioxyde de carbone fixe à 1.

Le concept de TEWI (Total Equivalent Warming Impact (Effet de serre équivalent total)) a été introduit pour prendre ces éléments en compte. La formule suivante permet de calculer les différentes contributions, Selon les applications, la contribution provenant de la consommation d'énergie peut être prépondérante ou, au contraire, la contribution provenant des émissions de fluide frigorigène est équivalente :

$$\text{TEWI} = (\text{GWP} \times m_i \times (1 - dr)) + [(\text{GWP} \times m_i \times de) + (E \times bt \times tt)] \times nt \quad (\text{I.1})$$

Avec :

- **TEWI** : Total Equivalent Warming Impact (Effet de serre équivalent total)
- **TEWI** : kg de CO<sub>2</sub> produit pendant la durée de vie de l'équipement
- **mi** : charge initiale de fluide frigorigène (kg)
- **dr** : efficacité de récupération lors de la mise au rebut (kg de fluide récupéré/charge Initiale)
- **de** : taux d'émission annuel (kg de fluide émis/kg de charge initiale)
- **E** : consommation journalière d'électricité (kWh / 24 h)
- **bt** : émission de CO<sub>2</sub> par kWh d'énergie électrique produite (kg CO<sub>2</sub>/kWh)
- **tt** : nombre de jours de fonctionnement annuel (jours/an)
- **nt** : durée de vie de l'installation (an).

Permet de calculer les différentes contributions, Selon les applications, la contribution provenant de la consommation d'énergie peut être prépondérante ou, au contraire, la contribution provenant des émissions de fluide frigorigène est équivalente.

#### 2.4.2- Critères thermodynamiques :

- La température d'évaporation doit être supérieure autant que possible à la température d'ébullition
- La température de condensation doit toujours être très inférieur à la température critique de fluide frigorigène ;
- La pression de condensation ne doit pas dépasser 20 à 25 bars ;
- La pression d'évaporation ne doit pas être très basse ;
- Le taux de compression doit rester limité pour une bonne efficacité du compresseur

- L'échauffement des vapeurs au cours de la compression dépend : de taux de compression  $\tau$  et l'indice adiabatique  $\gamma$
- Quantité de froid produite doit être le plus élevée possible, elle dépend de la pression d'aspiration.

#### **2.4.3- Critères de sécurité :**

- Toxicité
- Ininflammabilité
- Action sur les denrées.

#### **2.4.4- Critères techniques :**

- Action sur les métaux doit être faible ou nulle ;
- Action sur les matières plastiques et élastomère (les matériaux de joints) doit être faible.

#### **2.4.5- Compatibilité avec les huiles de lubrification :**

Un problème spécifique se pose si la solubilité de l'huile dans le fluide varie fortement avec la température, à savoir la séparation de deux phases liquides dans l'évaporateur.

#### **2.4.6- Critères économiques :**

- Le prix
- Incidence du choix du fluide frigorigène sur le prix de l'installation ;
- Disponibilité du frigorigène... stabilité thermique.

### I.3- impacts des fluides frigorigènes sur l'environnement :

Les fluides frigorigènes sont utilisés dans les systèmes fixes et mobiles de refroidissement (réfrigération et climatisation) en raison de leurs propriétés thermodynamiques, notamment leur grande capacité d'absorption de la chaleur. La plupart de ces fluides sont nocifs pour l'environnement lorsqu'ils sont relâchés dans l'atmosphère, en raison de fuites lors de la charge des équipements, de leur utilisation, ou lors de leur fin de vie. En **l'occurrence**, les gaz chlorés (CFC et HCFC), lorsqu'ils sont émis dans l'atmosphère, participent à l'appauvrissement de la couche d'ozone.

Jusqu'à présent, les frigorigènes de la famille des hydrocarbures halogénés (CFC, HCFC) étaient largement utilisés, principalement en raison de leur aspect sécuritaire (non toxique et ininflammable) et de leurs bonnes performances thermodynamiques.

#### I.3.1- Les principaux gaz influent sur l'environnement:

- Le CO<sub>2</sub> qui est généré par la combustion des combustibles fossiles (charbon, pétrole et ses dérivés, gaz) par certains procédés industriels, la déforestation [23].

Les secteurs émetteurs sont les transports, les bâtiments et la consommation des ménages, la production d'énergie et l'industrie [23].

- Le méthane CH<sub>4</sub> émis par l'élevage des bovins, les déjections animales et les cultures agricoles (riz), par la mise en décharges des déchets organiques. Son pouvoir sur l'effet de serre est de 21 fois celui du CO<sub>2</sub>.

- Le protoxyde d'azote ou  $N_2O$  est le résultat de pratiques agricoles intensives (engrais, déjections) et peut être émis à l'occasion de procédés industriels, principalement dans les industries chimiques qui fabriquent les engrais. Son pouvoir sur l'effet de serre est de 310 fois celui du  $CO_2$ .
  - Les gaz fluorés (HFC, PFC et  $SF_6$ ) sont utilisés dans la réfrigération et l'air conditionné, dans les mousses isolantes et les aérosols, l'industrie des semi-conducteurs et les appareils de transport d'électricité. Leur pouvoir de réchauffement va de 1300 fois à 23 000 fois celui du  $CO_2$ .
- [25]

### **I.3.2- L'effet de serre et le réchauffement climatique :**

L'effet de serre est le réchauffement de l'atmosphère sous l'effet des rayons solaires en présence de certains gaz. C'est le *GWP (Global Warming Potential)* c'est-à-dire Pouvoir de Réchauffement Global qui permet de mesurer le potentiel d'un gaz à effet de serre. Cependant, il est important de prendre en considération la durée de vie du gaz dans l'atmosphère et ses quantités produites.

Certains gaz présents en petites quantités (- de 1%) sur notre planète jouent exactement le même rôle que la plaque de verre par leur capacité à absorber le rayonnement infrarouge terrestre tout en étant transparents au rayonnement solaire. Ainsi, ils récupèrent l'énergie émise par le sol pour réémettre un rayonnement infrarouge en direction du sol qui subit ainsi un deuxième échauffement. Par analogie avec ce qui se passe dans une serre de jardinier, ces gaz sont nommés gaz à effet de serre. Cet effet de serre naturel est très utile pour notre planète. En effet, en son

absence, la température moyenne au niveau du sol serait de  $-18^{\circ}\text{C}$ , en sa présence, elle est de  $+15^{\circ}\text{C}$  [17,23].

### **I.3.3- Le mécanisme physique de l'effet de serre :**

- La moitié environ de l'énergie solaire est absorbée par la Terre. Le reste est réfléchi vers l'espace.
- La Terre ainsi chauffée renvoie vers le ciel une partie de cette énergie sous forme de rayonnement ou d'évaporation.
- Une couverture faite de vapeur d'eau et de gaz empêche une partie de cette chaleur de retourner dans l'espace. C'est « l'effet de serre » qui réchauffe la planète.
- Plus la couche de gaz est épaisse plus le réchauffement est fort.
- Sans l'effet de serre la Terre serait glacée, mais l'augmentation de l'épaisseur de la serre, due à l'augmentation des émissions de gaz, provoque un réchauffement.

### **I.3.4- Formation et destruction de la couche d'ozone :**

#### **a) L'atmosphère :**

L'atmosphère terrestre est subdivisée en plusieurs couches dont le passage de l'une à l'autre est caractérisé par une inversion de température. Ainsi, du sol à 12 km environ d'altitude est définie la troposphère, séparée de la stratosphère (12-50 km d'altitude) par une zone d'inversion de température appelée tropopause. Quand on examine la répartition de l'ozone dans l'atmosphère, on constate que la concentration la plus élevée se situe entre 25 et 30 kilomètres d'altitude dans la stratosphère c'est la couche d'ozone.



En fait, la concentration de l'ozone dans l'atmosphère est soumise à une très grande variabilité spatio-temporelle aussi bien en fonction de l'altitude qu'en fonction de la latitude du point terrestre considéré. Ainsi, si l'on s'attend à une production photochimique maximale de l'ozone à l'équateur, les phénomènes de transport impliqués dans la distribution spatiale de l'ozone conduisent en fait à une augmentation de la concentration de l'ozone stratosphérique de l'équateur aux pôles. De fait, la concentration de l'ozone à un instant et à une coordonnée fixés résulte de couplages de phénomènes complexes de type radiatif, chimique, climatique et hydrodynamique[26].

#### **b) Formation de l'ozone :**

En 1930, Chapman, un mathématicien et géophysicien britannique, propose la première théorie photochimique expliquant la présence d'ozone dans la stratosphère. Selon cette théorie, l'ozone est formé par photodissociation UV de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) en oxygène atomique, ce phénomène prenant place principalement dans les tropiques et aux latitudes moyennes durant l'été, là où le rayonnement solaire est le plus intense[27].

Le mécanisme de Chapman [27] consiste en une série de réactions en compétition :



M représente principalement  $N_2$ , qui absorbe l'excès d'énergie



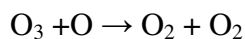
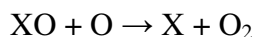
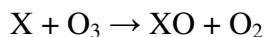
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ .....Photodissociation ou photolyse

Rayonnement ultraviolet (UV) : radiation électromagnétique de longueur d'onde plus courte que le visible, mais plus longue que les rayons-X. On subdivise fréquemment les UV selon les trois gammes suivantes: les UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (< 280 nm), d'énergie croissante[27].

Photodissociation ou photolyse : réaction chimique au cours de laquelle une molécule est rompue sous l'effet d'un photon (constituant élémentaire de la lumière) [27].

### c) La destruction de l'ozone :

L'appauvrissement de la couche d'ozone observé aux latitudes moyennes est attribué aux cycles catalytiques de destruction de l'ozone suivants [28]:



**X:** H, OH, NO, Cl, Br.

### d) Formation du trou d'ozone [28]:

1. Formation du vortex : pas d'échange de chaleur.
2. En l'absence de lumière, les particules n'absorbent pas mais émettent de l'énergie. T baisse de -40 à -85 °C.
3. La vapeur d'eau et HNO<sub>3</sub> forment le nuage stratosphérique polaire: mélange de vapeur et de cristaux de glace.
4. Activation des espèces réservoir par réactions hétérogènes.
5. Destruction de l'ozone dans le vortex

## **I.4- Législation concernant les réfrigérants :**

### **I.4.1-Législation concernant les substances appauvrissant la couche d'ozone :**

#### **➤ Le Protocole de Montréal :**

En 1987 le protocole de Montréal relatif des substances qui appauvrissent la couche d'ozone a finalement été arrêté après une série de réunions et de négociation. Son objectif final est l'élimination des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.

L'essentiel du protocole de Montréal est constitué par les mesures de réglementation qui visent la production et la consommation des substances appauvrissant la couche d'ozone. A l'article 2 sont fixés des calendriers d'élimination correspondant aux diverses catégories de substances.

Le Protocole de Montréal vise près de 100 produits chimiques regroupés dans les catégories suivantes [29] :

- Chlorurofluorocarbones (CFC)
- Halons
- Tétrachlorure de carbone (CFC-10)
- Hydrochlorofluorocarbones (HCFC)
- Méthyl chloroforme
- Bromométhane

#### **I.4.2- Législation concernant les gaz à effet de serre :**

##### **➤ Protocole de Kyoto:**

Le protocole de Kyoto, adopté le 10 décembre 1997 et entré en vigueur le 16 février 2005, prévoit, pour les parties signataires dont la France fait partie, des engagements de réduction des émissions des principaux gaz à effet de serre d'origine anthropique contribuant au changement climatique. Parmi les gaz concernés figurent les hydrofluorocarbures (HFC) .

Cet accord contraint les pays signataires à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2% en moyenne sur la période 2008-2012, par rapport à leur niveau de 1990. Le protocole a retenu six gaz à effet de serre[30] :

- le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)
- le méthane (CH<sub>4</sub>)
- le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)
- les hexafluorocarbures (HFC)
- les perfluorocarbures (PFC)
- l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>)

##### Conclusion :

On va chercher des nouveaux réfrigérants à partir des mélanges binaires ou ternaires qui ont un COP proche à celle de CFC et être compatibles aux machines frigorifiques et prennent en considération les réglementations de protocole de Kyoto et Montréal.

## II.1- Corps pur :

### II.1.1- Equations d'états du gaz parfait et facteur de compressibilité :

Une équation d'état s'écrit sous la forme :

$$f(P, V, T, x) = 0 \quad (\text{II.1})$$

P : pression du système étudié.

V : le volume.

T : température de système.

x : vecteur de composition.

Les équations d'états ont connues un développement considérable ces dernières années. On présente dans ce qui suit quelques équations d'états dans l'ordre chronologique de leurs apparitions. La première équation d'état reliant les propriétés PVT est la loi des gaz parfaits découlant de la loi de Boyle-Mariotte [30,31] :

$$Pv = RT \quad (\text{II.2})$$

Cette équation n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basse pression. Par conséquent certains auteurs ont essayés de proposer une correction à la loi des gaz parfaits le facteur correctif est le suivant [31] :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{II.3})$$

Le coefficient Z est appelé facteur de compressibilité, il représente la déviation du comportement d'un gaz réel par rapport à celui du gaz parfait. Les mesures expérimentales montrent que, lorsque la pression d'un gaz réel diminue, le facteur de compressibilité tend vers l'unité. Le facteur de compressibilité Z dépend de la pression et de la température :  $Z=f(T, P)$

À chaque gaz réel correspond un diagramme de compressibilité où le facteur  $Z$  est représenté en fonction de la pression avec la température comme paramètre.

### II.1.2- Equation d'état de van der Waals :

Van der Waals qui le premier a proposé une équation d'état plus générale que celle du Gaz Parfait. Le développement théorique utilisé prenait en compte les deux faits suivants [32]:

- Les interactions entre les molécules, par des forces de répulsion et d'attraction, donnent naissance à une pression intérieure  $P = \frac{a}{v^2}$  (où  $a$  est le paramètre d'attraction). Cette dernière expression, découle de l'expression du potentiel d'interaction entre les molécules.

- Le volume occupé par les molécules ne tend pas vers zéro lorsque la pression tend vers l'infini mais vers une valeur finie appelée covolume  $b$ . On démontre grâce à la théorie cinétique des gaz que le covolume est égal à quatre fois le volume spécifique propre des molécules. L'équation de Van der Waals s'écrit alors :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

$$a = 0,424188 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II. 4})$$

$$b = 0,125 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II. 5})$$

$a$  : désigne le paramètre d'attraction appelé paramètre énergétique

$b$  : le co-volume molaire.

La détermination de  $a$  et  $b$  s'effectue au point critique.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II. 6})$$

Pour l'équation de van der waals l'équation s'écrit [33,34] :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (\text{II. 7})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II. 8})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II. 9})$$

L'équation de van der Waals a permis de prendre en compte l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et rendre compte de l'existence d'un point critique, mais elle représente moins bien les propriétés de la phase liquide que celles de la vapeur [34].

### II.1.3- Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong :

Soave a modifié l'expression du paramètre attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) qui s'applique pour des composés non polaires (ou légèrement polaires) est la suivante [35]:

$$P = \left(\frac{RT}{V - b}\right) - \frac{a(T)}{(V + b)V} \quad (\text{II. 10})$$

Avec :

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II. 11})$$

$$b = 0,08664 \frac{(RT_c)}{P_c} \quad (\text{II. 12})$$

La forme cubique de l'équation de SRK est :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II. 13})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II. 14})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II. 15})$$

Cette équation s'applique pour les composés non ou légèrement polaires, permet de mieux corrélérer les données expérimentales dans un plus large domaine et d'améliorer la représentation de la zone critique.

#### II.1.4- Equation de Peng-Robinson :

Peng et Robinson proposent une équation d'état dont le terme d'attraction a été conçu dans le but de mieux représenter les volumes liquides des substances à molécules non sphériques. Cette équation est donnée par la relation [36]:

$$P = \left( \frac{RT}{V - b} \right) - \frac{a}{V(V - b) + b(V - b)} \quad (\text{II. 16})$$

Avec :

$$a = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II. 17})$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II. 18})$$

La forme cubique de l'équation PR est la suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II. 19})$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II. 20})$$



$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II. 21})$$

L'équation de PR a eu un succès aussi retentissant que l'équation SRK, aussi bien dans des applications scientifiques qu'industrielles. L'équation de PR est une équation d'état cubique dont la forme mathématique est simple et elle ne comporte pas beaucoup de paramètres. En plus, elle permet d'obtenir une bonne précision lors de détermination de la densité de la vapeur saturée et de la tension de vapeur des fluides frigorigènes.

### II.1.5 Equation d'état de type van der Waals :

Le terme équation d'état cubique sous entend que l'équation d'état est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux et trois. La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par [36]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{II. 22})$$

Avec :

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad (\text{II. 23})$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II. 24})$$

La forme cubique de l'équation :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^3 = 0 \quad (\text{II. 25})$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II. 26})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II.27})$$

| Equation d'état | u | w  |
|-----------------|---|----|
| VDW             | 0 | 0  |
| SRK             | 1 | 0  |
| PR              | 2 | -1 |

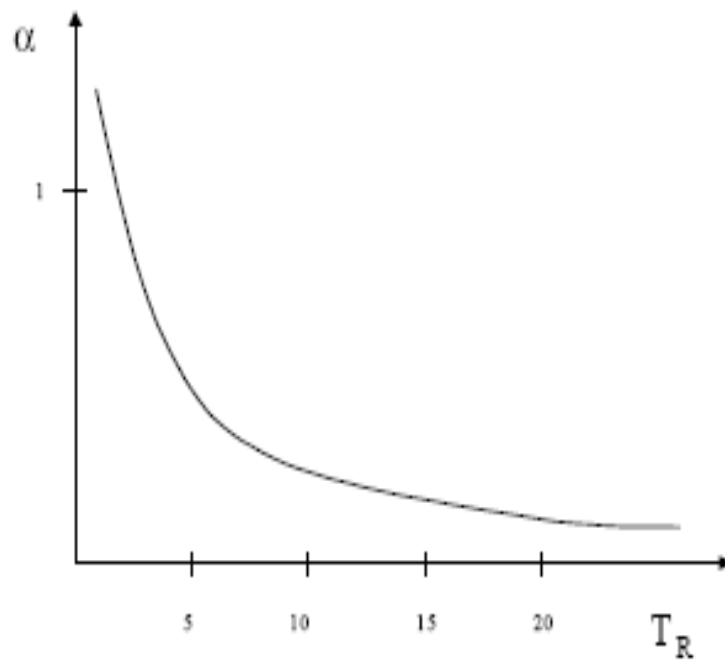
**Tableau (II.1) :** Les différentes équations cubiques et leurs paramètres [43]

### II.1.6- La fonction alpha :

- Les fonctions  $a(T)$  utilisées dans les équations d'état de SRK et PR s'écrivent sous forme [38]:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (\text{II.28})$$

$\alpha$  tend vers zéro pour des hautes températures car l'agitation thermique l'emporte sur les interactions attractives. Et égal à 1 pour  $T_r = 1$  (point critique). Enfin  $\alpha$  tend vers l'infini lorsque la température diminue car les molécules immobiles s'attirent plus fortement. Toutes les fonctions alpha doivent avoir une allure similaire [17,23].



**Figure (II.1) :** variation de la fonction en fonction de la température réduite  $T_r$

- En 1972, Soave [37] a introduit la fonction alpha suivante dans le but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur :

$$\alpha(T_r) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (\text{II. 29})$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,175\omega^2 \quad (\text{II. 30})$$

$T_r$  est la température réduite et  $\omega$  est le facteur acentrique caractérisant la dissymétrie de la molécule, introduit en 1955 par Pitzer, son raisonnement s'appuie sur l'observation de la courbe de saturation pour de nombreux corps purs [37].

D'autres fonctions alpha généralisées ont été développées suivant le type d'équation cubique. Elles ont été établies à partir de données

expérimentales des corps purs entre la température d'ébullition sous 1 atm et le point critique. La généralisation du coefficient  $m$  en fonction du facteur acentrique entraîne [37] :

➤ **Pour SRK :**

$$m = 0.47830 + 1.6337\omega - 0.3170\omega^2 + 0.760\omega^3 \quad (\text{II. 31})$$

➤ **Pour PR :**

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26995\omega^2 \quad (\text{II. 32})$$

Dans le cas d'un composé polaire qui ne satisfait pas aux conditions des fonctions alpha généralisées, il faut dans ce cas faire intervenir une fonction dont les paramètres peuvent être ajustés sur les données expérimentales.

➤ **Mathias et Copeman** ont proposé une fonction avec trois paramètres ajustables sur des données expérimentales [17,23] :

$$\alpha(T_r) = (1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3)^2 \quad (\text{II. 33})$$

Si  $T_r > 1$  on utilise :

$$\alpha(T_r) = (1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (\text{II. 34})$$

➤ **Peng-Robinson :**

$$\alpha(T_r) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (\text{II. 35})$$

$$m = 0,37646 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (\text{II. 36})$$

**II.1.7- Mélanges :****II.1.7.1- Généralité :**

Pour un mélange, chacun des constituants du mélange est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

La grandeur de mélange se caractérise par la différence entre la grandeur caractérisant le mélange et les grandeurs de chaque constituant pris dans l'état de référence, pondérées par leur composition. Par exemple [38] :

$$V^M = V - \sum_i N_i v_i^o \quad (\text{II. 37})$$

Pour un mélange idéal on a :

$$H^{id} = \sum_i N_i h_i^o \quad (\text{II. 38})$$

**a) Le mélange idéal :**

Par définition, une solution est dite idéale si la fugacité de chaque composant en solution  $f_i^{id}$  est égale au produit de la fraction molaire  $x_i$  par la fugacité  $f_i^0$  dans l'état de référence [39] :

$$f_i^{id} = f_i^0 x_i \Leftrightarrow a_i^{id} = x_i \quad (\text{II. 39})$$

D'après sa définition, l'activité est égale à la fraction molaire  $x_i$ .

Dans une solution idéale, il n'y a ni variation du volume, ni variation d'énergie interne ou d'enthalpie. Donc les volumes molaires idéaux partiels  $\bar{v}_i^{id}$  sont égaux aux volumes molaires  $v_i^0$  des constituants  $i$  purs. Une solution idéale obéit respectivement aux lois de Raoult et de Dalton.

➤ **Loi de Dalton:**

Elle relie la concentration d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle [40] :

$$P_i = P \cdot y_i \quad (\text{II. 40})$$

➤ **Loi de Raoult :**

Elle relie la pression partielle d'un composant dans la phase vapeur à sa concentration dans la phase liquide. Donc elle permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur [39] :

$$P_i = P \cdot x_i \quad (\text{II. 41})$$

L'activité d'une solution idéale ne dépend ni de la température, ni de la pression, mais seulement de la composition. On en déduit que le coefficient d'activité  $\gamma_i^{\text{id}}$  est égal à 1 pour toute valeur de la fraction molaire ; alors que, dans un mélange non idéal, cette propriété n'est vraie que pour le corps dont la fraction molaire est voisine de 1.

**b) Mélange réel :**

En réalité, le mélange idéal n'est qu'un modèle et la grande majorité des mélanges s'écartent de ce modèle. Pour rendre compte de cette déviation à l'idéalité, un coefficient d'activité  $\gamma$  a été introduit ( $\gamma$  exprime l'écart par rapport à l'idéalité ; il dépend de la température, de la concentration et de la nature du constituant). Les mélanges zéotropes sont les mélanges réels les plus proches du mélange idéal.

**II.1.7.2- Coefficient d'activité:**

Pour un mélange réel nous avons introduit  $\gamma_i$  le coefficient d'activité permettant de mesurer l'écart à l'idéalité :

$$f_i = \gamma_i f_i^{id} \quad (\text{II. 42})$$

Ainsi le coefficient d'activité est défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (\text{II. 43})$$

Donc 
$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{II. 44})$$

Le coefficient de l'activité permet de mesurer l'écart à l'idéalité d'un mélange par rapport à un mélange idéal

**II.1.7.3- Potentiel chimique :**

Le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique  $i$ , dans une phase est égal à la dérivée partielle de l'enthalpie libre du système par rapport à la quantité de matière  $N_i$  de ce constituant, les autres variables du système étant constantes:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \quad (\text{II. 45})$$

**II.1.7.4- La fugacité :**

La fugacité est définie à partir de la variation du potentiel chimique et de l'enthalpie libre de mélange [17,23,43] :

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (\text{II. 46})$$

$$G^M = RT \sum_i N_i \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (\text{II. 47})$$

Le quotient des fugacités en mélange et dans l'état de référence est appelé activité. La définition la solution idéale par la relation suivante à T et P données :

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (\text{II. 48})$$

Ou  $f_i$  désigne la fugacité du composé i dans le mélange, l'exposant « id » le mélange idéal et « ° » le corps pur. Pour un mélange réel, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  permettant de mesurer l'écart de l'idéalité :

$$f_i = \gamma_i f_i^{id} \quad (\text{II. 49})$$

Ainsi, le coefficient d'activité est défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (\text{II. 50})$$

D'où on peut définir l'activité d'un corps par la relation suivante:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{II. 51})$$

Le coefficient de l'activité permet de mesurer l'écart à l'idéalité d'un mélange par rapport a un mélange idéal. En développant la relation (II. 38) :

$$G^M = \sum_i N_i RT \ln a_i = G^E + \sum_i N_i RT \ln x_i \quad (\text{II. 52})$$

Le coefficient d'activité est lié à l'enthalpie libre d'excès par la relation suivante :

$$G^M(T, P, x) = \sum_i N_i RT \ln \gamma_i \quad (\text{II. 53})$$

Ou

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II. 54})$$



Différents modèles ont été développés pour calculer le coefficient d'activité, citons par exemple le modèle NRTL « notre modèle d'étude »

### II.1.7.5- Le modèle NRTL

Non-Random Two Liquid ce modèle se base sur deux concepts importants que l'on retrouve aussi dans d'autres modèles : le concept de composition locale et le concept de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution causée par les différences d'énergies d'interaction entre les différentes molécules. Dans le modèle de NRTL, un nouveau paramètre apparaît pour prendre en compte la répartition non aléatoire des molécules [42].

Les expressions des coefficient d'activité et de l'enthalpie libre d'excès sont :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( C_{ij} - \frac{\sum_k G_{kj} C_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{II. 55})$$

Avec :

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad (\text{II. 56})$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{II. 57})$$

$$\tau_{ii} = 0$$

L'enthalpie libre d'excès devient :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (\text{II. 58})$$

Les paramètres binaires ( $\alpha_{ij}$  et  $\tau_{ij}$ ) sont ajustés à partir des données expérimentales. En général, les paramètres  $\alpha_{ij}$  sont fixés (0,2 ou 0,3 et même 0,5 dépendant des familles de mélanges).

### II.1.7.6- L'approche dissymétrique :

L'approche classique, appelée  $\gamma$ - $\Phi$ , consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle de solution pour la phase liquide. Ainsi la relation d'équilibre s'écrit :

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (\text{II. 59})$$

Concernant la fugacité du composé pur en phase, il suffit de réécrire en fonction de la tension de vapeur. Ainsi, nous avons :

$$f_i^{oL} = P_i^{sat} \Phi_i^0(T, P_i^{sat}) \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{II. 60})$$

$$P = \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{II. 61})$$

Ce terme est appelé facteur correctif de poynting.  $v_i^L$  est appelé volume molaire liquide du composé i à saturation et il peut être calculé par les corrélation de rackett [38].

### II.1.7.7- L'approche symétrique :

Contrairement à l'approche dissymétrique, l'approche symétrique utilise une équation d'état cubique identique pour la phase gaz et la phase liquide. De là, l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$x_i \Phi_i^L(T, P, x_i) = y_i \Phi_i^V(T, P, y_i) \quad (\text{II. 62})$$

Cette approche est appelée : approche  $\Phi$ - $\Phi$ . Pour calculer le coefficient de fugacité à partir de l'équation cubique, il faut déterminer les paramètres a et b de l'équation cubique du mélange étudié c'est pourquoi les récents progrès en thermodynamique ont consisté des règles de mélange pour le calcul de ces différents paramètres [37].

### II.1.7.8- Règles de mélange:

Les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs [39].

#### 1) Règle de mélange conventionnelle :

Pour le calcul des propriétés des mélanges, la règle de mélange la plus répandue est sans aucun doute la règle de mélange conventionnelle, qui permet de calculer les paramètres 'a' et 'b' du mélange.

Le terme b représente le volume de la molécule, il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur 'b', ce terme s'exprime par [39,41.43] :

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{II. 63})$$

Le terme 'a' représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est calculé par l'équation suivant :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II. 64})$$

k : Coefficient d'interaction binaire, il est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i-j.

On suppose que le système n'interagisse que par paires. Cette règle de mélange a eu un succès du fait de sa simplicité. Cependant, elle est valable que pour des systèmes où les interactions sont nulles ou les systèmes à faibles interactions (mélange de substances légèrement polaires). Les coefficients  $k_{ij}$  doivent être déterminées expérimentalement ou estimés :

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(\sqrt{V_{ci} \cdot V_{cj}})}{(\sqrt[3]{V_{ci}} + \sqrt[3]{V_{cj}})^3} \quad (\text{II. 65})$$

## 2) Règle de mélange de Wong-Sandler :

Cette règle de mélange est basée sur l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz à température et pression données[41].

$$b_m = \frac{Q}{(1 - D)} \quad (\text{II. 66})$$

$$\frac{a_m}{RT} = \frac{D \cdot Q}{(1 - D)} \quad (\text{II. 67})$$

$$Q = \sum_i \sum_j z_i z_j \left[ b_m - \left( \frac{a_m}{RT} \right) \right]_{ij} \quad (\text{II. 68})$$

$$\left[ b_m - \left( \frac{a_m}{RT} \right) \right]_{ij} = \left[ b_i - \left( \frac{a_i}{RT} \right) + b_j - \left( \frac{a_j}{RT} \right) \right]_{ij} \frac{(1 - K_{ij})}{2} \quad (\text{II. 69})$$

$$D = \left[ \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] + \left[ \frac{A^E}{RT\sigma} \right] = \frac{1}{RT} \sum_i \left( \sigma RT z_i \cdot \ln(y_i) + z_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (\text{II. 70})$$

Avec  $\sigma$  constante égale à  $\frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2}-1)$  dans l'équation de PRSV

En général,  $\sigma$  est donné par :

$$\sigma = \frac{r_1 - r_2}{\ln\left(\frac{1-r_1}{1-r_2}\right)} \quad (\text{II. 71})$$

$A^E$  est l'énergie libre d'excès à une pression infinie qui peut être égale, à basse pression, à l'enthalpie libre d'excès  $G^E$  pour une solution.

### Conclusion :

Dans notre études nous avons utilisé l'équation d'état PR associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman la règle de mélange de Wong Sandler avec NRTL

### III.1- Définitions et généralités :

L'étude des corps purs en utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes (la méthode analytique), a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique PR sur la tension de vapeur générée par la corrélation suivante [17] :

$$p^{sat} = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right)} \quad (III.1)$$

La règle de mélange utilisée est celle de Wong-Sandler, et le modèle d'activité est NRTL où le paramètre  $\alpha$  est fixé à 0,3.

Le biais et la déviation relative des valeurs absolues de la grandeur U sont définis comme suite [23]:

Biais:

$$BIAISU = \left(\frac{100}{N}\right) \sum ((U_{exp} - U_{cal})/U_{exp}) \quad (III.2)$$

Déviation relative des valeurs absolues :

$$MRDU = \left(\frac{100}{N}\right) \sum |(U_{exp} - U_{cal})/U_{exp}| \quad (III.3)$$

Dans notre étude on a choisi le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> comme référence lié aux : R152a (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>), R134a (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), R227ea (C<sub>3</sub>HF<sub>7</sub>), R32 (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), R610 (C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) et R116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) pour obtenir les différents systèmes binaires suivants :

- CO<sub>2</sub>+R152a [50]
- CO<sub>2</sub>+R32 [51]
- CO<sub>2</sub>+R134a [52]
- CO<sub>2</sub>+R227ea [53]
- CO<sub>2</sub>+R610 [54]
- CO<sub>2</sub>+R116 [55]

### III.2- Le corps pur CO<sub>2</sub> :

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), dont le code ASHRAE est R744. Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (R744) est un composé majeur dans le cycle de carbone. Il est très important pour un équilibre normal de plusieurs espèces ainsi que de celui de la planète. Approximativement il est présent en pleine atmosphère, avec une concentration moyenne de 383 ppm en volume. Cependant cette concentration est sujette à des variations avec la période de l'année et d'une région à l'autre.

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre assez important, parce qu'il transmet de la lumière visible mais absorbe dans l'infrarouge. La tendance à la hausse des quantités de dioxyde de carbone est principalement due à des émissions issues de procédés de combustion, industries, les transports, etc. Le dioxyde de carbone inorganique est surtout généré par les volcans et autres procédés géothermiques [44].

Les coordonnées critiques de ce composé sont montrées dans le Tableau suivant :

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (K) |
|-------------|-----------|
| 7,377       | 304,20    |

**Tableau (III.1)** : Propriétés critiques du R744 [62].

Les paramètres de Mathias-Copeman sont déterminés à partir d'une base des données.

Le tableau suivant présent les différents coefficients :

|       |           |
|-------|-----------|
| $C_1$ | 0,704606  |
| $C_2$ | -0,314862 |
| $C_3$ | 1,89083   |

**Tableau (III.2)**:Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R744 [51].

Pour le CO<sub>2</sub>, les différents paramètres pour calculer la pression aux différentes températures sont dressés dans le tableau ci-dessous [17] :

| A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|
|---|---|---|---|---|

|        |       |         |          |   |
|--------|-------|---------|----------|---|
| 140,54 | -4735 | -21,268 | 0,040909 | 1 |
|--------|-------|---------|----------|---|

**Tableau (III.3):** Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du CO<sub>2</sub>

### III.3- Le corps pur R152a :

Le 1,1-Difluoroéthane est un hydrofluorocarbure (HFC) de formule semi-développée CH<sub>3</sub>-CHF<sub>2</sub>. Il est aussi connu sous son nom de gaz réfrigérant, R-152a ou HFC-152a.

Le 1,1-Difluoroéthane, dont sa formule chimique brute est C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> et son code ASHRAE est R152a, son numéro de case: 75-37-6 est composé de carbone, d'hydrogène et de fluor [51]. Il est incolore à des conditions standards de température et de pression. Il est classé comme un aliphatique halogéné pouvant être utilisé pour la réfrigération et comme un produit aérosol conforme aux contraintes imposées aux composés organiques volatiles (COV).

Les coordonnées critiques de ce composé sont illustrées dans le tableau suivant:

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (T) |
|-------------|-----------|
| 4,499       | 386,35    |

**Tableau (III.4):** Propriétés critiques du R152a [50].

L'étude du corps pur utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes, a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique Peng-Robinson a partir des tension de vapeur calculer .

|       |         |
|-------|---------|
| $C_1$ | 0,8122  |
| $C_2$ | -1,0802 |
| $C_3$ | 5,5866  |

**Tableau (III.5):** Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R152a [62].

Les différents paramètres pour calculer la pression aux différentes températures sont obtenus à partir une base de données et ils sont présentés dans le tableau suivant [62]:

| A      | B       | C      | D        | E |
|--------|---------|--------|----------|---|
| 91,964 | -4369,5 | -12,34 | 0,021157 | 1 |

**Tableau (III.6):** Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R152a



Les valeurs tensions de vapeur expérimentales et calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson et Mathias-Copeman sont présentées comme suite :

| T/K    | P <sub>exp</sub> /MPa | P <sub>cal</sub> /MPa | ΔP/MPa  |
|--------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 253,68 | 0,1152                | 0,1151                | 0,0001  |
| 258,44 | 0,1422                | 0,143                 | -0,0008 |
| 263,39 | 0,1749                | 0,1771                | -0,0022 |
| 268,32 | 0,2137                | 0,2166                | -0,0029 |
| 273,23 | 0,2568                | 0,2619                | -0,0051 |
| 278,19 | 0,381                 | 0,3144                | 0,0666  |
| 283,31 | 0,3685                | 0,3762                | -0,0077 |
| 288,27 | 0,4329                | 0,444                 | -0,0111 |
| 293,23 | 0,5068                | 0,5202                | -0,0134 |
| 298,17 | 0,5903                | 0,605                 | -0,0147 |
| 303,27 | 0,6876                | 0,7025                | -0,0149 |
| 308,31 | 0,791                 | 0,8096                | -0,0186 |
| 313,19 | 0,9045                | 0,924                 | -0,0195 |
| 318,25 | 1,0348                | 1,0546                | -0,0198 |
| 323,26 | 1,1754                | 1,1966                | -0,0212 |
| 328,12 | 1,3268                | 1,3472                | -0,0204 |
| 323,31 | 1,5023                | 1,5012                | 0,0011  |
| 338,19 | 1,6835                | 1,7033                | -0,0198 |
| 343,10 | 1,8796                | 1,9003                | -0,0207 |
| 348,26 | 2,1046                | 2,1253                | -0,0207 |

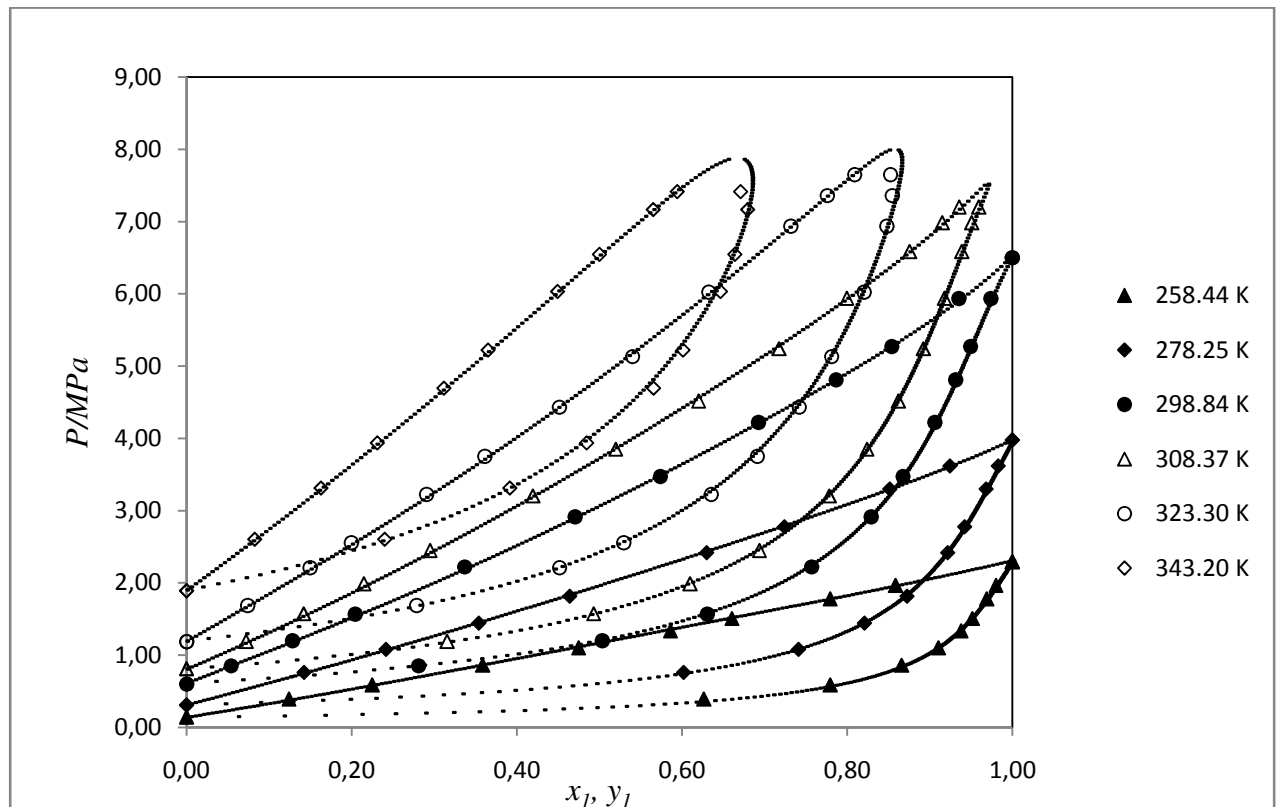
**Tableau (III.7)** : Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé de R152a

### III.3.1- Etude de mélange CO<sub>2</sub>+ R152a :

Le système R744 + R152a a été étudié avec la cellule avec échantillonneurs fixes dans la gamme de températures (258-348) K, avec trois isothermes correspondant à la température en dessous de la température critique de R744 et trois

autres ont été mesurées au dessus de cette dernière [23]. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal. Les règles de mélange Wong-Sandler associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ( $\alpha_{ij} = 0,3$ ) sont utilisées pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. Les valeurs expérimentales ont été validées à l'aide de notre modèle qui est constitué de l'équation d'état de Peng-robinson associée à la fonction de Mathias-Copeman, et la règle de Wong-Sandler avec NRTL, sont présentées dans l'annexe (tableau 1).

Les différentes isothermes au dessous et au dessus du point critique du R744 sont montrées dans la figure (III.1) suivante :



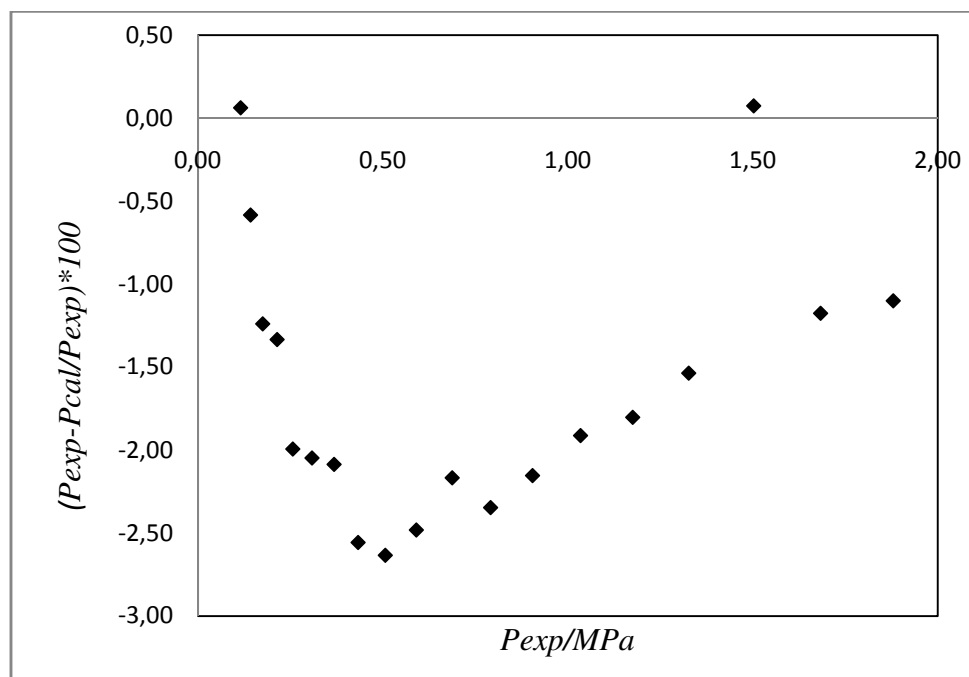
**Figure (III.1) :** Isothermes d'équilibres "liquide-vapeur" du système R744 - R152a.

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau (III.8). Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 1,5%, pour les compositions en phase vapeur et liquide, respectivement. Le biais et le MRD sont dressés dans le tableau ci-dessous :

| T/K    | MRD x % | MRD y% | Biais x % | Biais y % |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| 258,44 | 1,46    | 0,95   | -0,14     | -0,79     |
| 278,25 | 0,82    | 0,41   | 0,24      | -0,28     |
| 298,84 | 0,36    | 0,70   | -0,12     | -0,53     |
| 308,37 | 0,47    | 0,26   | 0,09      | -0,37     |
| 323,30 | 0,64    | 0,82   | 0,12      | -0,30     |
| 343,20 | 0,27    | 1,27   | -0,16     | -0,18     |

**Tableau (III.8):** Valeurs de MRD et Biais

Les paramètres d'interaction issus des valeurs expérimentales obtenues dans notre travail ont été utilisés pour le calcul des pressions P et des fractions molaires y de la phase vapeur. Les déviations de la tension de vapeur de R152a entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle utilisé ne dépasse pas 3% ce qui illustré dans la figure suivante :



**Figure (III.2) :** Déviations des pressions de la phase vapeur par notre modèle.

Ainsi les paramètres d'interaction  $K_{ij}$  ainsi que les  $\tau_{ij}$  ont été déterminées à partir du modèle :

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 258,44 | 4789                | -2009               | 0,13     |
| 278,25 | 2072                | -1385               | 0,23     |
| 298,84 | -2317               | 3254                | 0,25     |
| 308,37 | 361                 | -369                | 0,26     |
| 323,30 | -2303               | 3282                | 0,26     |
| 343,20 | 73962               | 309                 | 0,27     |

**Tableau (III.9):** Paramètres d'interaction binaires

### III.3.2- Conclusion :

Ce système a été étudié dans une large gamme de température (258 – 343) K, six isothermes ont été mesurées dont trois d'entre eux au dessous du point critique de corps pur le plus volatil (CO<sub>2</sub>) et les trois autres au dessus. Son comportement est quasi idéal, les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que l'erreur ne dépasse pas 2% soit dans la phase vapeur (fraction molaire  $y_1$ ) ou la phase liquide (fraction molaire  $x_1$ ).

Nous avons également trouvé une discontinuité de paramètres d'interactions binaires autour de la température critique du CO<sub>2</sub> [50].

### III.4- Le corps pur + R32:

R-32 ou HFC-32 est appelé aussi Le Difluorométhane, est un alcane dihalogéné. C'est une molécule de méthane à laquelle deux des quatre atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor. Il fait partie de la famille des hydrofluorocarbures (HFC) il n'a pas d'effet sur la couche d'ozone (ODP = 0) et faible GWP. Le R32 est l'un des HFCs les plus répandus. Son application principale est la réfrigération commerciale et la climatisation est utilisée comme fluide frigorigène en remplacement des chlorofluorocarbures (CFC), ou plus précisément des fréons qui sont eux dangereux pour la couche d'ozone [51]. La formule chimique de R32 est CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et sa masse molaire : 52,02 g/mol son numéro de case 75-10-5 .

Ces coordonnées critiques sont dressées dans le tableau ci-dessous :

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (T) |
|-------------|-----------|
| 5,83        | 351,55    |

**Tableau (III.10):** Propriétés critiques du R32 [51]

Les coefficients de Mathias-Copeman ont été déterminés à partir de la littérature et ils sont dressés dans le tableau suivant :

|       |        |
|-------|--------|
| $C_1$ | 1,034  |
| $C_2$ | -1,454 |
| $C_3$ | 4,038  |

**Tableau (III.11):** Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R32 [62].

Ainsi que les différents paramètres de détermination de la tension de vapeur [62]:

| A      | B       | C       | D                       | E |
|--------|---------|---------|-------------------------|---|
| 53,144 | -3526,3 | -4,7611 | $2,0363 \cdot 10^{-16}$ | 6 |

**Tableau (III.12):** Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R32.

En servant de notre modèle, les tensions de vapeur ont été calculées selon le tableau suivant :

| T/K    | $P_{\text{exp}}$ /MPa | $P_{\text{cal}}$ /MPa | $\Delta P$ /MPa |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| 283.12 | 1,106                 | 1,106                 | 0,0000          |
| 293.11 | 1,474                 | 1,472                 | 0,0020          |
| 303.12 | 1,929                 | 1,935                 | -0,0060         |
| 305.16 | 2,034                 | 2,032                 | 0,0020          |
| 313.26 | 2,492                 | 2,486                 | 0,0060          |
| 323.38 | 3,172                 | 3,157                 | 0,0150          |
| 333.39 | 3,977                 | 3,954                 | 0,0230          |
| 343.25 | 4,915                 | 4,879                 | 0,0360          |

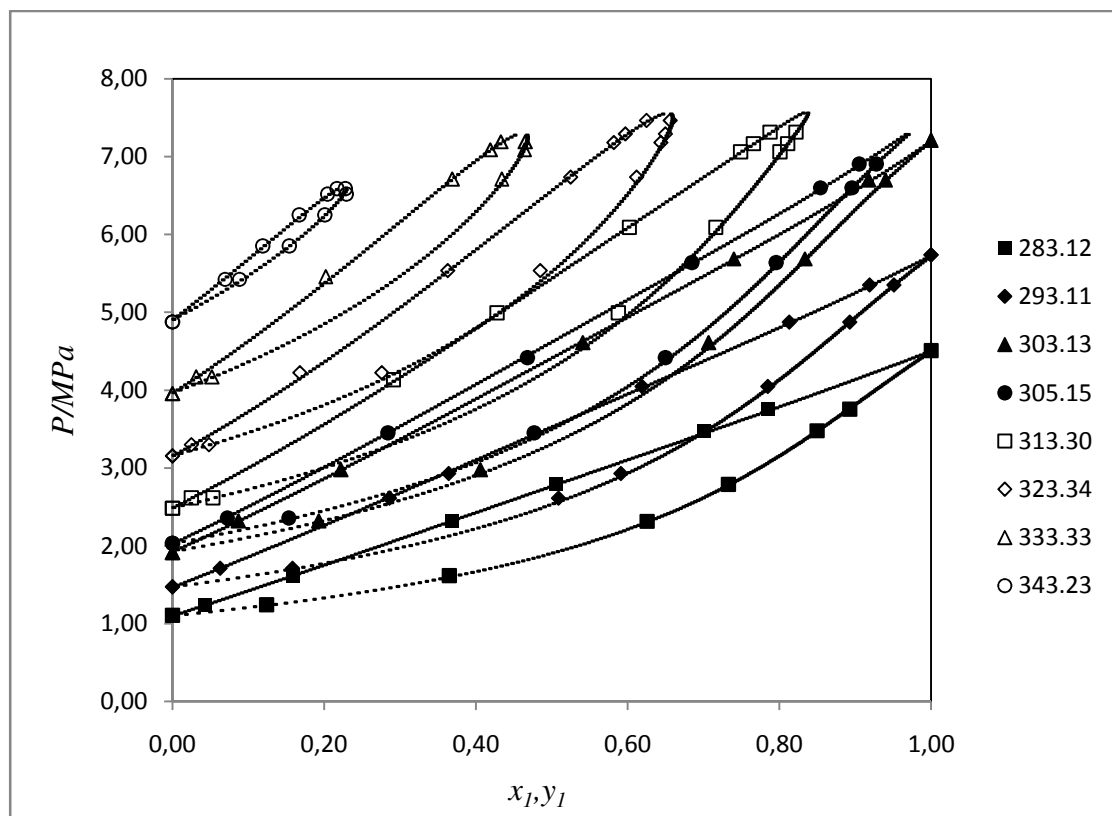
**Tableau (III.13) :** Pressions Expérimentales et calculées de R32

### III.4.1- Etude des mélanges CO<sub>2</sub>+ R32 :

Le système R744 + R32 a été étudié dans une gamme de températures 283-343 K, avec trois isothermes correspondant à la température en dessous de la température critique de R744 et cinq autres ont été mesurées au dessus de cette dernière.

Ce système ne présente pas d'azéotrope ; Les règles de mélange Wong-Sandler associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ( $\alpha_{ij}= 0,3$ ) sont utilisées pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. Les valeurs expérimentales ont été validées à l'aide de notre modèle qui est constitué de l'équation d'état de Peng-robinson associée à la fonction de Mathias-Copeman, et la règle de Wong-Sandler avec NRTL, sont présentées dans l'annexe (tableau2).

Les différentes isothermes au dessous et au dessus du point critique du R744 sont montrées dans la figure suivante :



**Figure (III.3) :** Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R32.

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau (III.14). Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 3,7 %, pour les compositions en phase vapeur et liquide, respectivement. Le biais et le MRD sont dressés dans le tableau ci-dessous :

| T/K    | MRD x % | MRD y% | Biais x % | Biais y % |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| 283,12 | 0,66    | 1,10   | -0,02     | -0,98     |
| 293,11 | 1,03    | 1,18   | 0,75      | -1,08     |
| 303,13 | 0,59    | -3,66  | 0,48      | -1,13     |
| 305,15 | 1,37    | 1,16   | 1,19      | -1,06     |
| 313,30 | 0,58    | 0,75   | 0,30      | -0,69     |
| 323,34 | 1,62    | 1,99   | 0,16      | -0,53     |
| 333,33 | 0,28    | 0,36   | 0,16      | -0,11     |
| 343,23 | 1,30    | 1,39   | 0,21      | -0,08     |

Tableau (III.14): Valeurs de MRD et Biais

Les déviations des pressions de la phase vapeur par notre modèle sont montrées sur la figure suivant :

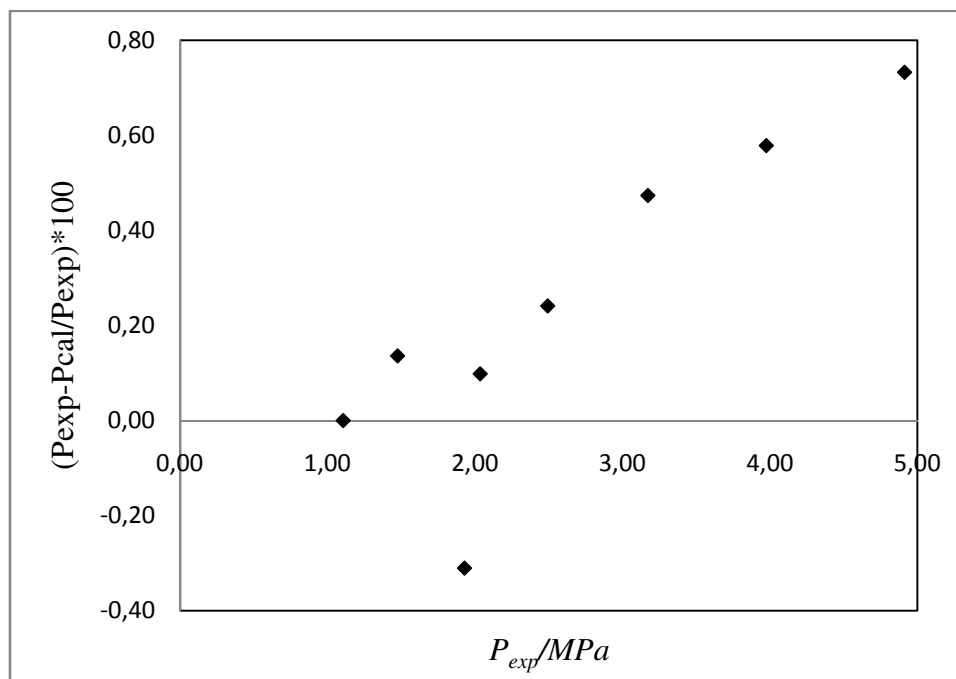


Figure (III.4) : Déviations des pressions de la phase vapeur.

Les paramètres d'interaction  $K_{ij}$  ainsi que les  $\tau_{ij}$  pour les différentes températures :

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 283,12 | 4188,60             | -1964,10            | 0,06     |
| 293,11 | 3777,80             | -2267,20            | 0,13     |
| 303,13 | 4209,70             | -2765,50            | 0,17     |
| 305,15 | 3934,50             | -2680,80            | 0,18     |
| 313,30 | 6013,30             | -3411,10            | 0,17     |
| 323,34 | 8607,80             | -3765,60            | 0,15     |
| 333,33 | 3039,40             | -1335,50            | -0,01    |
| 343,23 | 13035,00            | -3218,90            | 0,15     |

**Tableau (III.15):** Paramètres d'interaction binaires  $K_{12}$  et  $\tau_{ij}$

### III.4.2-Conclusion :

Les données d'équilibre liquide vapeur de ce système ont été mesurées dans un interval de température (283 – 343) K ; qui correspond a huit isothermes, dont trois au dessus de point critique de R744 et les cinq autres au dessus. Ce système n'a pas d'azéotrope, notre modèle a donné sa satisfaction, d'où on remarque que l'erreur ne dépasse pas 3,67 % dans la phase vapeur et 1,37 pour la phase liquide.

On observé aussi dans des études antérieures, les paramètres  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  et  $k_{12}$  se comportent différemment ci-dessous et au-dessus de la température critique du composant plus léger (CO<sub>2</sub> dans ce travail) [51].

### III.5- Le corps pur + R227ea:

Le réfrigérants 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane dont le code ASHRAE est R227ea et son formule chimique est CF<sub>3</sub>-CFH-CF<sub>3</sub> dont la masse molaire égale a 170g/mol, son numéro de case est 431-89-0. Le R227ea est principalement utilisé comme propulseur pour les aérosols pharmaceutique et comme un agent d'extinction de feux, c'est un gaz légère et très compatible au d'autres système il possède un potentiel de déplétion de la couche d'ozone ODP (Ozone Depletion Potential) nul [22].

Ces coordonnés critiques sont dressées dans le tableau suivant :



| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (K) |
|-------------|-----------|
| 2,98        | 375,95    |

**Tableau (III.16):** Propriétés critiques du R227ea [53]

Nous avons ajusté les coefficients de Mathias-Copeman a partir de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson associée au règle de mélange Wong-Sandler et au modèle NRTL.

Les paramètres de Mathias-Copeman sont comme suit [62]:

|       |        |
|-------|--------|
| $C_1$ | 0,914  |
| $C_2$ | -0,596 |
| $C_3$ | 2,60   |

**Tableau (III.17):** Coefficients de Mathias-Copeman pour le R227ea.

Les valeurs tensions de vapeur expérimentales et calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson et Mathias-Copeman sont présentées comme suite :

| T/K    | $P_{exp}$ /MPa | $P_{cal}$ /MPa | $\Delta P$ /MPa |
|--------|----------------|----------------|-----------------|
| 276,01 | 0,2170         | 0,2169         | 0,0001          |
| 293,15 | 0,3886         | 0,3890         | -0,0004         |
| 303,15 | 0,5281         | 0,5281         | 0,0000          |
| 353,16 | 1,8577         | 1,8590         | -0,0013         |
| 333,15 | 1,1763         | 1,1745         | 0,0018          |
| 367,30 | 2,4999         | 2,5049         | -0,0050         |

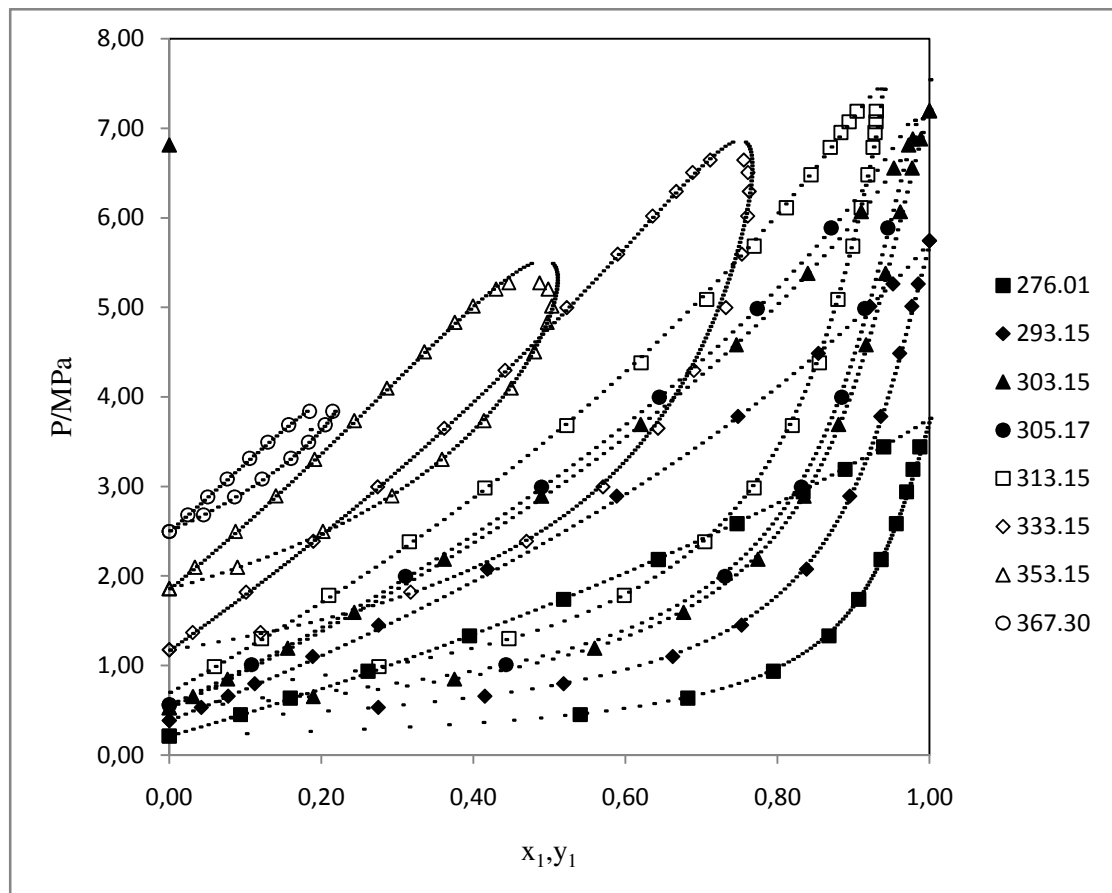
**Tableau (III.18) :** Pressions Expérimentales et calculées de R227ea

### III.5.1- Etude des mélanges CO<sub>2</sub>+ R227ea :

Le système binaire CO<sub>2</sub> + R227ea a été mesurées aux différentes températures allant de 276,01 jusqu'à 367,30 K et à des pressions allant jusqu'à 7,4 MPa, les valeurs PTxy qui sont présentées dans l'annexe (tableau 3).

Huit isothermes ont été mesurées dont trois d'entre eux sont au de la température critique de R744 et les autres au dessus.

Les différentes isothermes sont représentées dans la figure suivante :



**Figure (III.5) :** Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R227ea.

Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 1,38%, pour les compositions en phase vapeur et liquide, respectivement.

Le biais et le MRD sont dressés dans le tableau (III.19), Ainsi que les paramètres d'interaction  $K_{ij}$  et les  $\tau_{ij}$  ont été déterminées à partir du modèle sont représenter dans le tableau(III.20).

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau ci-dessous :

| T/K    | MRD x % | MRD y% | Biais x % | Biais y % |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| 276,01 | 0,92    | 0,45   | -0,21     | 0,36      |
| 293,15 | 1,38    | 0,71   | -1,05     | 0,71      |
| 303,15 | 0,33    | 0,76   | -0,24     | 0,36      |
| 305,17 | 0,36    | 0,45   | -0,21     | 0,36      |
| 313,15 | 0,69    | 0,32   | 0,14      | 0,23      |
| 333,15 | 0,62    | 1,15   | -0,47     | 0,08      |
| 353,15 | 0,54    | 1,12   | 0,16      | -0,35     |
| 367,30 | 0,89    | 0,89   | 0,50      | -0,10     |

**Tableau (III.19):** Valeurs de MRD et Biais

Les paramètres d'interaction sont donnés comme suit :

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 276,01 | 4937,90             | -2003,80            | 0,25     |
| 293,15 | 2629,80             | -1284,20            | 0,28     |
| 303,15 | 2246,50             | -1113,90            | 0,30     |
| 305,17 | 4349,20             | -2122,40            | 0,28     |
| 313,15 | 1958,50             | -955,73             | 0,32     |
| 333,15 | 2570,80             | -1234,50            | 0,32     |
| 353,15 | 6756,00             | -2834,30            | 0,34     |
| 367,30 | 17433,00            | -2278,70            | 0,35     |

**Tableau (III.20):** Paramètres d'interaction binaires

### III.5.2- Conclusion :

Ce système a été étudié dans une large gamme de température (276 – 367) K, huit isothermes obtenues dont trois d'entre eux au dessous du point critique de corps pur le plus volatil (CO<sub>2</sub>) et les cinq autres au dessus. Ce système ne présente pas d'un comportement azéotropique.

Les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que l'erreur ne dépasse pas 1,30% soit dans la phase vapeur ou la phase liquide [56].

### III.6- Le corps pur + R134a:

Le R134a est liquide incolore, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation, peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions anormales d'utilisation [22].

Le R134a dont la formule chimique est  $C_2H_2F_4$  est un alcane halogéné pouvant être utilisé comme réfrigérant. Il est caractérisé par un potentiel de déplétion de la couche d'ozone ODP (Ozone Depletion Potential) pratiquement nul et par certaines propriétés thermodynamiques similaires à celles du R12 (dichlorodifluoromethane). Le R134a est un gaz inerte utilisé surtout comme réfrigérant à haute température, pour des applications domestiques et la climatisation automobile. Il a aussi d'autres applications telles que les industries plastiques, la déshumidification [52].

Ces coordonnées critiques sont dressées dans le tableau ci-dessous :

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (T) |
|-------------|-----------|
| 4,064       | 374,25    |

**Tableau (III.21):** Propriétés critiques du R134a [52]

Nous avons eu les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique Peng-Robinson a partir d'une base de données.

Les paramètres de Mathias-Copeman sont comme suit:

|       |           |
|-------|-----------|
| $C_1$ | 0,849763  |
| $C_2$ | 0,0065855 |
| $C_3$ | -0,053559 |

**Tableau (III.22):** Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R134a

Les coefficients obtenus pour calculer les valeurs de la pression sont dressés dans le tableau ci-dessous [62] :

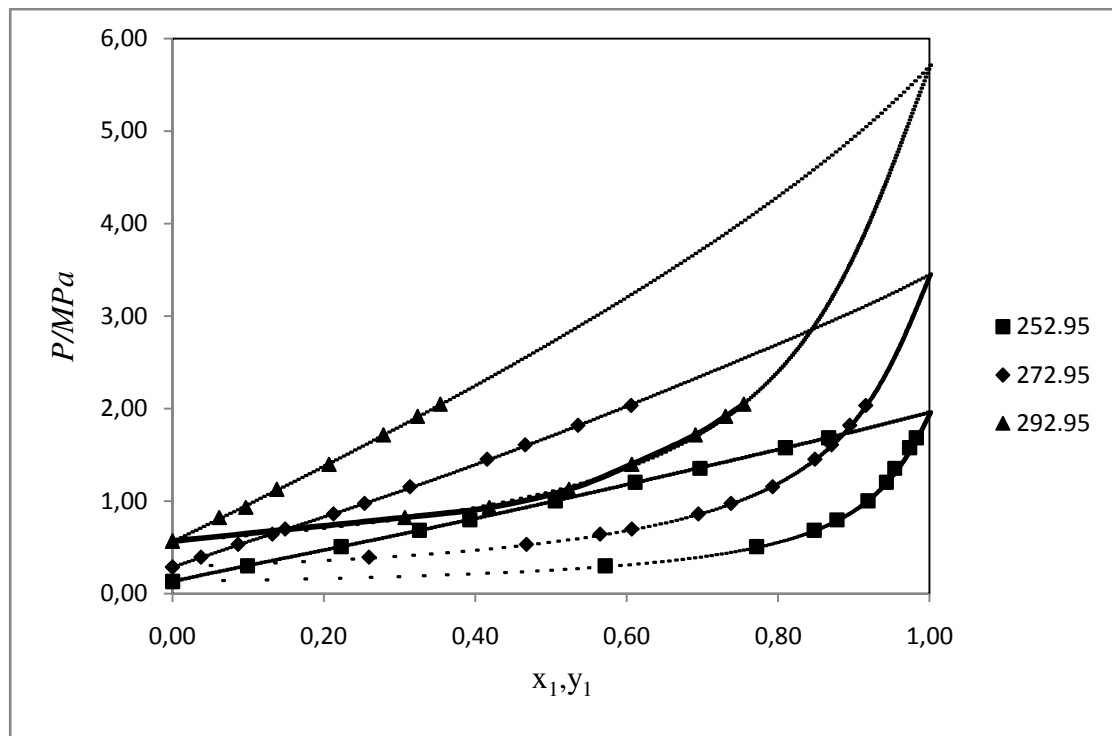
| A      | B       | C       | D                       | E |
|--------|---------|---------|-------------------------|---|
| 49,741 | -3781,6 | -4,1615 | $8,5693 \cdot 10^{-17}$ | 6 |

**Tableau (III.23):** Paramètres des tensions de vapeur du R134a.

### III.6.1- Etude des mélanges CO<sub>2</sub>+ R134a :

Le système R744 + R134a a été étudié à des températures de (252-292) K. Ce système ne présente pas d'azéotrope ; les valeurs expérimentales ont été validées à l'aide de notre modèle qui est constitué de l'équation d'état de Peng-robinson associée à la fonction de Mathias-Copeman, et la règle de Wong-Sandler avec NRTL, sont présentées dans l'annexe (tableau 4).

Les différentes isothermes sont montrées dans la figure suivante :



**Figure (III.6) :** Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R134a.

Les écarts relatifs sont inférieurs à 1,73 %, pour les compositions en phase liquide et 1,71% en phase vapeur où ils sont dressés dans le tableau (III.24) ainsi que les valeurs de  $K_{ij}$  et les qui  $\tau_{ij}$  ont été déterminés à l'aide de notre modèle sont dans le tableau (III.25).

| T/K    | MRD x % | MRD y% | Biais x % | Biais y % |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| 252,95 | 0,20    | 0,42   | 0,12      | -0,36     |
| 283,15 | 0,96    | 1,02   | 0,32      | -0,92     |
| 293,15 | 1,73    | 1,71   | 0,57      | 0,59      |

Tableau (III.24): Valeurs de MRD et Biais

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 252,95 | -1883,30            | 2955,10             | 0,26     |
| 283,15 | -2452,20            | 3969,00             | 0,27     |
| 293,15 | 2154,30             | -1080,70            | 0,21     |

Tableau (III.25): Paramètres d'interaction binaires

### III.6.2- Conclusion :

À l'aide de notre modèle, on remarque que les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales, où l'erreur pour les fractions molaires liquide ou vapeur ne dépasse pas 1,73 %. Ce mélange peut être formulé de manière pour obtenir une pression de vapeur similaire à celle de l'agent réfrigérant original afin de supprimer l'inflammabilité et la toxicité de l'un des composants [56].

### III.7- Le corps pur R610:

Décafluorobutane ou le Perfluorobutane est un composé chimique de la famille des perfluorocarbures (PFC). Sa structure est celle du butane (n-butane) où tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor. Sa formule chimique est  $C_4F_{10}$  dont la densité est de 11,21 kg/m<sup>3</sup> et la de masse molaire égale à 238,03 g/mol, son Numéro de case est 355-25-9. C'est un gaz incolore et insoluble dans l'eau ; il est utilisé comme agent pour imagerie par ultrason et comme composé pharmaceutique. [54]

Les paramètres critiques de ce composé sont dans le tableau suivant:

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (MPa) |
|-------------|-------------|
| 2,289       | 385,84      |

Tableau (III.26): Propriétés critiques du R610 [62]

L'étude du corps pur utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes, a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique Peng-Robinson.

Les paramètres de Mathias-Copeman sont comme suit:

|       |           |
|-------|-----------|
| $C_1$ | 0,935203  |
| $C_2$ | -0,417972 |
| $C_3$ | 1,57431   |

**Tableau (III.27):** Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R610 [62].

Les différents coefficients pour calculer la pression aux différentes températures sont dressés dans le tableau ci-dessous [62]:

| <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b>                | <b>E</b> |
|----------|----------|----------|-------------------------|----------|
| 61,188   | -4490,6  | -5,9145  | $9,8272 \cdot 10^{-17}$ | 6        |

**Tableau (III.28):** Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du R610.

Les valeurs tensions de vapeur expérimentales et calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson et Mathias-Copeman sont présentées comme suite :

| <b>T/K</b> | <b>P/MPa</b> | <b>P<sub>cal</sub>/MPa</b> | <b><math>\Delta P</math>/MPa</b> |
|------------|--------------|----------------------------|----------------------------------|
| 263,15     | 0,0727       | 0,0725                     | 0,0002                           |
| 268,12     | 0,0896       | 0,0895                     | 0,0001                           |
| 268,13     | 0,0896       | 0,0896                     | 0,0000                           |
| 273,09     | 0,1094       | 0,1095                     | -0,0001                          |
| 278,00     | 0,1324       | 0,1323                     | 0,0001                           |
| 278,03     | 0,1324       | 0,1325                     | -0,0001                          |
| 278,03     | 0,1323       | 0,1325                     | -0,0002                          |
| 278,03     | 0,1323       | 0,1325                     | -0,0002                          |
| 278,03     | 0,1323       | 0,1325                     | -0,0002                          |
| 278,06     | 0,1326       | 0,1326                     | 0,0000                           |
| 282,99     | 0,1590       | 0,1592                     | -0,0002                          |
| 287,91     | 0,1893       | 0,1896                     | -0,0003                          |

|        |        |        |         |
|--------|--------|--------|---------|
| 292,97 | 0,2254 | 0,2252 | 0,0002  |
| 297,95 | 0,2653 | 0,2651 | 0,0002  |
| 302,90 | 0,3102 | 0,3098 | 0,0004  |
| 303,13 | 0,3117 | 0,3121 | -0,0004 |
| 307,90 | 0,3610 | 0,3606 | 0,0004  |
| 308,21 | 0,3643 | 0,3640 | 0,0003  |
| 312,88 | 0,4178 | 0,4172 | 0,0006  |
| 317,88 | 0,4812 | 0,4805 | 0,0007  |
| 322,89 | 0,8817 | 0,5510 | 0,3307  |
| 323,22 | 0,5564 | 0,5559 | 0,0005  |
| 327,88 | 0,6295 | 0,6288 | 0,0007  |
| 332,91 | 0,7161 | 0,7153 | 0,0008  |
| 337,93 | 0,8110 | 0,8104 | 0,0006  |
| 338,22 | 0,8167 | 0,8161 | 0,0006  |
| 342,91 | 0,9130 | 0,9139 | -0,0009 |
| 347,93 | 1,0258 | 1,0282 | -0,0024 |
| 352,92 | 1,1492 | 1,1523 | -0,0031 |
| 353,01 | 1,1516 | 1,1546 | -0,0030 |

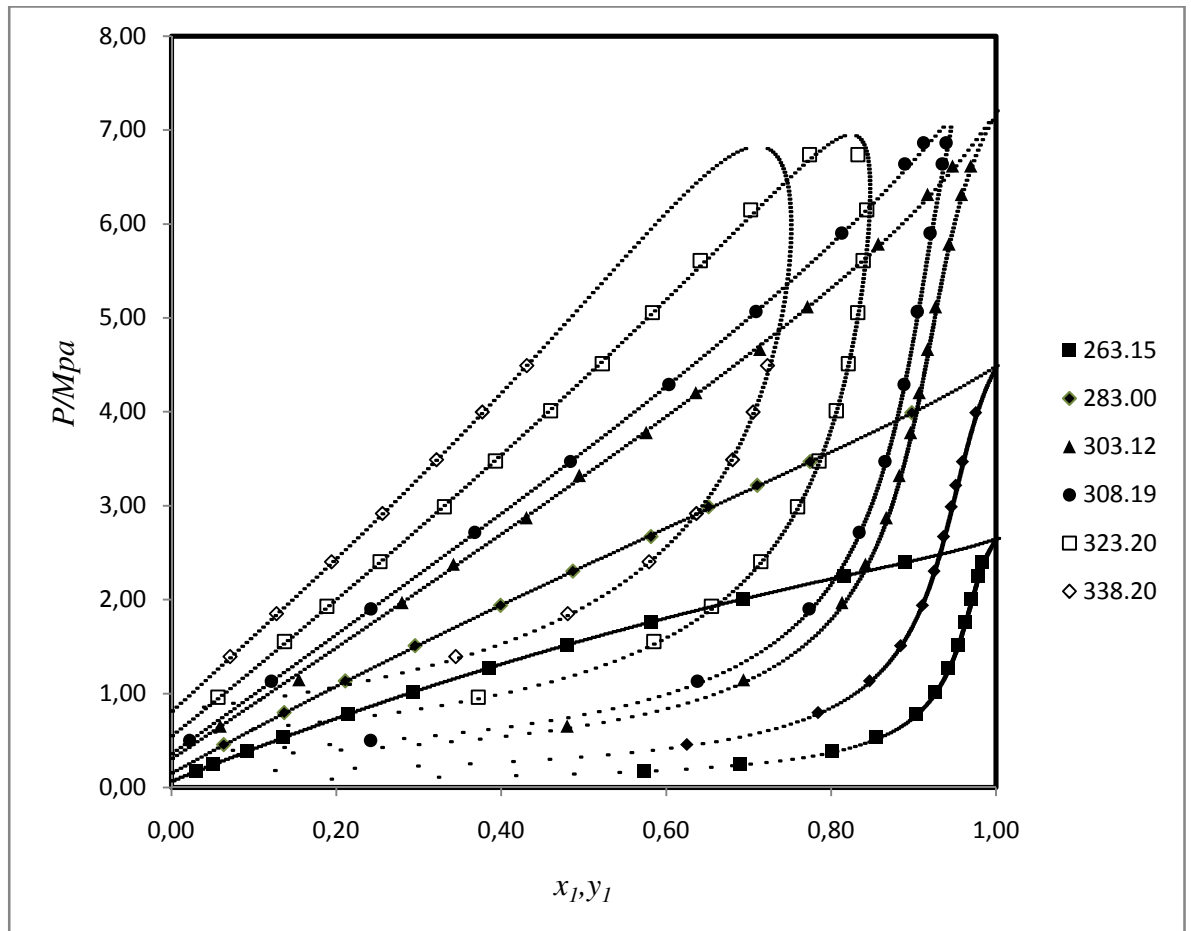
**Tableau (III.29)** : Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé.

### III.7.1- Etude des mélanges CO<sub>2</sub>+ R610 :

Le système R744 + R610 a été étudié avec la cellule avec échantillonneurs fixes dans une gamme de température de 263K à 353 K. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal. Les valeurs expérimentales ont été validées à l'aide d'un modèle qui est constitué de l'équation d'état de Peng-robinson associée à la fonction de Mathias-Copeman, et la règle de Wong-Sandler avec NRTL, seront présentées dans l'annexe (tableau5).

Les différentes isothermes au dessous et au dessus du point critique du R744 sont montrées comme suite :





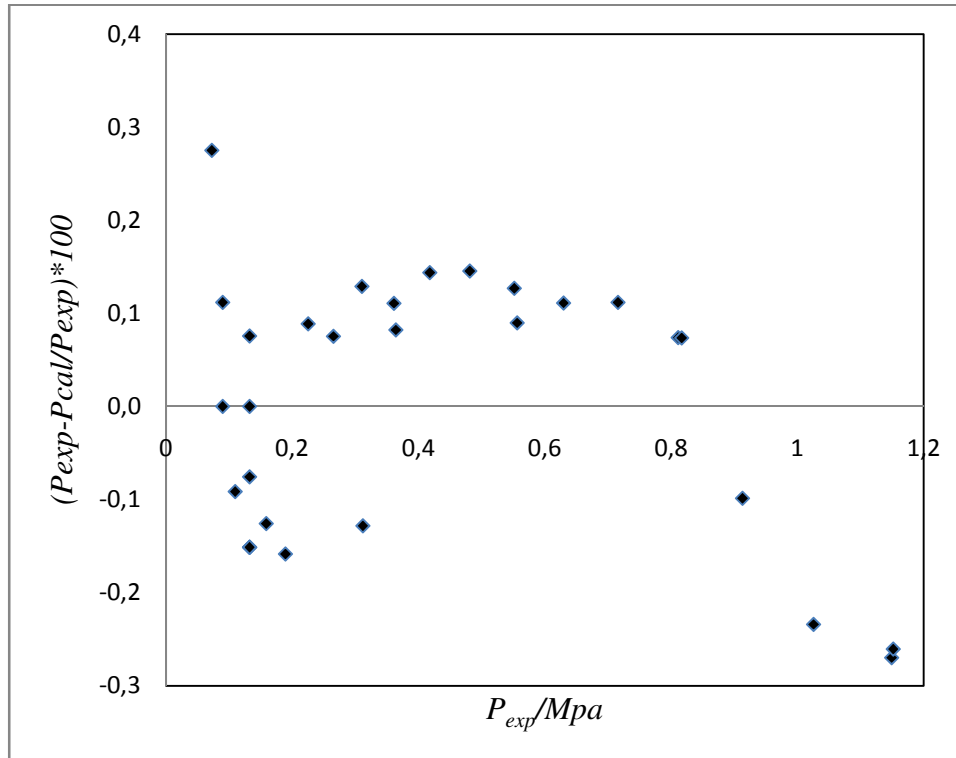
**Figure (III.7) :** Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R610.

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau (III.30). Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 0,82%, pour les compositions en phase vapeur et liquide, respectivement.

| T/K    | MRD x % | MRD y% | Biais x % | Biais y % |
|--------|---------|--------|-----------|-----------|
| 263,15 | 0,82    | 0,66   | -0,44     | -0,64     |
| 283,00 | 0,31    | 0,25   | 0,08      | -0,18     |
| 303,12 | 0,81    | 0,37   | 0,35      | -0,34     |
| 308,19 | 0,29    | 0,66   | 0,03      | -0,64     |
| 323,20 | 0,68    | 0,47   | -0,18     | -0,04     |
| 338,20 | 0,15    | 0,51   | 0,08      | -0,33     |

**Tableau (III.30):** Valeurs de MRD et Biais

Les déviations de la tension de vapeur de R610 entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle utilisé ne dépasse pas 0,3% ce qui illustré dans la figure suivante :



**Figure (III.8) :** Déviations des pressions de la phase vapeur par notre modèle.

Ainsi les paramètres d'interaction  $K_{ij}$  ainsi que les  $\tau_{ij}$  ont été déterminées à partir du modèle :

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 263,15 | 6235,20             | 53,06               | 0,45     |
| 283,00 | 5889,00             | -227,46             | 0,47     |
| 303,12 | 6032,20             | -645,92             | 0,48     |
| 308,19 | 5549,80             | -508,03             | 0,49     |
| 323,20 | 6013,40             | -881,23             | 0,50     |
| 338,20 | 32735,00            | 1314,50             | 0,52     |

**Tableau (III.31):** Paramètres d'interaction binaires

### III.7.2- Conclusion :

Ce système a été étudié dans une large gamme de température (263 – 353) K, six isothermes ont été mesurées dont trois d'entre eux au dessous du point critique de corps pur le plus volatil ( $\text{CO}_2$ ) et les trois autres au dessus. Les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que l'erreur ne dépasse pas 0,8% soit dans la phase vapeur (fraction molaire  $y_1$ ) ou la phase liquide (fraction molaire  $x_1$ ). Les déviations de la tension de vapeur de R610 entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle utilisé ne dépassent pas 0,3%.

### III.8- Le corps pur R116:

Le réfrigérant Hexafluoroethane dont le code ASHRAE est R116, est un dérivative de l'éthane par une substitution complète par des atomes de Fluor, d'où sa formule chimique  $\text{CF}_3\text{-CF}_3$  [55]. Le R116 est un gaz non inflammable, non toxique pratiquement insoluble dans l'eau mais très peu soluble dans l'alcool. Il trouve une de ses applications principales dans le domaine de la réfrigération ; a cause de l'énergie assez importante de la liaison C-F, le R116 est assez inerte et malheureusement aussi un des gaz qui sont assez stables et causent un effet de serre avec une durée de vie dans l'atmosphère de 10000 années, et un GWP (Global Warming Potential) de 9000. Cependant il a un potentiel de déplétion de la couche d'ozone ODP (Ozone Depletion Potential) pratiquement nul [22].

Les coordonnées critiques de ce composé sont dans le tableau suivant:

| $P_c$ (MPa) | $T_c$ (K) |
|-------------|-----------|
| 3,042       | 293,04    |

**Tableau (III.32):** Propriétés critiques du R116 [55]

L'étude du corps pur a permis d'ajuster les coefficients de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique Peng-Robinson et la règle de mélange Wong-Sandler associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ( $\alpha_{ij} = 0,3$ ). Les paramètres de Mathias-Copeman sont comme suit [62]:

|       |         |
|-------|---------|
| $C_1$ | 0,8165  |
| $C_2$ | -1,2842 |
| $C_3$ | 6,0347  |

**Tableau (III.33):** Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R116.

Les valeurs tensions de vapeur expérimentales et calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson et Mathias-Copeman sont présentées comme suite :

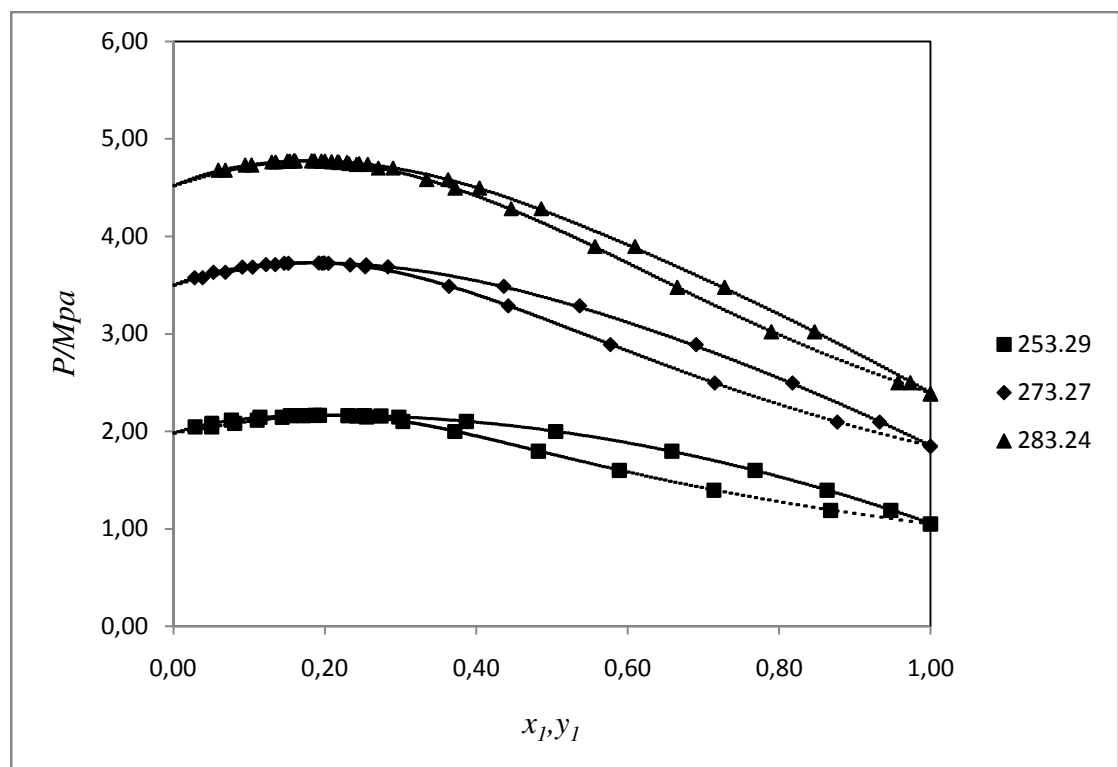
| T/K    | P/MPa  | Pcal/MPa | $\Delta P$ /MPa |
|--------|--------|----------|-----------------|
| 243,33 | 0,7690 | 0,7670   | 0,0020          |
| 245,32 | 0,8160 | 0,8180   | -0,0020         |
| 249,31 | 0,9280 | 0,9290   | -0,0010         |
| 253,29 | 1,0480 | 1,0490   | -0,0010         |
| 257,31 | 1,1830 | 1,1830   | 0,0000          |
| 261,29 | 1,3280 | 1,3280   | 0,0000          |
| 265,28 | 1,4890 | 1,4860   | 0,0030          |
| 269,27 | 1,6590 | 1,6580   | 0,0010          |
| 273,27 | 1,8470 | 1,8460   | 0,0010          |
| 277,24 | 2,0500 | 2,0490   | 0,0010          |
| 281,23 | 2,2700 | 2,2700   | 0,0000          |
| 283,23 | 2,3870 | 2,3880   | -0,0010         |
| 285,23 | 2,5090 | 2,5110   | -0,0020         |
| 287,22 | 2,6360 | 2,6390   | -0,0030         |
| 289,22 | 2,7690 | 2,7720   | -0,0030         |
| 290,23 | 2,8390 | 2,8410   | -0,0020         |
| 290,72 | 2,8730 | 2,8760   | -0,0030         |
| 291,22 | 2,9090 | 2,9110   | -0,0020         |
| 291,72 | 2,9460 | 2,9460   | 0,0000          |
| 292,72 | 2,9820 | 2,9820   | 0,0000          |

**Tableau (III.34) :** Pressions Expérimentales et calculées à partir du modèle proposé

### III.8.1- Etude des mélanges CO<sub>2</sub>+ R116 :

Le système R744 + R116 a été étudié avec la cellule avec échantillonneurs fixes dans une gamme de températures de (243-292 K). Ce système présente un comportement azéotropique. Les valeurs expérimentales ont été validées à l'aide de notre modèle qui est constitué de l'équation d'état de Peng-robinson associée à la fonction de Mathias-Copeman, et la règle de Wong-Sandler avec NRTL ( $\alpha_{ij}= 0,3$ ) seront présentées dans l'annexe (tableau6).

Les différentes isothermes au dessous et au dessus du point critique du R744 sont montrées dans la figure suivante :



**Figure (III.9) :** Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R744 – R116.

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau (III.35). Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 1%, pour les compositions en phase vapeur et liquide, respectivement. Ainsi les paramètres d'interaction  $K_{ij}$  ainsi que les  $\tau_{ij}$  ont été déterminées à partir du modèle tableau (III.36).

| T/K    | MRDX | MRDY | BIAISX | BIAISY |
|--------|------|------|--------|--------|
| 253,29 | 0,90 | 0,68 | -0,21  | -0,40  |
| 273,27 | 0,88 | 1,00 | 0,24   | -0,91  |
| 283,24 | 0,68 | 0,94 | -0,03  | 0,94   |
| 291,22 | 0,49 | 0,53 | -0,04  | 0,03   |
| 294,22 | 0,67 | 0,78 | -0,19  | 0,54   |
| 296,72 | 2,03 | 0,89 | -2,03  | 0,89   |

**Tableau (III.35):** Valeurs de MRD et Biais

| T/K    | $\tau_{12}$ (J/mol) | $\tau_{21}$ (J/mol) | $K_{12}$ |
|--------|---------------------|---------------------|----------|
| 253,29 | 381,33              | 3950,80             | 0,22     |
| 273,27 | 336,33              | 4079,50             | 0,19     |
| 283,24 | 351,42              | 3499,70             | 0,22     |
| 291,22 | 2449,50             | 4659,10             | 0,01     |
| 294,22 | 9740,20             | 4136,70             | -0,04    |
| 296,72 | 2839,30             | 2811,40             | -0,02    |

**Tableau (III.36):** Paramètres d'interaction binaires

### III.8.2- Conclusion :

Ce système a été étudié à des températures entre (253 – 296) K, trois isothermes ont été mesurées ce système présente un comportement azéotropique, ce qui indique une forte interaction entre les deux espèces, en particulier une forte interaction répulsive.

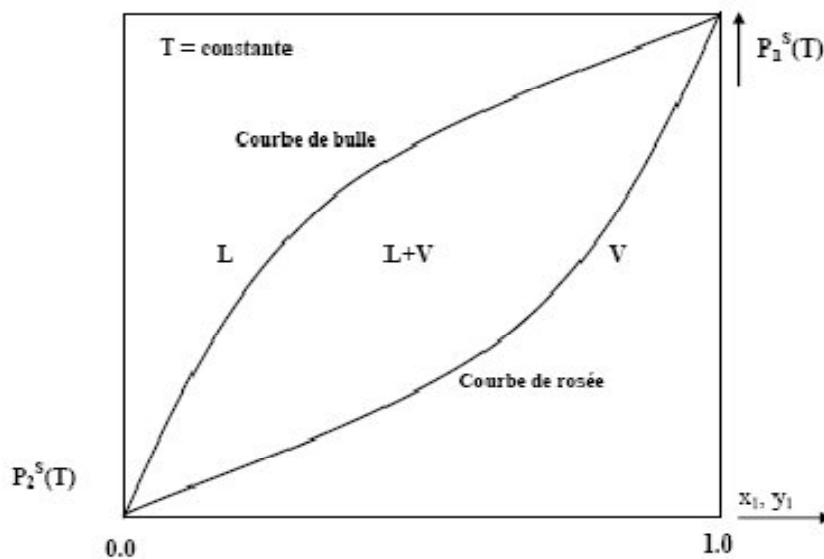
Les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que l'erreur ne dépasse pas 1% soit dans la phase vapeur (fraction molaire  $y_1$ ) ou la phase liquide (fraction molaire  $x_1$ ).

Comme les corps purs, les mélanges présentent une zone super critique et une zone sous critique où l'on trouve des équilibres liquide vapeur. La connaissance du lieu des points critiques de mélanges est très importante car elle permet de déterminer les différentes zones de travail pour un procédé et de définir les limites d'une technique de séparation [59].

#### IV.1- Généralités et définitions :

Généralement les isothermes ont deux courbes :

1. Courbe de rosée : elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans un gaz que l'on comprime.
2. Courbe de bulle (ou d'ébullition) : elle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur dans un liquide que l'on détend à température constante.



**Figure (IV.1)** : représentation de la courbe de bulle et de rosée

La réunion des deux courbes s'appelle courbe de saturation. Il existe un point singulier, C, appelé point critique. C'est le point de concours des deux courbes de bulle et de rosée. Le point critique correspond à un état dans lequel le liquide et la vapeur sont absolument identiques. En fait, il y a continuité entre les états liquide et vapeur. La température critique est la plus haute température à laquelle il puisse y avoir un équilibre liquide vapeur : le point critique est donc aussi l'extrémité "haute" de la courbe de coexistence liquide-vapeur dans le diagramme de phases.

Au-dessus de la température critique, on ne distingue plus formellement le liquide du gaz, même si à basse pression le fluide a les propriétés d'un gaz, et plutôt les propriétés d'un liquide à haute pression : il n'y a d'ailleurs pas de frontière nette entre les domaines liquide et vapeur.

#### IV.2- Calcul du point critique :

Plusieurs méthodes pour des points critiques citent :

La méthode analytique ; si on utilise cette méthode le calcul est rapide par la méthode analytique pour la détermination du point critique si on applique les règles de mélanges classiques. Par contre si on utilise d'autres règles de mélanges le calcul des différents paramètres de fugacité est difficile, c'est pourquoi il est intéressant d'utiliser d'autres méthodes qui se basent sur des différentielles numériques [48].

La méthode numérique ; Michelsen [22.59] a proposé une méthode de calcul de point critique en utilisant des différentielles numérique. Puis en 1998 Stockfleth et Dohrn ont repris ces recommandations. La méthode numérique est applicable pour différents systèmes.

Une autres méthode a aussi utilisée pour estimée la valeur des points critique ou la volatilité relative est égale a 1. plus généralement l'utilisation d'une corrélation représentant la volatilité relative expérimental est nécessaire. la composition de la phase liquide par rapport au constituant le plus volatile est calculée par le biais de l'égalité des coefficients de partages [59].

#### IV.3- Système CO<sub>2</sub> + R152a :

La résolution de système d'équations avec contrainte, nous permettre de déterminer la position des points critiques, ainsi que les paramètres ajustés pour différents isothermes qui sont dressés dans le tableau (IV.1).

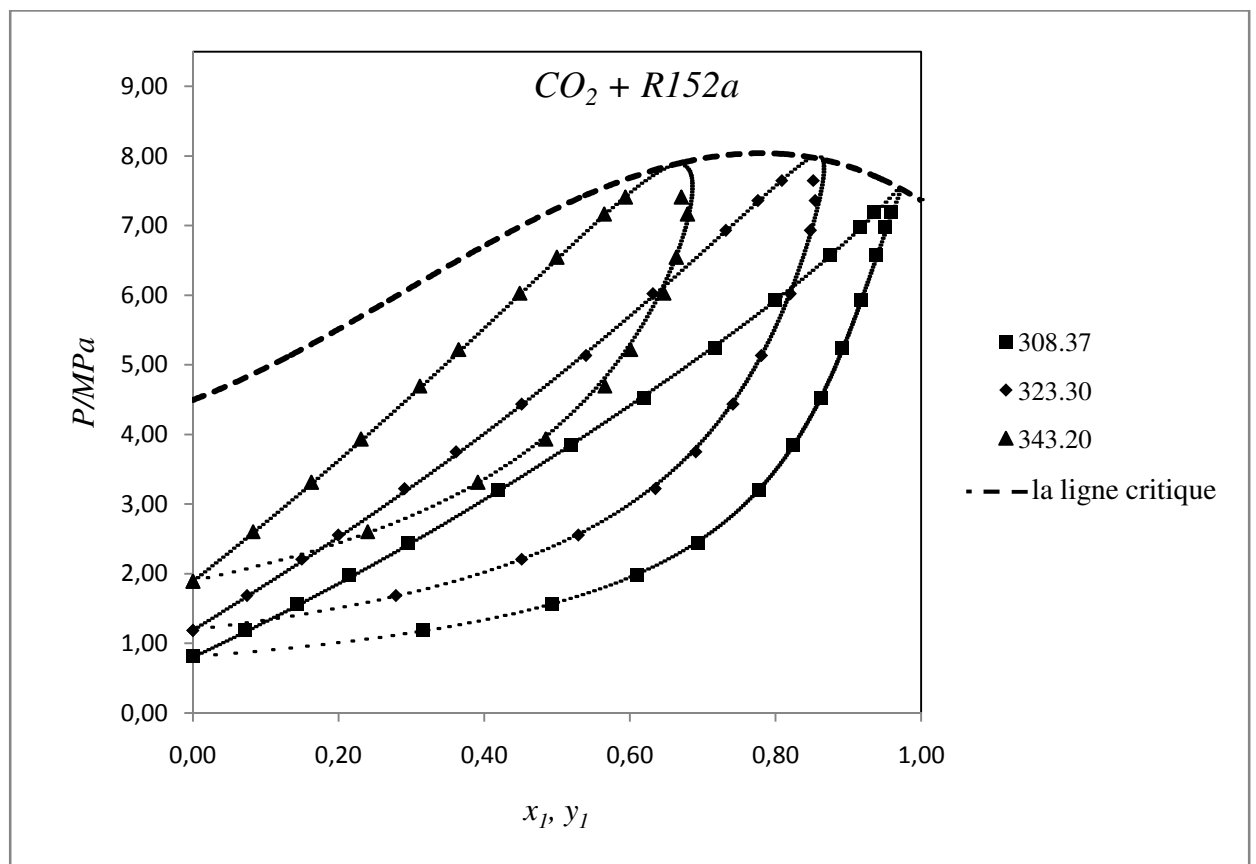
Nous avons aussi tracé les lignes critiques à partir du modèle ; la figure (IV.1) présenté les lieux des points critiques déterminé. Les déférentes valeurs de  $x_{1cal}$  et  $y_{1cal}$  pour différents isothermes ils sont représentant dans les tableaux (2.1), (2.2), (2.3) de l'annexe.



| T/K    | $x_c$ | $P_c$ | $\mu * 10^3$ | $\lambda_1 * 10^4$ | $\lambda_2 * 10^4$ |
|--------|-------|-------|--------------|--------------------|--------------------|
| 308,37 | 0,971 | 7,56  | 1,48         | 626,33             | -655,37            |
| 323,30 | 0,837 | 7,75  | 80,37        | 501,92             | -564,95            |
| 343,20 | 0,643 | 7,58  | 127,21       | 355,02             | -569,88            |

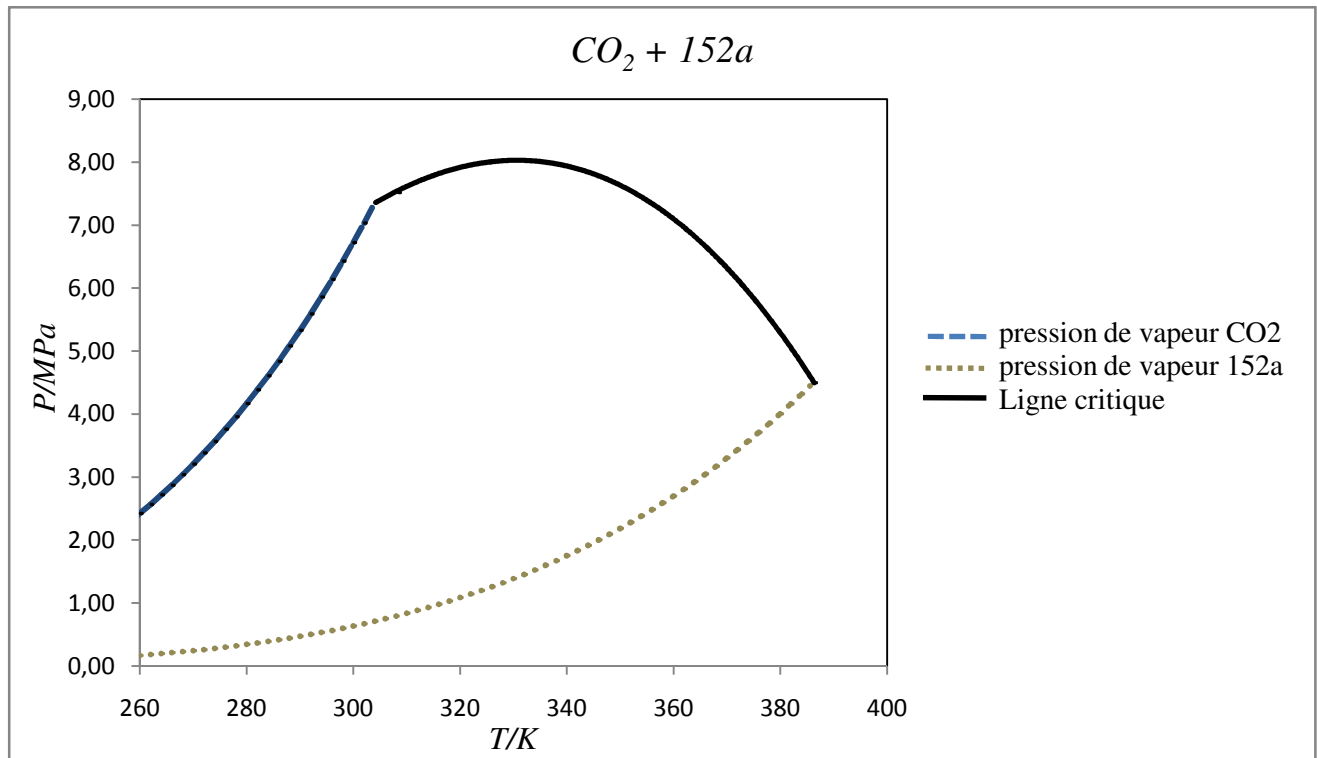
**Tableau (IV.1):** Valeurs de  $x_c$ ,  $P_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\mu$  déterminés par le modèle

Pour bien illustrer nos résultats, on a tracé le graphe PTxy suivant :



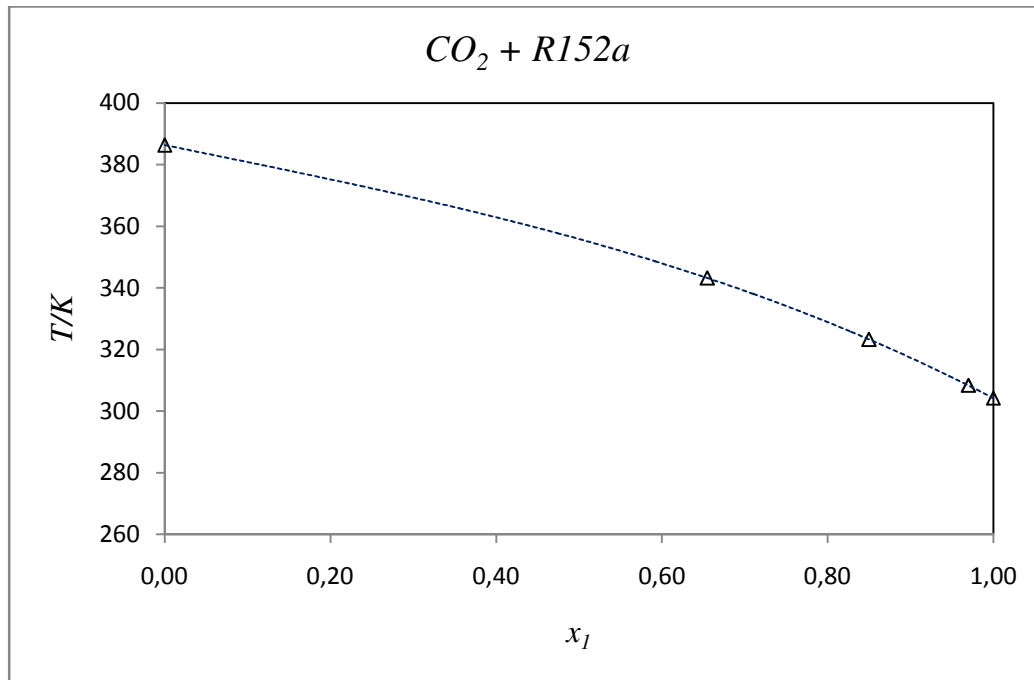
**Figure (IV.2) :** Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système  $CO_2 + R152a$

A l'aide des données des paramètres des tensions de vapeur présentées dans les tableaux (III.3) et (III.6) de  $CO_2$  et  $R152a$  respectivement ; et la formule (III.1) on a tracé la courbe figure (V.3) représentant les lignes critiques du système  $CO_2 + R152a$ .

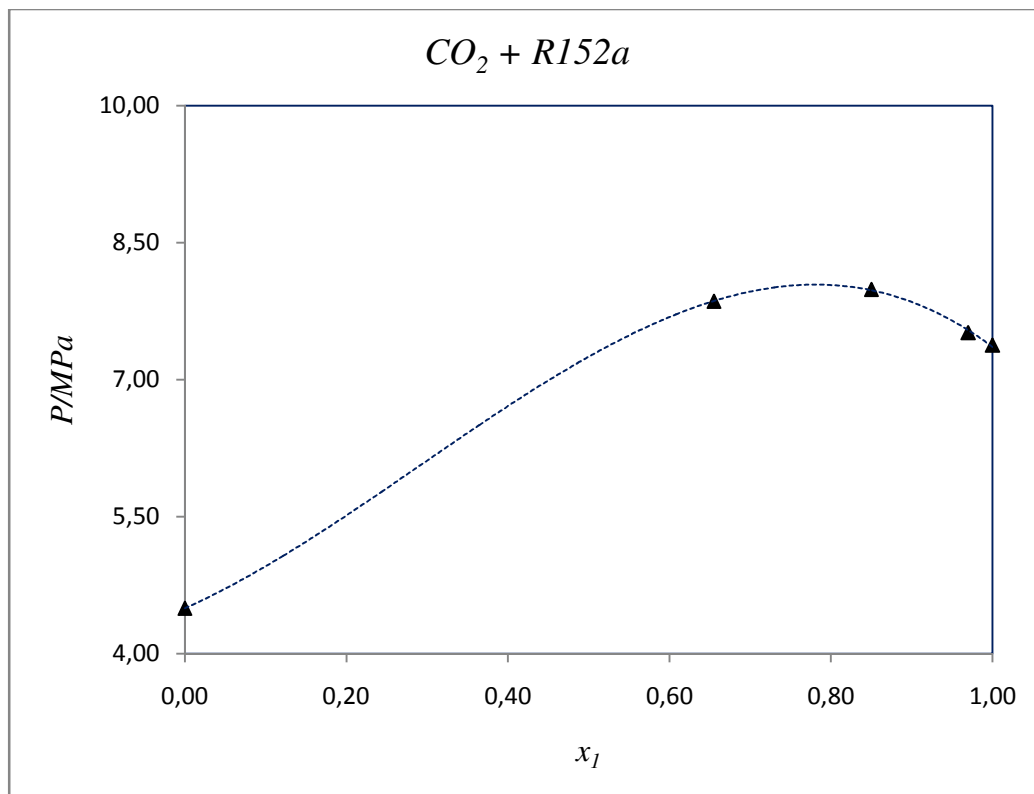


**Figure (IV.3) :** Ligne critique pour le système  $CO_2 + R152a$

La présentation des points critiques en fonction de températures aussi que pour le cas en fonction des pressions figure (IV.4) et figure (IV.5).



**Figure (IV.4)** : Représentation de températures en fonction de points critiques



**Figure (IV.5)** : Représentation de pressions en fonction de points critiques

### IV.3.1- Discussion des résultats :

Les paramètres binaires dépendants de la température sont obtenus par l'ajustement des données d'équilibre dans le domaine supercritique de R744.

Nous avons également trouvé une discontinuité de paramètres d'interactions binaires autour de la température critique du CO<sub>2</sub>.

on remarque qu'il y'a une bonne présentation des points critiques en fonction de températures de même pour le cas en fonction des pressions ainsi que représentation de la ligne critique du système CO<sub>2</sub> + R152a, ce qui confirme l'efficacité de cette méthode pour la détermination des points critiques[50].

### IV.4- Système CO<sub>2</sub> + R32 :

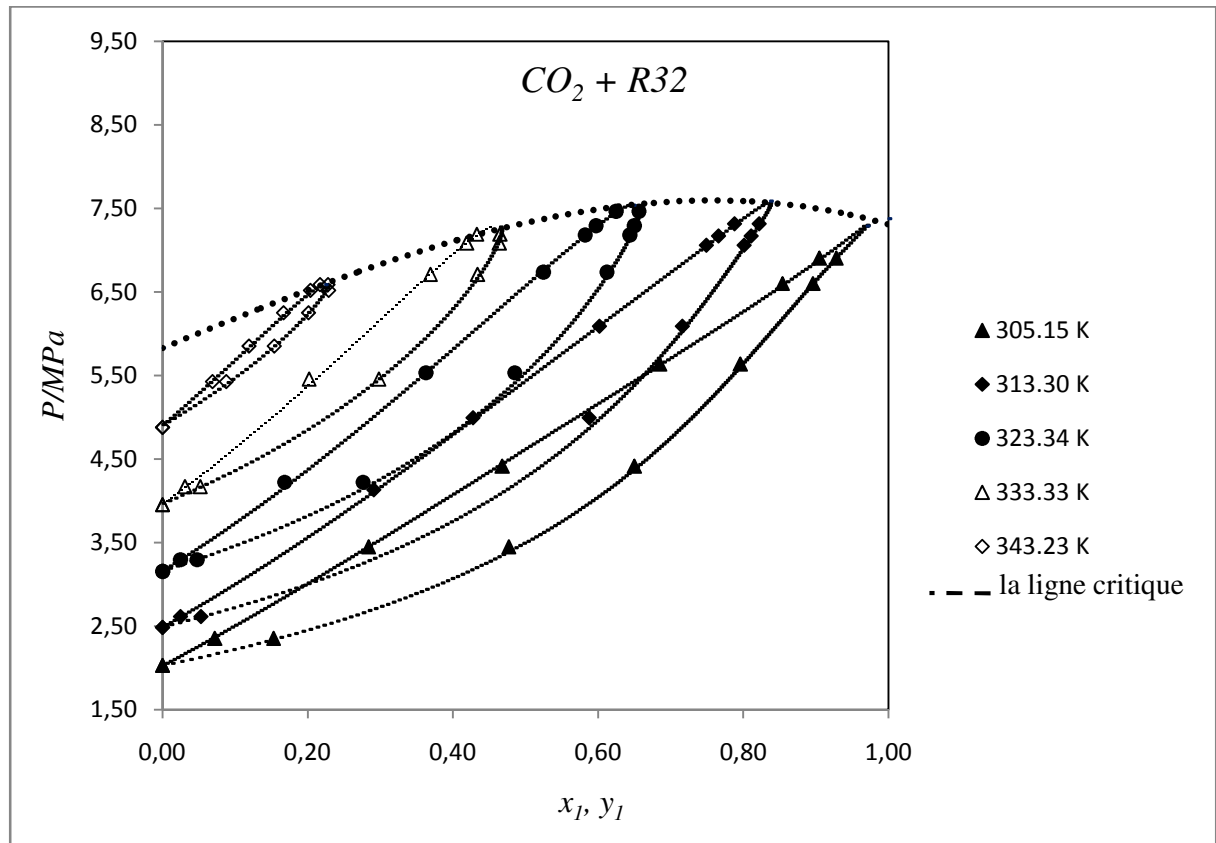
Les paramètres ajustés pour les différentes isothermes sont dressés dans le tableau suivant :

| T/K    | $x_c$ | $P_c$ | $\mu * 10^3$ | $\lambda_1 * 10^4$ | $\lambda_2 * 10^4$ |
|--------|-------|-------|--------------|--------------------|--------------------|
| 305,15 | 0,970 | 7,29  | -7           | 719                | -1391              |
| 313,30 | 0,837 | 7,59  | 31           | 514                | -1173              |
| 323,34 | 0,648 | 7,54  | 62           | 512                | -978               |
| 333,33 | 0,455 | 7,24  | 84           | -66                | -995               |
| 343,23 | 0,224 | 6,59  | 64           | -319               | -1144              |

**Tableau (IV.2):** Valeurs de  $x_c$ ,  $P_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\mu$  déterminés par le modèle

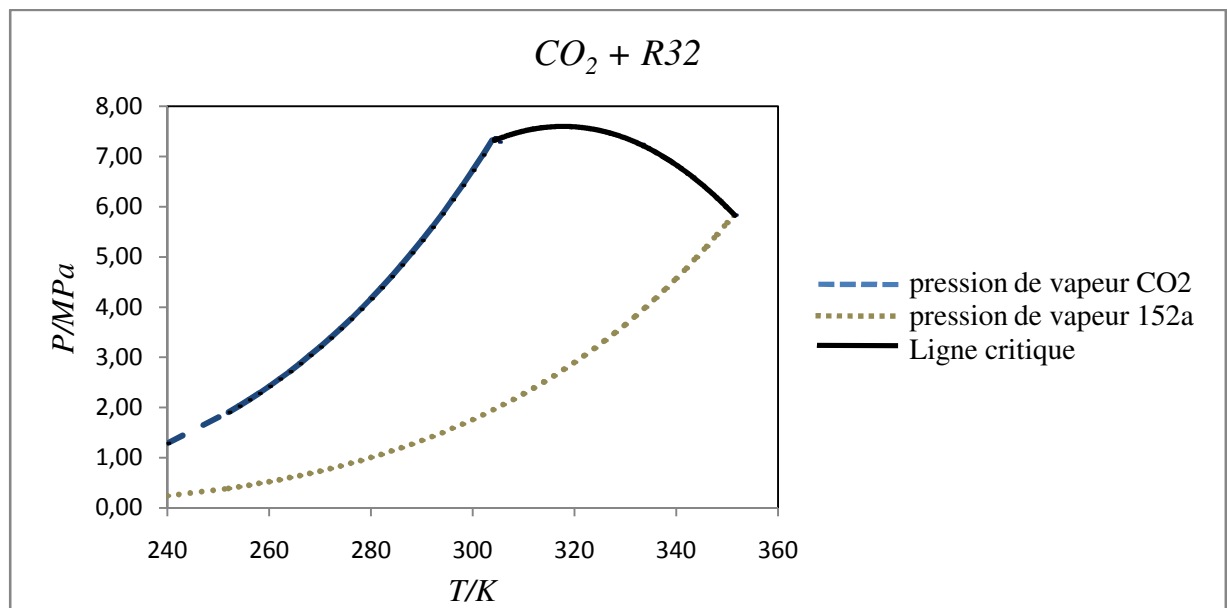
On a déterminé les différentes valeurs de  $x_{1cal}$  et  $y_{1cal}$  pour différents isothermes ils sont représentés dans l'annexe (2) les tableaux (4,5,6,7,8) et on a tracé les lignes critiques à partir du modèle ; la figure (IV.6) pour présenter les lieux des points critiques.

Pour bien illustrer notre modèle, on a tracé sur le même graphe PTxy la ligne critique figure suivante :



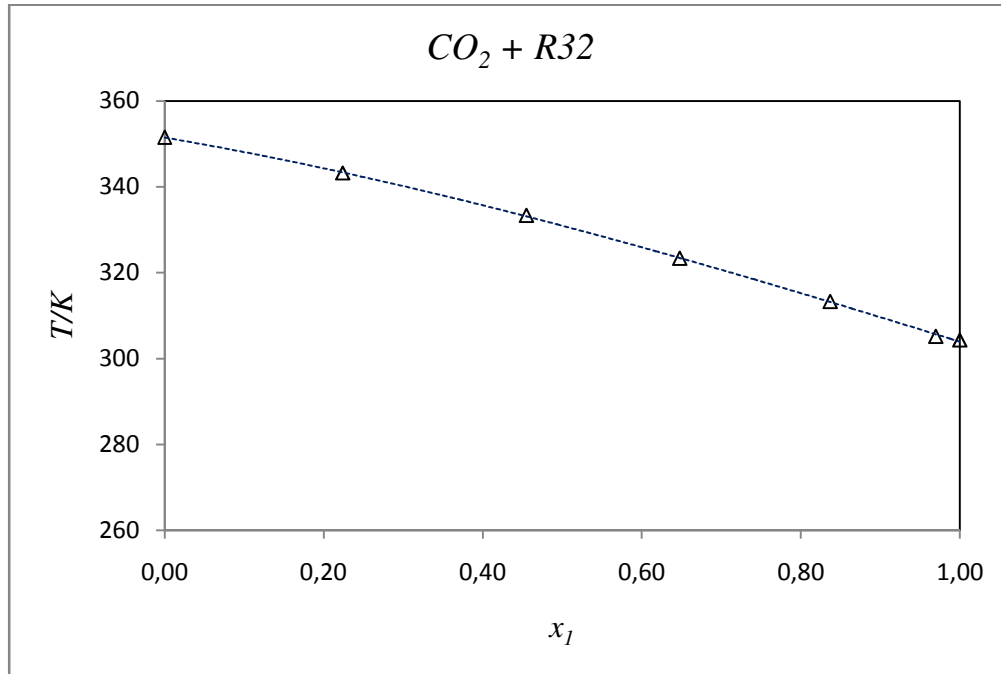
**Figure (IV.6) :** Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système  $\text{CO}_2 + \text{R32}$

Dans le graphe ci-dessous nous avons représenté les lignes critiques du système  $\text{CO}_2 + \text{R32}$ .

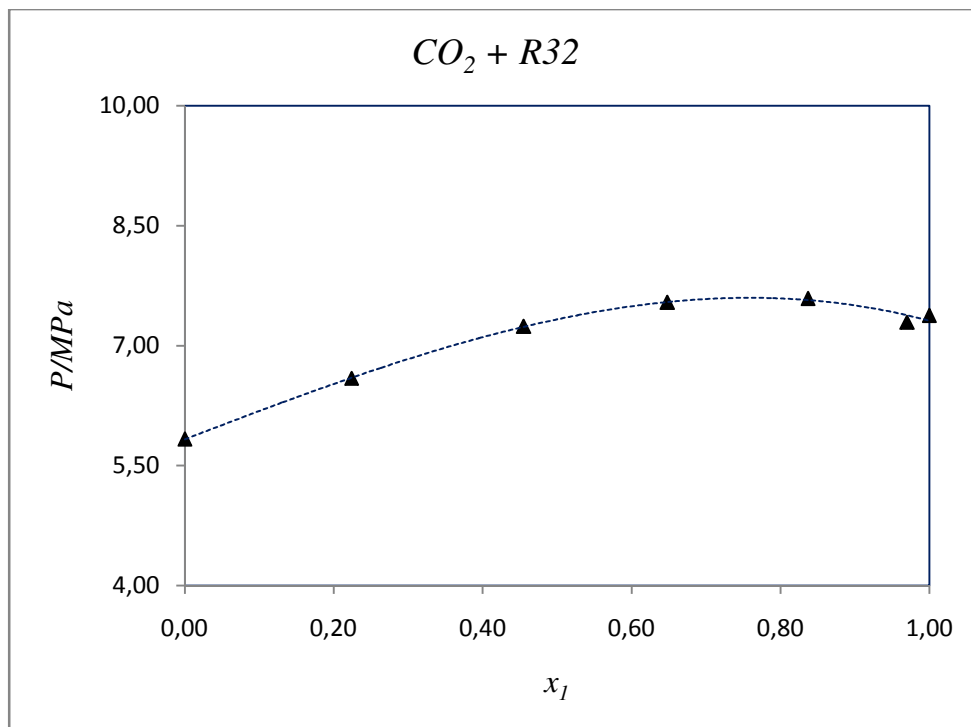


**Figure (IV.7) :** Ligne critique pour le système  $\text{CO}_2 + \text{R32}$

Pour bien représenter nos points critiques on a présenté les points critiques en fonction de températures. De même pour le cas en fonction des pressions et on a tracé les figures suivantes :



**Figure (IV.8) :** Représentation de températures en fonction de points critiques



**Figure (IV.9):** Représentation de pressions en fonction de points critiques

**IV.4.1- Discussion des résultats :**

Les températures critiques du mélange sont supérieures à la température critique du CO<sub>2</sub>, il est fortement recommandé d'avoir paramètres obtenus par données d'équilibre liquide vapeur à des températures plus que 304.2K pour calculer la ligne est critique. La ligne critique prédit obtenu est d'accord avec les enveloppes des isothermes comme indiqué dans Figure(IV.6).

**IV.5- Système CO<sub>2</sub> + R227ea :**

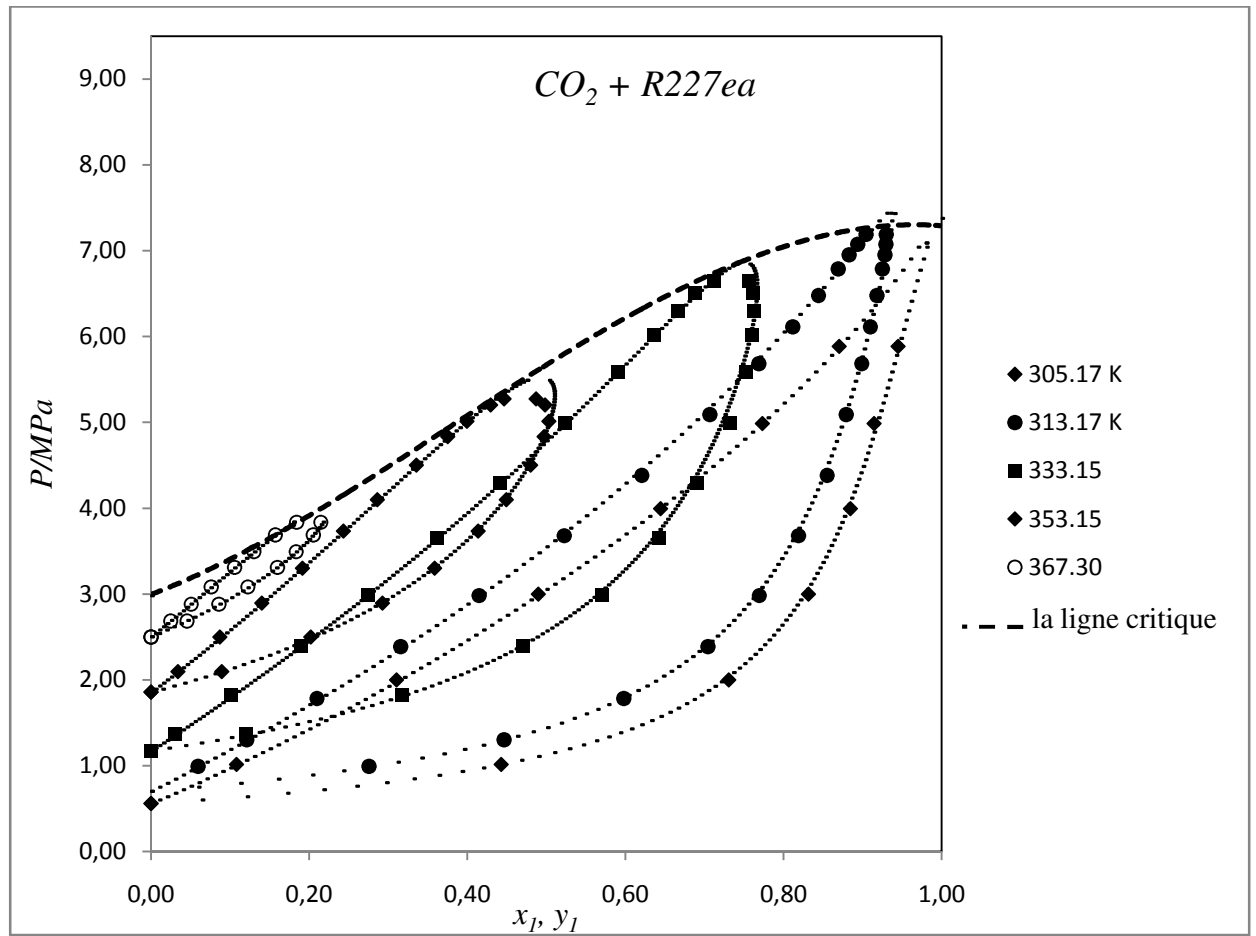
Les différentes valeurs de  $x_{1cal}$  et  $y_{1cal}$  pour différents isothermes ils sont représentant dans l'annexe (2) les tableaux (9,10,11,12,13). Les isothermes obtenues sont dressés dans le tableau (IV.3).

Nous avons aussi tracé les lignes critiques à partir du modèle ; la figure (IV.10) présenté le lieu des points critiques.

| T/K    | $x_c$  | $P_c$  | $\mu * 10^3$ | $\lambda_1 * 10^4$ | $\lambda_2 * 10^4$ |
|--------|--------|--------|--------------|--------------------|--------------------|
| 305,17 | 0,9626 | 6,6236 | 11,50        | 832,28             | -745,01            |
| 313,15 | 0,9241 | 7,3277 | 35,39        | 514,01             | -482,80            |
| 333,15 | 0,7359 | 6,6890 | 120,18       | 176,56             | -542,24            |
| 353,15 | 0,4683 | 5,2917 | 147,01       | 239,57             | -599,59            |
| 367,30 | 0,2031 | 3,8682 | 100,95       | -532,15            | -1247,68           |

**Tableau (IV.3):** Valeurs de  $x_c$ ,  $P_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\mu$  déterminés par le modèle

Pour bien illustrer notre modèle, on a tracé sur le même graphe PTxy la ligne critique figure ci-dessous :



**Figure (IV.10)** : Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système  $CO_2 + R227ea$



Les figures ci-dessous présentant les points critiques en fonction de températures et pressions :

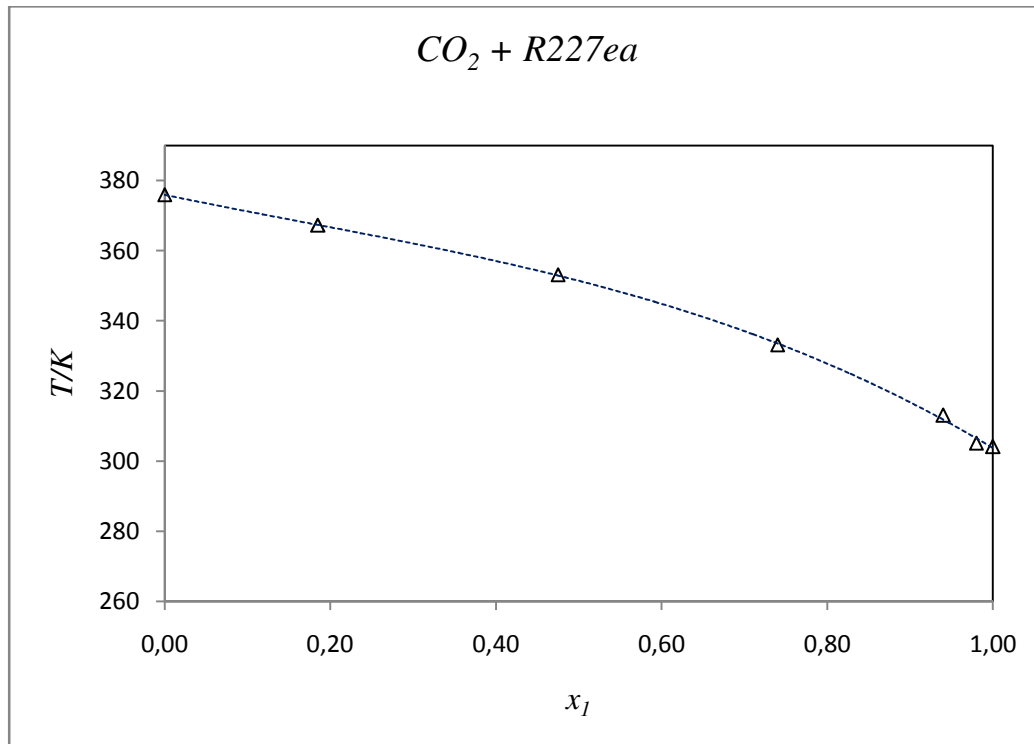


Figure (IV.11) : Représentation de températures en fonction de points critiques

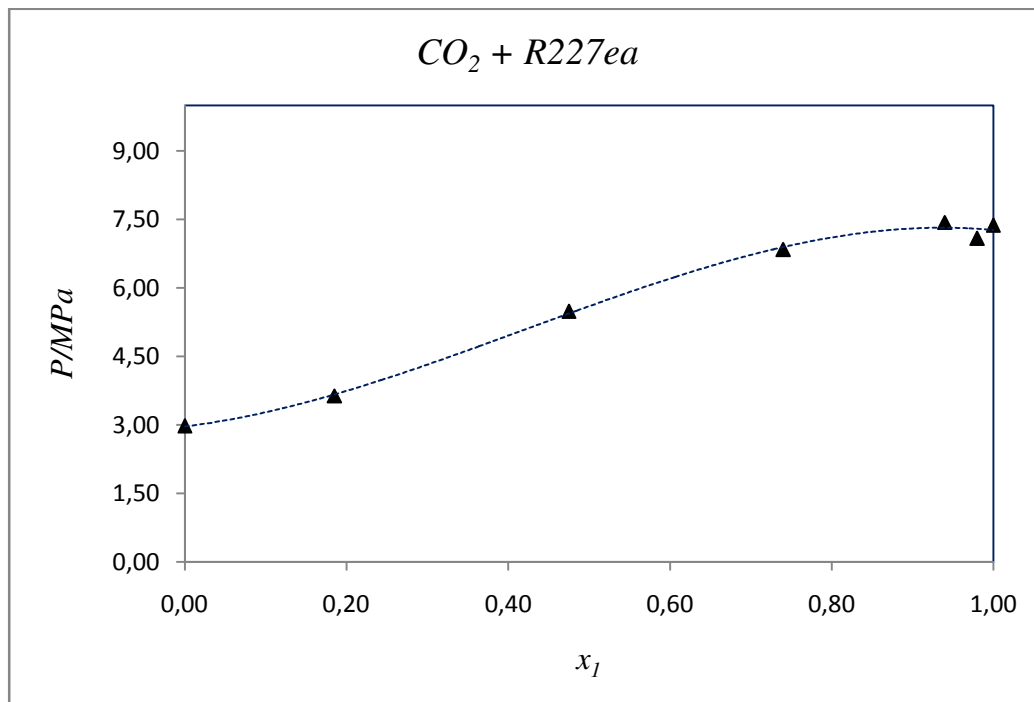


Figure (IV.12) : Représentation de pressions en fonction de points critiques

**IV.5.1- Discussion des résultats :**

Le phénomène observé dans le tableau (III.20) est dû à l'absorption d'un gaz supercritique dans un liquide très différente de celle d'un gaz sous-critique, qu'il peut-être génère des nouvelles interactions qui conduisent à une hausse significative des valeurs des paramètres d'interactions binaires. [53.57]

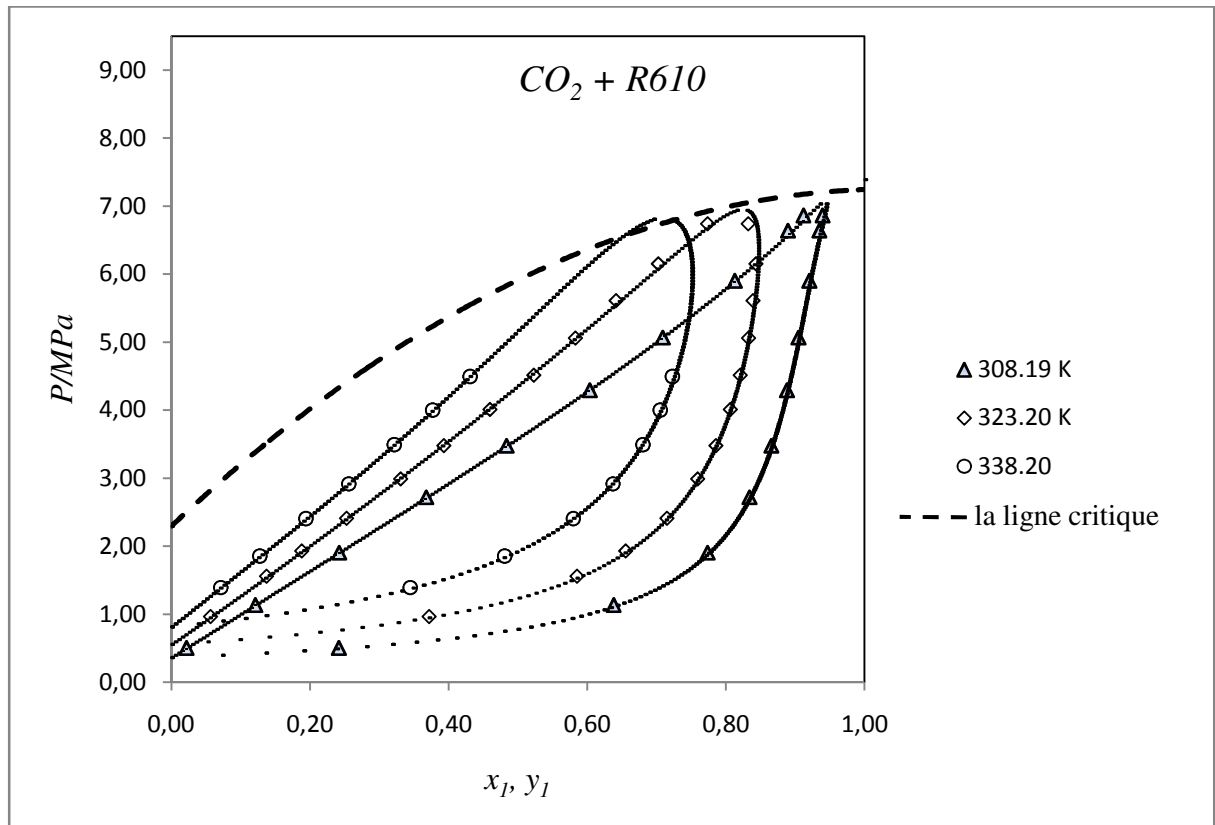
**IV.6- Système CO<sub>2</sub> + R610 :**

La résolution de système d'équations avec contrainte, nous permettre de déterminer la position des points critiques, sont représenté dans le tableau suivant :

| T/K    | $x_c$  | $P_c$  | $\mu * 10^3$ | $\lambda_1 * 10^4$ | $\lambda_2 * 10^4$ |
|--------|--------|--------|--------------|--------------------|--------------------|
| 308,19 | 0,9356 | 7,0267 | 26,46        | 705,18             | -608,53            |
| 323,20 | 0,8094 | 6,8466 | 105,00       | 688,10             | -551,87            |
| 338,20 | 0,6532 | 5,4943 | 300,19       | -88,32             | -756,82            |

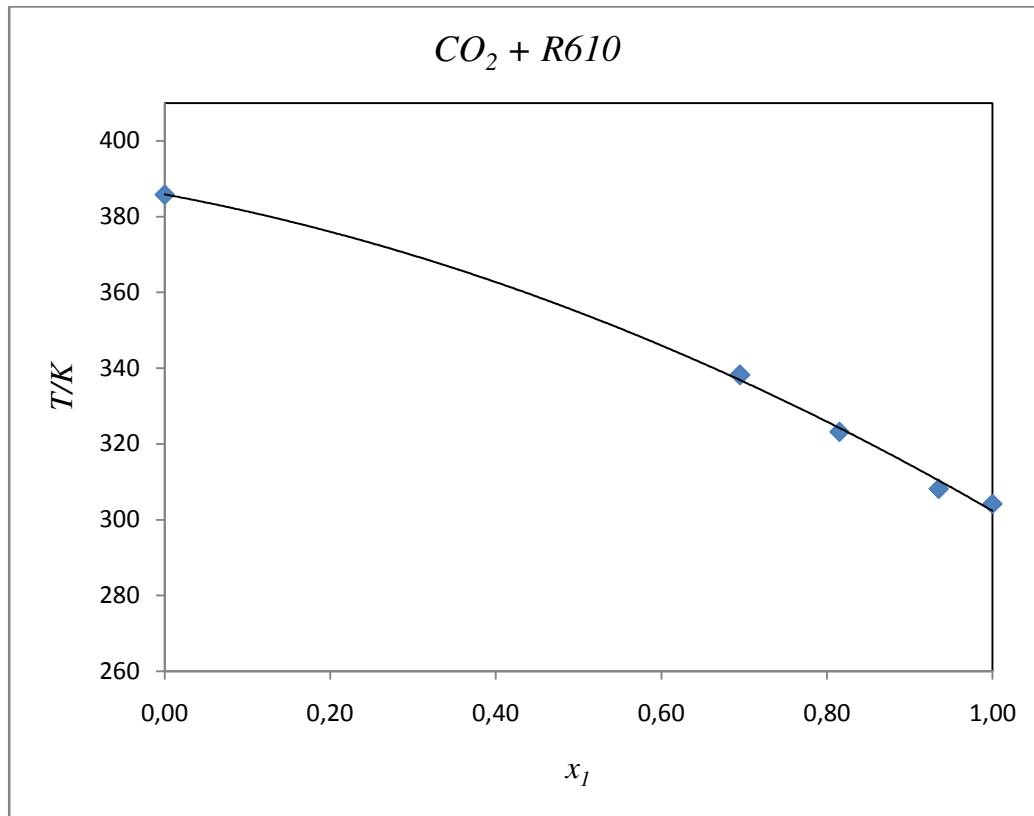
**Tableau (IV. 4):** Valeurs de  $x_c$ ,  $P_c$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\mu$  déterminés par le modèle

Nous avons aussi tracé les lignes critiques à partir du modèle ; la figure (IV.13) présenté les lieu des points critiques . Les différentes valeurs de  $x_{1cal}$  et  $y_{1cal}$  pour différents isothermes ils sont représentant dans l'annexe (2) les tableaux (14,15,16).

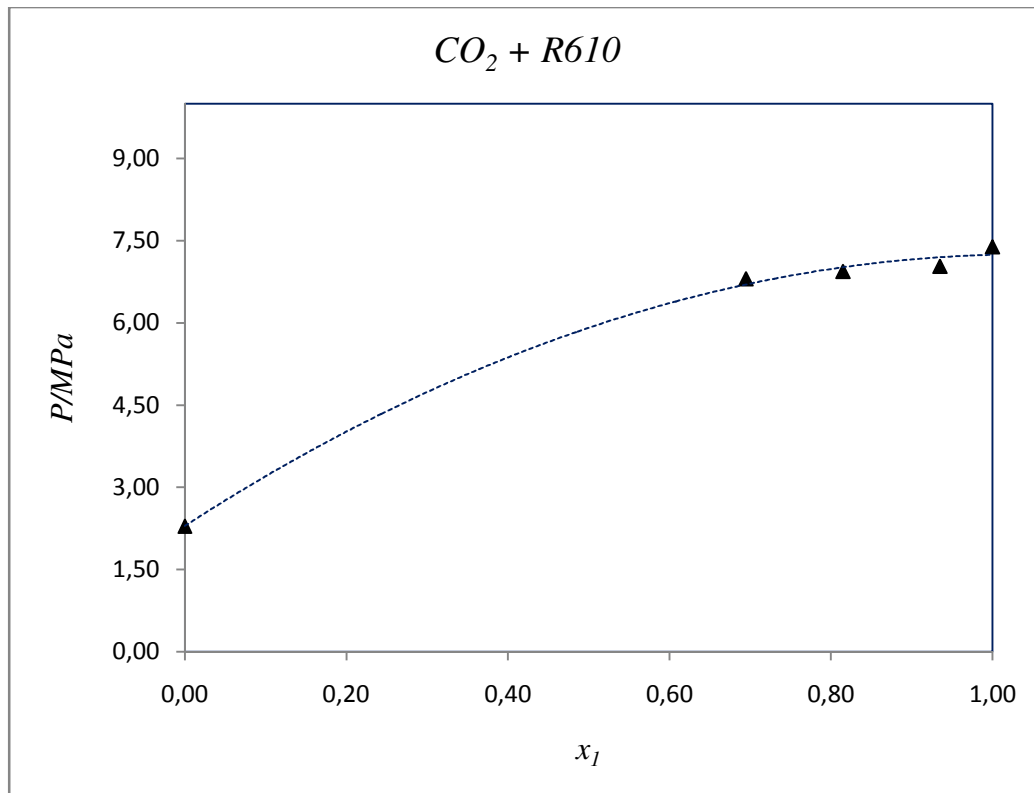


**Figure (IV.13)** : Représentation de la ligne critique sur les différentes isothermes du système  $CO_2 + R610$

La présentation des points critiques en fonction de températures. De même pour le cas en fonction des pressions d'après la figure ci-dessous :



**Figure (IV.14)** : Représentation de températures en fonction de points critiques



**Figure (IV.15)** : Représentation de pressions en fonction de points critiques

**IV.6.1- Discussion des résultats :**

Le mélange de CO<sub>2</sub>+R610 (hydrocarbures perfluorés) est un type de fluides frigorigènes, présente une application qui est la capacité de dissoudre les hydrocarbures perfluorés dans les gaz de raffinerie tels que le CO<sub>2</sub>.

Pour certain systèmes de réfrigérants, il existe des points (pression température et compositions) où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur est identique. La détermination précise de ce point particulier est importante en réfrigération.

Pour cela, il convient d'analyser la sélectivité des produits les uns par rapport aux autres. La sélectivité d'une espèce  $i$  par rapport à une espèce  $j$  s'exprime comme le rapport des constantes d'équilibre respectif :

$$\alpha = K_i/K_j .$$

Il convient de noter que ce rapport n'est pas constant mais qu'il évolue avec les concentrations des espèces en phase gaz et liquide, ainsi qu'avec la température et la pression[45].

En techniques séparatives, la séparation de deux composés d'un mélange binaire n'est possible que si  $\alpha_{12}$  est différent de 1. Cette séparation sera d'autant plus difficile que la sélectivité sera proche de 1 (le nombre d'étage théorique sera très élevé) et impossible si la sélectivité vaut 1. En rectification, par exemple, lorsque le problème est rencontré nous parlons de frontière de distillation. Dans ce cas là, nous sommes en présence d'un azéotrope ou mélange azéotropique.

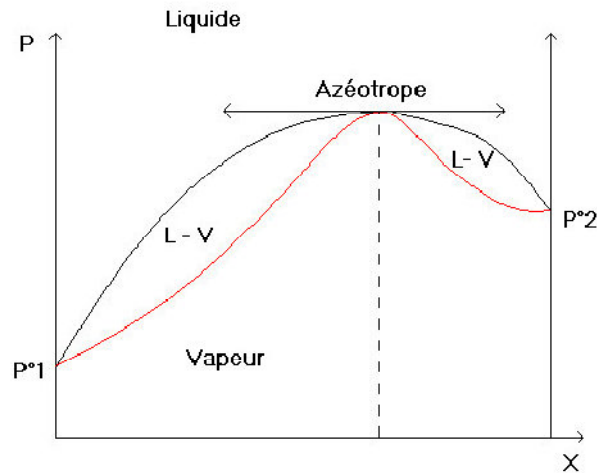
Les compositions de la phase vapeur et de la phase liquide sont identiques lorsque nous sommes en présence d'un azéotrope. La position de l'azéotrope correspond aussi à un extremum de la pression ou de la température. [46]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)_T = 0 \text{ pour } N \text{ composés}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_P = 0 \text{ pour } N \text{ composés}$$

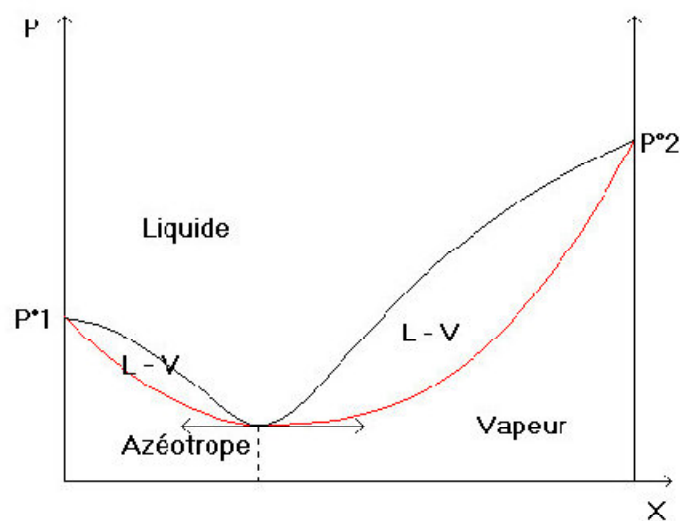
$$y_i = x_i \text{ pour } N \text{ composés}$$

Un azéotrope à maximum de pression (Azéotrope à maximum de pression (diagramme isotherme)) correspond à des déviations à l'idéalité «positives» c'est-à-dire que l'enthalpie libre d'excès est positive et les coefficients d'activité sont supérieurs à l'unité :  $G^E > 0, \text{ et } \gamma_i > 1$



**Figure(V.1) : azéotrope à maximum de pression**

Un azéotrope à minimum de pression (Azéotrope à minimum de pression (diagramme isotherme)) correspond à des déviations à l'idéalité «négatives», c'est-à-dire que l'enthalpie libre d'excès est négative et les coefficients d'activité sont inférieurs à l'unité :

$$G^E < 0, \text{ et } \gamma_i < 1$$


**Figure(V.2) : azéotrope à minimum de pression**

L'état azéotropique d'un mélange a cette particularité qu'il ne possède qu'un seul degré de liberté, alors que l'équilibre biphasé, à deux composants, s'il est normal, en exige deux ; par conséquent, dans le cas d'un azéotrope qui existe effectivement, il suffit de spécifier l'une des coordonnées  $T$ ,  $P$  ou  $z$  pour déterminer les deux autres. Les états azéotropes sont ainsi assimilables aux états saturés des composants purs.

Quantitativement, nous identifions l'azéotrope d'un mélange réfrigérant par un glissement (ou non) de température à une pression donnée, et qui correspondent respectivement à la non propulsion des courbes de saturation sur un diagramme isobare[18].

### V.1- Les différents types d'azéotropes

| Categories | Type d'azéotrope   | exemples  |
|------------|--|---|
| I          | Homogène pression maximale                               | 1-Propanol - eau<br>Méthanol - benzène              |
| II         | Hétéro azéotrope pression maximale                       | 1-Butanol - eau<br>eau - benzène                    |
| III        | Homogène pression minimale                               | Tréchlorométhane - 2-<br>butanone                   |
| IV         | Homogène pression maximale avec une zone d'immiscibilité | 2-butanone - eau<br>2-Butanol - eau                 |
| V          | Double azéotrope maximum et minimum local de la pression | Benzène -hexafluorobenzene<br>Dethylamine -méthanol |
| VI         | Homogène pression minimale avec une zone d'immiscibilité | Triméthylamine- acide acétique                      |

**Tableau (VI. 1) :** Les différents types d'azéotropes à température fixe[18]

### V.2- Calcul d'azéotrope

La position du point azéotrope est déterminé soit:

- A partir des valeurs expérimentales : en traçant les valeurs de la volatilité relative ( $\alpha$ ) en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil, et puis égalisant la courbe obtenue ( $\alpha$ ) à 1 (le même principe pour la pression).



- A partir d'un modèle thermodynamique: qui est constitué d'une équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman, la règle de mélange de Wong-Sandler avec NRTL (approche  $\phi$ - $\phi$ ).

### V.3- Prédiction des azéotropes

Tout d'abord on calcule la valeur du coefficient de partage  $K_1$  du corps pur le plus volatil pour chaque isotherme :

| $T/K$  | $X_0$  | $K_1$ | $X_f$  | $K_1$ | Possibilité d'avoir un azéotrope |
|--------|--------|-------|--------|-------|----------------------------------|
| 253,29 | 0,0284 | 1,78  | 0,9477 | 0,92  | Oui                              |
| 273,27 | 0,0281 | 1,37  | 0,9327 | 0,94  | Oui                              |
| 283,24 | 0,0592 | 1,16  | 0,9732 | 0,98  | Oui                              |

**Tableau (V. 2):** Prédiction d'azéotrope (CO<sub>2</sub>+R116)

D'après les valeurs obtenues ci-dessus donc ce système possède un azéotrope

### V.4- Détermination des azéotropes à partir des données expérimentales :

A partir des données expérimentales, nous allons déterminer la position des azéotropes ( $x_{az}$ : fraction molaire,  $P_{az}$ : pression en MPa) :

- Pour chaque isotherme, on trace soit la volatilité relative ( $\alpha$ ) en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil  $x_1$ , ou en fonction de la pression.
- A l'aide de l'Excel, on ajuste les points tracés soit à une courbe (courbe de tendance) d'un polynôme de second degré (où linéaire).
- Egalisant l'équation de la courbe de tendance à 1.
- Résolution de l'équation obtenue, d'où on obtient les valeurs de  $x_{az}$  et  $P_{az}$ .

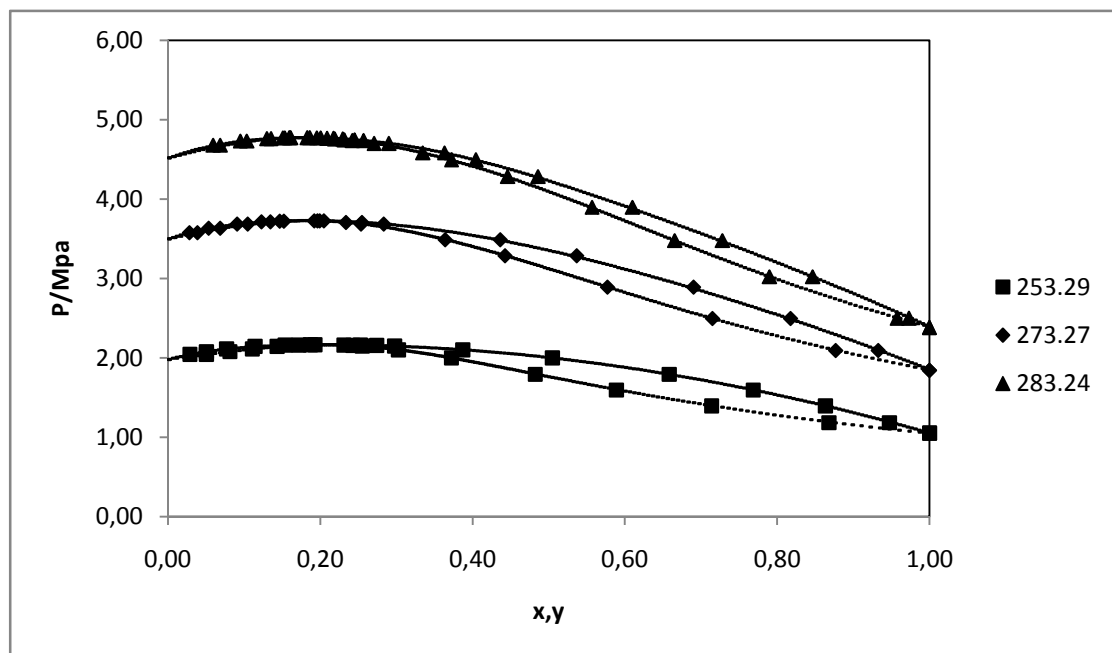
Les valeurs de la fraction molaire ainsi qu'à la pression d'azéotrope calculées de données de l'expérimentales, et celles obtenues du modèle sont illustrés dans le tableau suivant :

| T/K    | $X_{az(Exp)}$ | $X_{az(Cal)}$ | $P_{az(Exp)}$ | $P_{az(Cal)}$ |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 253,29 | 0,1996        | 0,2051        | 2,1796        | 2,1640        |
| 273,27 | 0,1821        | 0,1822        | 3,7458        | 3,7280        |
| 283,24 | 0,1735        | 0,1790        | 4,8050        | 4,7740        |

**Tableau (V. 3):** Détermination des positions d'azéotropes expérimentales et calculés du système (R116 + CO<sub>2</sub>) pour différents isothermes

### V.5- Détermination des azéotropes a partir d'un modèle thermodynamique

Pour justifier l'efficacité de notre méthode on utilisant le modèle thermodynamique: l'équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction d'état de Mathias-Copeman la règle de mélange de Wong-Sandler avec le modèle de NRTL. Les données PTxy expérimentales et calculées sont illustrées dans les figures selon le système étudié :



**Figure (V.3):** Présentation d'azéotrope pour le système (CO<sub>2</sub> + R116)

**V.6- Discussion des résultats :**

Le R116 et R744 ( $\text{CO}_2$ ) sont deux fluides très intéressants pour l'industrie. Leur particularité commune est de leurs basses températures critiques.

La température critique de  $\text{CO}_2$  est 304,20 K, tandis que le R116 est de 293,04 K. ce système présente un comportement azéotropique, ce qui indique une forte interaction entre les deux espèces, en particulier une forte interaction répulsive.

## Conclusion

Les données d'équilibre vapeur-liquide des différents systèmes sont bien corrélés utilisant notre modèle thermodynamique basé sur l'équation de Peng-Robinson de l'Etat, la fonction alpha-Mathias Copeman, Wong-Sandler règles de mélange, et le modèle NRTL.

Nous avons étudié les différents systèmes binaires  $\text{CO}_2 + \text{R152a}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{R134a}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{R32}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{R227ea}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{R610}$  et  $\text{CO}_2 + \text{R116}$  ; ces mélanges sont généralement utilisés pour l'industrie de climatisation. Ces systèmes ont été étudiés dans une gamme de température considérable.

Les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que l'erreur est très petite soit dans la phase vapeur ou la phase liquide.

Certains systèmes ont un comportement quasi idéal, les points calculés par le biais du modèle choisi sont en accord avec les valeurs expérimentales aussi il y a une bonne présentation des points critiques en fonction de températures de même pour le cas en fonction des pressions ainsi que la représentation de la ligne critique.

## **Perspective**

- Etude expérimentale en utilisant la méthode statique analytique avec d'autres systèmes.
- Calcul le COP sur les systèmes qui ont été étudiés.
- Développement d'un code qui nous permette de déterminer la ligne critique en utilisant un modèle thermodynamique adéquat.

## ANNEXE

### I- Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre :

#### 1. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système

##### R744 et R152a :

| T/K    | P/MPa  | X <sub>1exp</sub> | X <sub>1cal</sub> | Y <sub>1exp</sub> | Y <sub>1CAL</sub> | delta x | delta y |
|--------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|---------|
| 258,44 | 0,1440 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            |         |         |
|        | 0,3926 | 0,1241            | 0,1307            | 0,6264            | 0,6604            | -0,0065 | -0,0340 |
|        | 0,5887 | 0,2249            | 0,2270            | 0,7794            | 0,7878            | -0,0021 | -0,0084 |
|        | 0,8605 | 0,3586            | 0,3553            | 0,8658            | 0,8694            | 0,0033  | -0,0036 |
|        | 1,1022 | 0,4748            | 0,4672            | 0,9105            | 0,9092            | 0,0076  | 0,0013  |
|        | 1,3363 | 0,5860            | 0,5753            | 0,9378            | 0,9351            | 0,0107  | 0,0027  |
|        | 1,5068 | 0,6603            | 0,6541            | 0,9516            | 0,9497            | 0,0062  | 0,0019  |
|        | 1,7806 | 0,7793            | 0,7793            | 0,9690            | 0,9690            | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 1,9646 | 0,8586            | 0,8604            | 0,9800            | 0,9803            | -0,0018 | -0,0003 |
|        | 2,2940 | 1,0000            | 0,9940            | 1,0000            | 1,0000            |         |         |
| 278,25 | 0,3117 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            |         |         |
|        | 0,7628 | 0,1424            | 0,1449            | 0,6021            | 0,6166            | -0,0025 | -0,0145 |
|        | 1,0818 | 0,2416            | 0,2424            | 0,7411            | 0,7434            | -0,0008 | -0,0023 |
|        | 1,4434 | 0,3541            | 0,3495            | 0,8209            | 0,8208            | 0,0046  | 0,0001  |
|        | 1,8158 | 0,4641            | 0,4568            | 0,8724            | 0,8699            | 0,0073  | 0,0025  |
|        | 2,4169 | 0,6298            | 0,6243            | 0,9217            | 0,9201            | 0,0055  | 0,0016  |
|        | 2,7766 | 0,7241            | 0,7206            | 0,9423            | 0,9419            | 0,0035  | 0,0004  |
|        | 3,3002 | 0,8516            | 0,8526            | 0,9682            | 0,9684            | -0,0010 | -0,0002 |
|        | 3,6193 | 0,9245            | 0,9256            | 0,9829            | 0,9832            | -0,0011 | -0,0003 |
|        | 3,977  | 1,0000            | 1,0000            | 1,0000            | 1,0000            |         |         |
| 298,84 | 0,6044 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            |         |         |
|        | 0,8566 | 0,0539            | 0,0540            | 0,2811            | 0,2972            | -0,0001 | -0,0161 |
|        | 1,2006 | 0,1285            | 0,1281            | 0,5036            | 0,5055            | 0,0004  | -0,0019 |
|        | 1,5657 | 0,2044            | 0,2060            | 0,6306            | 0,6296            | -0,0016 | 0,0010  |
|        | 2,2241 | 0,3370            | 0,3404            | 0,7570            | 0,7541            | -0,0034 | 0,0029  |
|        | 2,9121 | 0,4707            | 0,4708            | 0,8291            | 0,8271            | -0,0001 | 0,0020  |
|        | 3,4703 | 0,5736            | 0,5696            | 0,8673            | 0,8669            | 0,0040  | 0,0004  |
|        | 4,2183 | 0,6928            | 0,6940            | 0,9063            | 0,9063            | -0,0012 | 0,0000  |
|        | 4,8098 | 0,7863            | 0,7860            | 0,9313            | 0,9313            | 0,0003  | 0,0000  |
|        | 5,2691 | 0,8537            | 0,8526            | 0,9490            | 0,9490            | 0,0011  | 0,0000  |
|        | 5,9322 | 0,9354            | 0,9377            | 0,9741            | 0,9743            | -0,0023 | -0,0002 |
|        | 6,5026 | 1,0000            | 1,0000            | 1,0000            | 1,0000            |         |         |
| 308,37 | 0,8125 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            |         |         |
|        | 1,1916 | 0,0722            | 0,0715            | 0,3157            | 0,3306            | 0,0007  | -0,0149 |
|        | 1,5738 | 0,1420            | 0,1417            | 0,4930            | 0,4969            | 0,0003  | -0,0039 |
|        | 1,9863 | 0,2148            | 0,2166            | 0,6097            | 0,6079            | -0,0018 | 0,0018  |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 2,4474 | 0,2950 | 0,2972 | 0,6937 | 0,6897 | -0,0022 | 0,0040  |
|        | 3,2039 | 0,4194 | 0,4207 | 0,7783 | 0,7756 | -0,0013 | 0,0027  |
|        | 3,8496 | 0,5197 | 0,5185 | 0,8239 | 0,8239 | 0,0012  | 0,0000  |
|        | 4,5178 | 0,6201 | 0,6138 | 0,8621 | 0,8609 | 0,0063  | 0,0012  |
|        | 5,2406 | 0,7176 | 0,7112 | 0,8922 | 0,8921 | 0,0064  | 0,0001  |
|        | 5,9377 | 0,7994 | 0,7996 | 0,9179 | 0,9174 | -0,0002 | 0,0005  |
|        | 6,5836 | 0,8755 | 0,8748 | 0,9387 | 0,9391 | 0,0007  | -0,0004 |
|        | 6,9820 | 0,9152 | 0,9165 | 0,9507 | 0,9525 | -0,0013 | -0,0018 |
|        | 7,2005 | 0,9355 | 0,9376 | 0,9594 | 0,9600 | -0,0021 | -0,0006 |
| 323,30 | 1,1855 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 1,6868 | 0,0743 | 0,0739 | 0,2788 | 0,2893 | 0,0004  | -0,0105 |
|        | 2,2083 | 0,1497 | 0,1503 | 0,4515 | 0,4542 | -0,0006 | -0,0027 |
|        | 2,5545 | 0,1999 | 0,2004 | 0,5295 | 0,5285 | -0,0005 | 0,0010  |
|        | 3,2220 | 0,2908 | 0,2939 | 0,6352 | 0,6293 | -0,0031 | 0,0059  |
|        | 3,7500 | 0,3615 | 0,3643 | 0,6909 | 0,6850 | -0,0028 | 0,0059  |
|        | 4,4350 | 0,4616 | 0,4508 | 0,7417 | 0,7386 | 0,0108  | 0,0031  |
|        | 5,1337 | 0,5398 | 0,5342 | 0,7808 | 0,7794 | 0,0056  | 0,0014  |
|        | 6,0221 | 0,6320 | 0,6342 | 0,8206 | 0,8183 | -0,0022 | 0,0023  |
|        | 6,9335 | 0,7319 | 0,7316 | 0,8482 | 0,8480 | 0,0003  | 0,0002  |
|        | 7,3614 | 0,7760 | 0,7764 | 0,8546 | 0,8586 | -0,0004 | -0,0040 |
| 7,6482 | 0,8088 | 0,8068 | 0,8522 | 0,8638 | 0,0020 | -0,0116 |         |
| 343,20 | 1,8917 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 2,6048 | 0,0826 | 0,0836 | 0,2400 | 0,2493 | -0,0010 | -0,0093 |
|        | 3,3138 | 0,1628 | 0,1633 | 0,3915 | 0,3947 | -0,0005 | -0,0032 |
|        | 3,9365 | 0,2310 | 0,2312 | 0,4847 | 0,4811 | -0,0002 | 0,0036  |
|        | 4,6958 | 0,3117 | 0,3117 | 0,5657 | 0,5560 | 0,0000  | 0,0097  |
|        | 5,2202 | 0,3651 | 0,3660 | 0,6012 | 0,5948 | -0,0009 | 0,0064  |
|        | 6,0298 | 0,4491 | 0,4484 | 0,6467 | 0,6401 | 0,0007  | 0,0066  |
|        | 6,5459 | 0,5001 | 0,5006 | 0,6640 | 0,6615 | -0,0005 | 0,0025  |
|        | 7,1663 | 0,5650 | 0,5650 | 0,6794 | 0,6794 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 7,4117 | 0,5941 | 0,5921 | 0,6710 | 0,6833 | 0,0020  | -0,0123 |

Tableau1.1: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 – R152a.

## 2. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système

### R744 et R32 :

| T/K    | P/MPa  | X <sub>1exp</sub> | X <sub>1cal</sub> | Y <sub>1exp</sub> | Y <sub>1CAL</sub> | delta x | delta y |
|--------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|---------|
| 283,12 | 1,1060 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            |         |         |
|        | 1,2420 | 0,0430            | 0,0428            | 0,1240            | 0,1285            | 0,0002  | -0,0045 |
|        | 1,6170 | 0,1590            | 0,1578            | 0,3650            | 0,3736            | 0,0012  | -0,0086 |
|        | 2,3180 | 0,3690            | 0,3663            | 0,6260            | 0,6275            | 0,0027  | -0,0015 |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 2,7880 | 0,5050 | 0,5050 | 0,7330 | 0,7330 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 3,4820 | 0,7000 | 0,7100 | 0,8500 | 0,8497 | -0,0100 | 0,0003  |
|        | 3,7560 | 0,7850 | 0,7899 | 0,8930 | 0,8900 | -0,0049 | 0,0030  |
|        | 4,5080 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 0,9917 |         |         |
| 293,11 | 1,4720 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 1,7130 | 0,0630 | 0,0616 | 0,1580 | 0,1630 | 0,0014  | -0,0050 |
|        | 2,6130 | 0,2860 | 0,2821 | 0,5090 | 0,5206 | 0,0039  | -0,0116 |
|        | 2,9300 | 0,3640 | 0,3574 | 0,5910 | 0,5977 | 0,0066  | -0,0067 |
|        | 4,0470 | 0,6190 | 0,6216 | 0,7850 | 0,7869 | -0,0026 | -0,0019 |
|        | 4,8740 | 0,8130 | 0,8148 | 0,8930 | 0,8913 | -0,0018 | 0,0018  |
|        | 5,3530 | 0,9190 | 0,9207 | 0,9510 | 0,9502 | -0,0017 | 0,0008  |
|        | 5,7380 | 1,0000 | 1,0001 | 1,0000 | 0,9999 |         |         |
| 303,13 | 1,9110 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 2,3200 | 0,0870 | 0,0857 | 0,1930 | 0,1966 | 0,0013  | -0,0036 |
|        | 2,9790 | 0,2220 | 0,2214 | 0,4060 | 0,4185 | 0,0006  | -0,0125 |
|        | 4,6090 | 0,5410 | 0,5360 | 0,7070 | 0,7129 | 0,0050  | -0,0059 |
|        | 5,6860 | 0,7400 | 0,7402 | 0,8340 | 0,8335 | -0,0002 | 0,0005  |
|        | 6,6980 | 0,9180 | 0,9203 | 0,9400 | 0,9394 | -0,0023 | 0,0006  |
|        | 7,2080 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |         |         |
| 305,15 | 2,0320 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 2,3560 | 0,0720 | 0,0680 | 0,1530 | 0,1583 | 0,0040  | -0,0053 |
|        | 3,4500 | 0,2840 | 0,2821 | 0,4770 | 0,4883 | 0,0019  | -0,0113 |
|        | 4,4160 | 0,4680 | 0,4613 | 0,6500 | 0,6539 | 0,0067  | -0,0039 |
|        | 5,6390 | 0,6850 | 0,6859 | 0,7960 | 0,7978 | -0,0009 | -0,0018 |
|        | 6,6020 | 0,8540 | 0,8564 | 0,8960 | 0,8948 | -0,0024 | 0,0012  |
|        | 6,9050 | 0,9050 | 0,9062 | 0,9280 | 0,9264 | -0,0012 | 0,0016  |
| 313,26 | 2,4860 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 2,6160 | 0,0250 | 0,0244 | 0,0530 | 0,0537 | 0,0006  | -0,0007 |
|        | 4,1320 | 0,2910 | 0,1455 | 0,0000 | 0,1455 | 0,1455  | -0,1455 |
|        | 4,9940 | 0,4280 | 0,4299 | 0,5880 | 0,6019 | -0,0019 | -0,0139 |
|        | 6,0910 | 0,6020 | 0,5993 | 0,7160 | 0,7195 | 0,0027  | -0,0035 |
|        | 7,0600 | 0,7490 | 0,7488 | 0,8010 | 0,8016 | 0,0002  | -0,0006 |
|        | 7,1700 | 0,7660 | 0,7658 | 0,8110 | 0,8102 | 0,0002  | 0,0008  |
|        | 7,3180 | 0,7880 | 0,7889 | 0,8220 | 0,8215 | -0,0009 | 0,0005  |
| 323,34 | 3,157  | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 3,299  | 0,0250 | 0,0238 | 0,0480 | 0,0456 | 0,0012  | 0,0024  |
|        | 4,226  | 0,1680 | 0,1765 | 0,2760 | 0,2916 | -0,0085 | -0,0156 |
|        | 5,537  | 0,3630 | 0,3615 | 0,4850 | 0,4987 | 0,0015  | -0,0137 |
|        | 6,738  | 0,5250 | 0,5202 | 0,6120 | 0,6142 | 0,0048  | -0,0022 |
|        | 7,182  | 0,5820 | 0,5812 | 0,6440 | 0,6440 | 0,0008  | 0,0000  |
|        | 7,293  | 0,5970 | 0,5975 | 0,6500 | 0,6498 | -0,0005 | 0,0002  |
|        | 7,464  | 0,6250 | 0,6250 | 0,6560 | 0,6560 | 0,0000  | 0,0000  |
| 333,33 | 3,9540 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 4,1700 | 0,0310 | 0,0000 | 0,0520 | 0,0516 | 0,0310  | 0,0004  |



|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 5,4570 | 0,2020 | 0,0000 | 0,0000 | 0,2020 | 0,2020  | -0,2020 |
|        | 6,7100 | 0,3690 | 0,0000 | 0,4340 | 0,3690 | 0,3690  | 0,0650  |
|        | 7,0870 | 0,4190 | 0,0000 | 0,4640 | 0,4190 | 0,4190  | 0,0450  |
|        | 7,1910 | 0,4330 | 0,0000 | 0,4650 | 0,4330 | 0,4330  | 0,0320  |
| 343,23 | 4,8790 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |         |         |
|        | 5,4270 | 0,0690 | 0,0664 | 0,0880 | 0,0912 | 0,0026  | -0,0032 |
|        | 5,8520 | 0,1190 | 0,1194 | 0,1540 | 0,1528 | -0,0004 | 0,0012  |
|        | 6,2500 | 0,1670 | 0,1694 | 0,2010 | 0,2000 | -0,0023 | 0,0010  |
|        | 6,5190 | 0,2040 | 0,2058 | 0,2290 | 0,2244 | -0,0018 | 0,0046  |
|        | 6,5890 | 0,2170 | 0,2171 | 0,2280 | 0,2281 | -0,0001 | -0,0001 |

Tableau1.2: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour  
le système R744

### 3. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système

#### R744 et R227ea :

| T/K    | P/Mpa  | X1EXP  | X1CAL  | Y1EXP  | Y1CAL  | delta x | delta y |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 276,01 | 0,4566 | 0,0934 | 0,0953 | 0,5408 | 0,5346 | -0,0019 | 0,0062  |
|        | 0,6378 | 0,1592 | 0,1624 | 0,6822 | 0,6748 | -0,0032 | 0,0075  |
|        | 0,9358 | 0,2615 | 0,2656 | 0,7944 | 0,7885 | -0,0041 | 0,0059  |
|        | 1,3352 | 0,3950 | 0,3937 | 0,8680 | 0,8628 | 0,0013  | 0,0052  |
|        | 1,7432 | 0,5188 | 0,5156 | 0,9070 | 0,9052 | 0,0032  | 0,0018  |
|        | 2,1842 | 0,6434 | 0,6387 | 0,9366 | 0,9351 | 0,0047  | 0,0015  |
|        | 2,5847 | 0,7471 | 0,7427 | 0,9561 | 0,9553 | 0,0044  | 0,0008  |
|        | 2,9437 | 0,8335 | 0,8289 | 0,9696 | 0,9704 | 0,0046  | -0,0008 |
|        | 3,1932 | 0,8887 | 0,8847 | 0,9779 | 0,9799 | 0,0041  | -0,0020 |
|        | 3,4423 | 0,9400 | 0,9371 | 0,9875 | 0,9889 | 0,0029  | -0,0014 |
| 293,15 | 0,5341 | 0,0423 | 0,0419 | 0,2750 | 0,2691 | 0,0004  | 0,0059  |
|        | 0,6599 | 0,0774 | 0,0774 | 0,4153 | 0,4095 | 0,0000  | 0,0058  |
|        | 0,7964 | 0,1125 | 0,1150 | 0,5189 | 0,5130 | -0,0025 | 0,0059  |
|        | 1,1036 | 0,1887 | 0,1968 | 0,6622 | 0,6545 | -0,0081 | 0,0077  |
|        | 1,4506 | 0,2752 | 0,2841 | 0,7528 | 0,7441 | -0,0089 | 0,0087  |
|        | 2,0758 | 0,4184 | 0,4289 | 0,8385 | 0,8327 | -0,0105 | 0,0058  |
|        | 2,8931 | 0,5886 | 0,5949 | 0,8953 | 0,8946 | -0,0062 | 0,0007  |
|        | 3,7823 | 0,7482 | 0,7482 | 0,9360 | 0,9360 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 4,4873 | 0,8539 | 0,8520 | 0,9610 | 0,9608 | 0,0019  | 0,0002  |
|        | 5,0116 | 0,9216 | 0,9197 | 0,9769 | 0,9773 | 0,0019  | -0,0004 |
| 5,2605 | 0,9518 | 0,9491 | 0,9853 | 0,9850 | 0,0027 | 0,0003  |         |
| 303,15 | 0,6556 | 0,0312 | 0,0313 | 0,1894 | 0,1886 | -0,0001 | 0,0008  |
|        | 0,8491 | 0,0767 | 0,0777 | 0,3752 | 0,3711 | -0,0009 | 0,0041  |
|        | 1,1931 | 0,1559 | 0,1570 | 0,5598 | 0,5538 | -0,0011 | 0,0060  |
|        | 1,5947 | 0,2432 | 0,2445 | 0,6768 | 0,6704 | -0,0013 | 0,0064  |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 2,1875 | 0,3619 | 0,3641 | 0,7744 | 0,7670 | -0,0022 | 0,0074  |
|        | 2,8907 | 0,4899 | 0,4918 | 0,8353 | 0,8328 | -0,0019 | 0,0025  |
|        | 3,6928 | 0,6202 | 0,6202 | 0,8806 | 0,8802 | 0,0000  | 0,0004  |
|        | 4,5827 | 0,7460 | 0,7435 | 0,9167 | 0,9167 | 0,0025  | 0,0000  |
|        | 5,3774 | 0,8400 | 0,8385 | 0,9424 | 0,9425 | 0,0015  | -0,0001 |
|        | 6,0664 | 0,9103 | 0,9096 | 0,9618 | 0,9629 | 0,0007  | -0,0011 |
|        | 6,5547 | 0,9532 | 0,9532 | 0,9772 | 0,9775 | 0,0000  | -0,0003 |
|        | 6,8124 | 0,9728 | 0,4864 | 0,0000 | 0,4864 | 0,4864  | -0,4864 |
|        | 6,8799 | 0,9779 | 0,9785 | 0,9885 | 0,9879 | -0,0006 | 0,0006  |
| 305,17 | 1,0143 | 0,1083 | 0,1089 | 0,4431 | 0,4421 | -0,0006 | 0,0011  |
|        | 2,0000 | 0,3108 | 0,3140 | 0,7310 | 0,7241 | -0,0032 | 0,0069  |
|        | 2,9975 | 0,4899 | 0,4906 | 0,8317 | 0,8256 | -0,0007 | 0,0061  |
|        | 3,9966 | 0,6448 | 0,6431 | 0,8848 | 0,8804 | 0,0017  | 0,0044  |
|        | 4,9859 | 0,7736 | 0,7721 | 0,9149 | 0,9175 | 0,0015  | -0,0026 |
|        | 5,8863 | 0,8708 | 0,8708 | 0,9453 | 0,9453 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 0,9918 | 0,0596 | 0,0000 | 0,2760 | 0,2774 | 0,0596  | -0,0014 |
|        | 1,3022 | 0,1213 | 0,1221 | 0,4468 | 0,4466 | -0,0008 | 0,0002  |
|        | 1,7830 | 0,2097 | 0,2132 | 0,5982 | 0,5951 | -0,0035 | 0,0031  |
|        | 2,3864 | 0,3160 | 0,3193 | 0,7046 | 0,7000 | -0,0033 | 0,0046  |
|        | 2,9856 | 0,4152 | 0,4160 | 0,7693 | 0,7641 | -0,0008 | 0,0052  |
|        | 3,6832 | 0,5230 | 0,5185 | 0,8193 | 0,8142 | 0,0045  | 0,0051  |
|        | 4,3831 | 0,6206 | 0,6116 | 0,8551 | 0,8499 | 0,0090  | 0,0052  |
|        | 5,0909 | 0,7070 | 0,6968 | 0,8797 | 0,8774 | 0,0102  | 0,0023  |
|        | 5,6829 | 0,7691 | 0,7619 | 0,8988 | 0,8963 | 0,0072  | 0,0025  |
|        | 6,1118 | 0,8119 | 0,8057 | 0,9098 | 0,9084 | 0,0062  | 0,0014  |
|        | 6,4782 | 0,8442 | 0,8412 | 0,9186 | 0,9179 | 0,0030  | 0,0007  |
|        | 6,7879 | 0,8695 | 0,8697 | 0,9254 | 0,9254 | -0,0002 | 0,0000  |
|        | 6,9506 | 0,8832 | 0,8843 | 0,9285 | 0,9291 | -0,0011 | -0,0006 |
|        | 7,0737 | 0,8943 | 0,8952 | 0,9298 | 0,9317 | -0,0009 | -0,0019 |
|        | 7,1921 | 0,9048 | 0,9056 | 0,9303 | 0,9340 | -0,0008 | -0,0037 |
| 313,15 | 1,3690 | 0,0308 | 0,0318 | 0,1200 | 0,1249 | -0,0010 | -0,0049 |
|        | 1,8202 | 0,1010 | 0,1032 | 0,3176 | 0,3196 | -0,0022 | -0,0020 |
|        | 2,3899 | 0,1896 | 0,1889 | 0,4701 | 0,4664 | 0,0008  | 0,0037  |
|        | 2,9974 | 0,2740 | 0,2750 | 0,5704 | 0,5642 | -0,0010 | 0,0062  |
|        | 3,6513 | 0,3619 | 0,3619 | 0,6428 | 0,6344 | 0,0000  | 0,0084  |
|        | 4,2966 | 0,4417 | 0,4423 | 0,6903 | 0,6830 | -0,0006 | 0,0073  |
|        | 4,9977 | 0,5231 | 0,5243 | 0,7322 | 0,7212 | -0,0012 | 0,0111  |
|        | 5,5951 | 0,5899 | 0,5907 | 0,7533 | 0,7448 | -0,0008 | 0,0085  |
|        | 6,0181 | 0,6360 | 0,6367 | 0,7610 | 0,7572 | -0,0007 | 0,0039  |
|        | 6,2945 | 0,6670 | 0,6670 | 0,7628 | 0,7628 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 6,5034 | 0,6886 | 0,6908 | 0,7614 | 0,7652 | -0,0022 | -0,0038 |
|        | 6,6457 | 0,7118 | 0,7082 | 0,7559 | 0,7651 | 0,0036  | -0,0092 |
| 333,15 | 2,0983 | 0,0339 | 0,0339 | 0,0897 | 0,0899 | 0,0000  | -0,0002 |
|        | 2,4983 | 0,0871 | 0,0883 | 0,2023 | 0,2051 | -0,0012 | -0,0028 |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 2,8951 | 0,1402 | 0,1399 | 0,2929 | 0,2900 | 0,0003  | 0,0029  |
|        | 3,3031 | 0,1914 | 0,1911 | 0,3588 | 0,3565 | 0,0003  | 0,0023  |
|        | 3,7351 | 0,2435 | 0,2438 | 0,4140 | 0,4107 | -0,0003 | 0,0033  |
|        | 4,0976 | 0,2864 | 0,2873 | 0,4497 | 0,4462 | -0,0009 | 0,0035  |
|        | 4,5032 | 0,3357 | 0,3360 | 0,4804 | 0,4771 | -0,0003 | 0,0033  |
|        | 4,8324 | 0,3756 | 0,3764 | 0,4972 | 0,4957 | -0,0008 | 0,0015  |
|        | 5,0140 | 0,3996 | 0,3996 | 0,5032 | 0,5032 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 5,2042 | 0,4298 | 0,4255 | 0,4985 | 0,5083 | 0,0043  | -0,0098 |
|        | 5,2734 | 0,4466 | 0,4356 | 0,4871 | 0,5092 | 0,0110  | -0,0221 |
| 367,30 | 2,6866 | 0,0246 | 0,0241 | 0,0453 | 0,0444 | 0,0005  | 0,0009  |
|        | 2,8856 | 0,0506 | 0,0503 | 0,0860 | 0,0868 | 0,0003  | -0,0008 |
|        | 3,0862 | 0,0763 | 0,0764 | 0,1222 | 0,1237 | -0,0001 | -0,0015 |
|        | 3,3137 | 0,1058 | 0,1063 | 0,1601 | 0,1594 | -0,0004 | 0,0007  |
|        | 3,4966 | 0,1299 | 0,1306 | 0,1833 | 0,1835 | -0,0007 | -0,0002 |
|        | 3,6889 | 0,1571 | 0,1574 | 0,2053 | 0,2045 | -0,0003 | 0,0008  |
|        | 3,8395 | 0,1843 | 0,1800 | 0,2146 | 0,2171 | 0,0043  | -0,0024 |

Tableau 1.3: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 – R134a.

**4. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 et R134a :**

| T/K    | P/MPa  | X <sub>1exp</sub> | X <sub>1cal</sub> | Y <sub>1exp</sub> | Y <sub>1CAL</sub> | delta x | delta y |
|--------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|---------|
| 252,95 | 0,1310 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 0,3010 | 0,0990            | 0,0981            | 0,5720            | 0,5854            | 0,0009  | -0,0134 |
|        | 0,5080 | 0,2230            | 0,2226            | 0,7720            | 0,7755            | 0,0004  | -0,0035 |
|        | 0,6830 | 0,3260            | 0,3260            | 0,8480            | 0,8480            | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 0,8000 | 0,3930            | 0,3931            | 0,8780            | 0,8794            | -0,0001 | -0,0014 |
|        | 1,0030 | 0,5060            | 0,5059            | 0,9190            | 0,9172            | 0,0001  | 0,0018  |
|        | 1,2020 | 0,6110            | 0,6130            | 0,9430            | 0,9426            | -0,0020 | 0,0004  |
|        | 1,3570 | 0,6970            | 0,6951            | 0,9540            | 0,9579            | 0,0019  | -0,0039 |
|        | 1,5760 | 0,8100            | 0,8101            | 0,9740            | 0,9753            | 0,0000  | -0,0012 |
|        | 1,6850 | 0,8670            | 0,8664            | 0,9830            | 0,9827            | 0,0006  | 0,0003  |
| 283,15 | 0,2880 | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000            | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 0,3940 | 0,0380            | 0,0370            | 0,2600            | 0,2761            | 0,0010  | -0,0161 |
|        | 0,5340 | 0,0870            | 0,0880            | 0,4680            | 0,4762            | -0,0010 | -0,0082 |
|        | 0,6440 | 0,1320            | 0,1292            | 0,5650            | 0,5740            | 0,0028  | -0,0090 |
|        | 0,6980 | 0,1490            | 0,1495            | 0,6070            | 0,6111            | -0,0005 | -0,0041 |
|        | 0,8620 | 0,2130            | 0,2108            | 0,6950            | 0,6963            | 0,0022  | -0,0013 |
|        | 0,9770 | 0,2540            | 0,2531            | 0,7380            | 0,7396            | 0,0009  | -0,0016 |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 1,1550 | 0,3140 | 0,3168 | 0,7930 | 0,7902 | -0,0028 | 0,0028  |
|        | 1,4540 | 0,4160 | 0,4186 | 0,8490 | 0,8486 | -0,0026 | 0,0004  |
|        | 1,6070 | 0,4660 | 0,4684 | 0,8710 | 0,8705 | -0,0024 | 0,0005  |
|        | 1,8210 | 0,5360 | 0,5360 | 0,8950 | 0,8954 | 0,0000  | -0,0004 |
|        | 2,0330 | 0,6060 | 0,6012 | 0,9160 | 0,9153 | 0,0048  | 0,0007  |
| 293,15 | 0,5660 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 0,8230 | 0,0620 | 0,0641 | 0,3070 | 0,3156 | -0,0021 | -0,0086 |
|        | 0,9320 | 0,0970 | 0,0911 | 0,4190 | 0,3989 | 0,0059  | 0,0202  |
|        | 1,1270 | 0,1380 | 0,1387 | 0,5240 | 0,5087 | -0,0007 | 0,0153  |
|        | 1,3970 | 0,2070 | 0,2035 | 0,6070 | 0,6117 | 0,0035  | -0,0047 |
|        | 1,7160 | 0,2790 | 0,2783 | 0,6910 | 0,6932 | 0,0007  | -0,0022 |
|        | 1,9160 | 0,3240 | 0,3242 | 0,7310 | 0,7311 | -0,0002 | -0,0001 |
|        | 2,0480 | 0,3540 | 0,3540 | 0,7550 | 0,7523 | 0,0000  | 0,0027  |

Tableau 1.4: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 – R134a.

**5. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 et R610 :**

| T/K    | P/Mpa  | X1EXP  | X1CAL  | Y1EXP  | Y1CAL  | delta x | delta y |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 263,15 | 0,1832 | 0,0300 | 0,0310 | 0,5736 | 0,5945 | -0,0010 | -0,0209 |
|        | 0,2539 | 0,0497 | 0,0513 | 0,6897 | 0,7060 | -0,0016 | -0,0163 |
|        | 0,3922 | 0,0909 | 0,0917 | 0,8014 | 0,8085 | -0,0008 | -0,0071 |
|        | 0,5372 | 0,1354 | 0,1353 | 0,8544 | 0,8597 | 0,0001  | -0,0053 |
|        | 0,7818 | 0,2136 | 0,2122 | 0,9025 | 0,9035 | 0,0014  | -0,0010 |
|        | 1,0184 | 0,2931 | 0,2912 | 0,9263 | 0,9264 | 0,0019  | -0,0001 |
|        | 1,2744 | 0,3843 | 0,3829 | 0,9424 | 0,9423 | 0,0014  | 0,0001  |
|        | 1,5224 | 0,4790 | 0,4788 | 0,9540 | 0,9533 | 0,0002  | 0,0007  |
|        | 1,7707 | 0,5818 | 0,5829 | 0,9624 | 0,9622 | -0,0011 | 0,0002  |
|        | 2,0083 | 0,6930 | 0,6915 | 0,9703 | 0,9699 | 0,0015  | 0,0004  |
|        | 2,2528 | 0,8155 | 0,8137 | 0,9775 | 0,9782 | 0,0018  | -0,0007 |
|        | 2,3997 | 0,8900 | 0,8900 | 0,9830 | 0,9842 | 0,0000  | -0,0012 |
| 283,00 | 0,4589 | 0,0636 | 0,0633 | 0,6253 | 0,6371 | 0,0003  | -0,0118 |
|        | 0,7988 | 0,1369 | 0,1368 | 0,7844 | 0,7865 | 0,0001  | -0,0021 |
|        | 1,1352 | 0,2108 | 0,2113 | 0,8467 | 0,8472 | -0,0005 | -0,0005 |
|        | 1,5097 | 0,2956 | 0,2967 | 0,8844 | 0,8837 | -0,0011 | 0,0007  |
|        | 1,9418 | 0,3994 | 0,3984 | 0,9108 | 0,9093 | 0,0010  | 0,0015  |
|        | 2,3038 | 0,4868 | 0,4860 | 0,9251 | 0,9243 | 0,0008  | 0,0008  |
|        | 2,6722 | 0,5816 | 0,5765 | 0,9364 | 0,9365 | 0,0051  | -0,0001 |
|        | 2,9899 | 0,6514 | 0,6550 | 0,9459 | 0,9457 | -0,0036 | 0,0002  |
|        | 3,2188 | 0,7107 | 0,7116 | 0,9512 | 0,9521 | -0,0009 | -0,0009 |
|        | 3,4693 | 0,7747 | 0,7731 | 0,9594 | 0,9591 | 0,0016  | 0,0003  |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 3,9901 | 0,8980 | 0,8972 | 0,9755 | 0,9758 | 0,0008  | -0,0003 |
| 303,12 | 0,6544 | 0,0593 | 0,0583 | 0,4800 | 0,4960 | 0,0010  | -0,0160 |
|        | 1,1469 | 0,1457 | 0,1413 | 0,6940 | 0,6993 | 0,0044  | -0,0053 |
|        | 1,9709 | 0,2797 | 0,2786 | 0,8133 | 0,8151 | 0,0011  | -0,0018 |
|        | 2,3779 | 0,3421 | 0,3459 | 0,8419 | 0,8433 | -0,0038 | -0,0014 |
|        | 2,8735 | 0,4306 | 0,4270 | 0,8670 | 0,8673 | 0,0036  | -0,0003 |
|        | 3,3222 | 0,4949 | 0,4995 | 0,8827 | 0,8834 | -0,0046 | -0,0007 |
|        | 3,7792 | 0,5760 | 0,5719 | 0,8966 | 0,8965 | 0,0041  | 0,0001  |
|        | 4,2037 | 0,6361 | 0,6375 | 0,9070 | 0,9069 | -0,0014 | 0,0001  |
|        | 4,6646 | 0,7136 | 0,7064 | 0,9170 | 0,9171 | 0,0072  | -0,0001 |
|        | 5,1182 | 0,7714 | 0,7712 | 0,9267 | 0,9268 | 0,0002  | -0,0001 |
|        | 5,7858 | 0,8574 | 0,8592 | 0,9430 | 0,9423 | -0,0018 | 0,0007  |
|        | 6,3135 | 0,9171 | 0,9196 | 0,9583 | 0,9578 | -0,0025 | 0,0005  |
|        | 6,6165 | 0,9473 | 0,9497 | 0,9695 | 0,9693 | -0,0024 | 0,0002  |
| 308,19 | 0,5021 | 0,0218 | 0,0218 | 0,2418 | 0,2542 | 0,0000  | -0,0124 |
|        | 1,1322 | 0,1214 | 0,1206 | 0,6381 | 0,6438 | 0,0008  | -0,0057 |
|        | 1,9022 | 0,2421 | 0,2412 | 0,7735 | 0,7748 | 0,0009  | -0,0013 |
|        | 2,7170 | 0,3677 | 0,3679 | 0,8339 | 0,8340 | -0,0002 | -0,0001 |
|        | 3,4747 | 0,4837 | 0,4831 | 0,8656 | 0,8652 | 0,0006  | 0,0004  |
|        | 4,2914 | 0,6035 | 0,6020 | 0,8882 | 0,8878 | 0,0016  | 0,0004  |
|        | 5,0668 | 0,7090 | 0,7078 | 0,9047 | 0,9044 | 0,0012  | 0,0003  |
|        | 5,9014 | 0,8130 | 0,8127 | 0,9203 | 0,9204 | 0,0003  | -0,0001 |
|        | 6,6389 | 0,8896 | 0,8950 | 0,9349 | 0,9358 | -0,0054 | -0,0009 |
|        | 6,8628 | 0,9119 | 0,9176 | 0,9395 | 0,9409 | -0,0057 | -0,0014 |
| 323,20 | 0,9625 | 0,0565 | 0,0573 | 0,3719 | 0,3801 | -0,0008 | -0,0082 |
|        | 1,5552 | 0,1374 | 0,1387 | 0,5853 | 0,5904 | -0,0013 | -0,0051 |
|        | 1,9283 | 0,1883 | 0,1890 | 0,6552 | 0,6582 | -0,0007 | -0,0030 |
|        | 2,4081 | 0,2528 | 0,2527 | 0,7150 | 0,7149 | 0,0001  | 0,0001  |
|        | 2,9896 | 0,3308 | 0,3284 | 0,7594 | 0,7593 | 0,0024  | 0,0001  |
|        | 3,4754 | 0,3930 | 0,3903 | 0,7854 | 0,7848 | 0,0027  | 0,0006  |
|        | 4,0108 | 0,4596 | 0,4571 | 0,8065 | 0,8055 | 0,0025  | 0,0010  |
|        | 4,5112 | 0,5227 | 0,5180 | 0,8207 | 0,8200 | 0,0047  | 0,0007  |
|        | 5,0586 | 0,5831 | 0,5829 | 0,8326 | 0,8319 | 0,0002  | 0,0007  |
|        | 5,6090 | 0,6414 | 0,6466 | 0,8391 | 0,8405 | -0,0052 | -0,0014 |
|        | 6,1526 | 0,7023 | 0,7088 | 0,8433 | 0,8454 | -0,0065 | -0,0021 |
|        | 6,7376 | 0,7737 | 0,7797 | 0,8323 | 0,8425 | -0,0060 | -0,0102 |
| 338,20 | 1,3940 | 0,0713 | 0,0714 | 0,3448 | 0,3521 | -0,0001 | -0,0073 |
|        | 1,8513 | 0,1277 | 0,1276 | 0,4809 | 0,4839 | 0,0001  | -0,0030 |
|        | 2,4026 | 0,1943 | 0,1945 | 0,5795 | 0,5787 | -0,0002 | 0,0009  |
|        | 2,9188 | 0,2560 | 0,2555 | 0,6367 | 0,6355 | 0,0005  | 0,0013  |
|        | 3,4913 | 0,3216 | 0,3210 | 0,6805 | 0,6784 | 0,0006  | 0,0021  |
|        | 3,9989 | 0,3770 | 0,3770 | 0,7053 | 0,7053 | 0,0000  | 0,0000  |
|        | 4,4918 | 0,4312 | 0,4296 | 0,7229 | 0,7244 | 0,0016  | -0,0015 |

Tableau1.5: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour  
le système R744 – R610.

**6. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système**

**R744 et R116 :**

| <b>T/K</b> | <b>P/Mpa</b> | <b>X1EXP</b> | <b>X1CAL</b> | <b>Y1EXP</b> | <b>Y1CAL</b> | <b>delta x</b> | <b>delta y</b> |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| 253,29     | 2,0430       |              |              |              |              |                |                |
|            | 2,0810       | 0,0504       | 0,0504       | 0,0809       | 0,0805       | 0,0000         | 0,0004         |
|            | 2,1130       | 0,0769       | 0,0773       | 0,1104       | 0,1110       | -0,0004        | -0,0006        |
|            | 2,1430       | 0,1144       | 0,1172       | 0,1434       | 0,1469       | -0,0028        | -0,0035        |
|            | 2,1590       | 0,1540       | 0,1591       | 0,1720       | 0,1770       | -0,0051        | -0,0050        |
|            | 2,1630       | 0,1872       | 0,1822       | 0,1928       | 0,1917       | 0,0050         | 0,0012         |
|            | 2,1590       | 0,2526       | 0,2552       | 0,2306       | 0,2327       | -0,0026        | -0,0021        |
|            | 2,1550       | 0,2742       | 0,2722       | 0,2424       | 0,2417       | 0,0020         | 0,0007         |
|            | 2,1470       | 0,2978       | 0,2978       | 0,2551       | 0,2551       | 0,0000         | 0,0000         |
|            | 2,1000       | 0,3872       | 0,3885       | 0,3028       | 0,3032       | -0,0013        | -0,0004        |
|            | 2,0000       | 0,5050       | 0,5024       | 0,3719       | 0,3702       | 0,0026         | 0,0017         |
|            | 1,7950       | 0,6585       | 0,6554       | 0,4821       | 0,4819       | 0,0031         | 0,0002         |
|            | 1,5980       | 0,7684       | 0,7661       | 0,5891       | 0,5893       | 0,0023         | -0,0002        |
|            | 1,3940       | 0,8636       | 0,8625       | 0,7137       | 0,7149       | 0,0011         | -0,0012        |
|            | 1,1860       | 0,9477       | 0,9486       | 0,8681       | 0,8719       | -0,0009        | -0,0038        |
| 1,0510     | 1,0000       | 1,0005       | 1,0000       | 0,9995       |              |                |                |
| 273,27     | 3,5760       | 0,0281       | 0,0000       | 0,0385       | 0,0400       | 0,0281         |                |
|            | 3,6320       | 0,0531       | 0,0536       | 0,0685       | 0,0704       | -0,0005        | -0,0019        |
|            | 3,6830       | 0,0909       | 0,0900       | 0,1046       | 0,1073       | 0,0009         | -0,0027        |
|            | 3,7110       | 0,1225       | 0,1235       | 0,1345       | 0,1366       | -0,0010        | -0,0021        |
|            | 3,7210       | 0,1466       | 0,1437       | 0,1521       | 0,1529       | 0,0029         | -0,0008        |
|            | 3,7250       | 0,1993       | 0,2010       | 0,1922       | 0,1958       | -0,0017        | -0,0036        |
|            | 3,7240       | 0,2047       | 0,2075       | 0,1962       | 0,2005       | -0,0028        | -0,0042        |
|            | 3,7050       | 0,2548       | 0,2553       | 0,2335       | 0,2346       | -0,0005        | -0,0011        |
|            | 3,6850       | 0,2833       | 0,2832       | 0,2534       | 0,2544       | 0,0001         | -0,0010        |
|            | 3,4870       | 0,4364       | 0,4311       | 0,3640       | 0,3639       | 0,0053         | 0,0001         |
|            | 3,2870       | 0,5367       | 0,5282       | 0,4425       | 0,4412       | 0,0085         | 0,0013         |
|            | 2,8890       | 0,6905       | 0,6829       | 0,5772       | 0,5765       | 0,0076         | 0,0007         |
|            | 2,4940       | 0,8177       | 0,8139       | 0,7150       | 0,7139       | 0,0038         | 0,0011         |
|            | 2,0930       | 0,9327       | 0,9327       | 0,8771       | 0,8771       | 0,0000         | 0,0000         |
| 1,8430     | 1,0000       | 0,9996       | 1,0000       | 1,0004       | 0,0004       |                |                |
| 283,24     | 4,6770       | 0,0592       | 0,0000       | 0,0685       | 0,0712       |                |                |
|            | 4,7300       | 0,0948       | 0,0968       | 0,1034       | 0,1082       | -0,0020        | -0,0048        |
|            | 4,7610       | 0,1298       | 0,1325       | 0,1351       | 0,1399       | -0,0027        | -0,0048        |

|        |        |        |        |        |        |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 4,7700 | 0,1509 | 0,1522 | 0,1535 | 0,1566 | -0,0013 | -0,0031 |
|        | 4,7720 | 0,1593 | 0,1601 | 0,1609 | 0,1631 | -0,0008 | -0,0022 |
|        | 4,7730 | 0,1863 | 0,1847 | 0,1830 | 0,1833 | 0,0016  | -0,0003 |
|        | 4,7700 | 0,2003 | 0,2000 | 0,1954 | 0,1958 | 0,0003  | -0,0004 |
|        | 4,7640 | 0,2171 | 0,2164 | 0,2089 | 0,2091 | 0,0007  | -0,0002 |
|        | 4,7570 | 0,2294 | 0,2295 | 0,2189 | 0,2198 | -0,0001 | -0,0009 |
|        | 4,7450 | 0,2452 | 0,2465 | 0,2317 | 0,2337 | -0,0013 | -0,0020 |
|        | 4,7360 | 0,2569 | 0,2569 | 0,2421 | 0,2424 | 0,0000  | -0,0003 |
|        | 4,6990 | 0,2900 | 0,2905 | 0,2706 | 0,2705 | -0,0005 | 0,0001  |
|        | 4,5810 | 0,3631 | 0,3614 | 0,3348 | 0,3327 | 0,0017  | 0,0021  |
|        | 4,4940 | 0,4044 | 0,4009 | 0,3723 | 0,3687 | 0,0035  | 0,0036  |
|        | 4,2820 | 0,4860 | 0,4803 | 0,4460 | 0,4421 | 0,0057  | 0,0039  |
|        | 3,8950 | 0,6100 | 0,6030 | 0,5569 | 0,5534 | 0,0070  | 0,0035  |
|        | 3,4760 | 0,7283 | 0,7234 | 0,6657 | 0,6638 | 0,0049  | 0,0019  |
|        | 3,0200 | 0,8469 | 0,8453 | 0,7899 | 0,7894 | 0,0016  | 0,0005  |
|        | 2,4980 | 0,9732 | 0,9743 | 0,9575 | 0,9588 | -0,0011 | -0,0013 |
|        | 2,3820 | 1,0000 | 0,9995 | 1,0000 | 1,0005 |         |         |
| 291,22 | 5,5500 | 0,0212 | 0,0000 | 0,0244 | 0,0256 |         |         |
|        | 5,6210 | 0,0453 | 0,0451 | 0,0510 | 0,0514 | 0,0002  | -0,0004 |
|        | 5,6960 | 0,0811 | 0,0817 | 0,0877 | 0,0869 | -0,0006 | 0,0008  |
|        | 5,7460 | 0,1223 | 0,1239 | 0,1254 | 0,1239 | -0,0016 | 0,0016  |
|        | 5,7590 | 0,1431 | 0,1437 | 0,1442 | 0,1437 | -0,0005 | 0,0005  |
|        | 3,2090 | 0,9308 | 0,9280 | 0,9252 | 0,9280 | 0,0028  | -0,0028 |
|        | 3,1560 | 0,9430 | 0,9398 | 0,9365 | 0,9398 | 0,0032  | -0,0032 |
|        | 3,1280 | 0,9498 | 0,9465 | 0,9431 | 0,9465 | 0,0033  | -0,0033 |
|        | 3,0570 | 0,9654 | 0,9627 | 0,9599 | 0,9627 | 0,0028  | -0,0028 |
|        | 3,0000 | 0,9782 | 0,9765 | 0,9747 | 0,9765 | 0,0017  | -0,0018 |
| 2,9060 | 1,0000 | 0,9999 | 1,0000 | 1,0001 |        |         |         |
| 294,22 | 5,923  | 0,0132 | 0,0000 | 0,0145 | 0,0156 |         |         |
|        | 5,965  | 0,0242 | 0,0240 | 0,0282 | 0,0278 | 0,0002  | 0,0004  |
|        | 6,023  | 0,0438 | 0,0436 | 0,0480 | 0,0482 | 0,0002  | -0,0002 |
|        | 6,07   | 0,0614 | 0,0615 | 0,0650 | 0,0651 | -0,0001 | -0,0001 |
|        | 6,114  | 0,0852 | 0,0867 | 0,0881 | 0,0867 | -0,0015 | 0,0014  |
|        | 6,138  | 0,1005 | 0,1013 | 0,1020 | 0,1013 | -0,0008 | 0,0007  |
|        | 6,155  | 0,1154 | 0,1153 | 0,1152 | 0,1153 | 0,0001  | -0,0001 |
| 296,72 | 6,261  | 0,0090 | 0,0000 | 0,0096 | 0,0092 |         |         |
|        | 6,295  | 0,0177 | 0,0182 | 0,0186 | 0,0186 | -0,0004 | 0,0000  |
|        | 6,334  | 0,0284 | 0,0293 | 0,0301 | 0,0301 | -0,0009 | 0,0000  |
|        | 6,387  | 0,0461 | 0,0475 | 0,0488 | 0,0475 | -0,0014 | 0,0014  |
|        | 6,448  | 0,0705 | 0,0711 | 0,0717 | 0,0711 | -0,0006 | 0,0006  |
|        | 6,448  | 0,0705 | 0,0711 | 0,0717 | 0,0711 | -0,0006 | 0,0006  |

Tableau 1.6: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour

le système R744 – R116.

## II- Valeurs de fractions molaires calculées :

- Le système CO<sub>2</sub>+R152a :

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 308,37 | 0,6106              | 0,8451              |                     |                     |
| 308,37 | 0,6754              | 0,8679              |                     |                     |
| 308,37 | 0,7455              | 0,8925              |                     |                     |
| 308,37 | 0,8131              | 0,9162              | 0,7994              | 0,9179              |
| 308,37 | 0,8758              | 0,9382              | 0,8755              | 0,9387              |
| 308,37 | 0,9145              | 0,9517              | 0,9152              | 0,9507              |
| 308,37 | 0,9357              | 0,9591              | 0,9355              | 0,9594              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=308.37 K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 323,30 | 0,4471              | 0,7740              |                     |                     |
| 323,30 | 0,5067              | 0,7917              |                     |                     |
| 323,30 | 0,5681              | 0,8093              |                     |                     |
| 323,30 | 0,6475              | 0,8303              | 0,6320              | 0,8206              |
| 323,30 | 0,7322              | 0,8485              | 0,7319              | 0,8482              |
| 323,30 | 0,7752              | 0,8539              | 0,7760              | 0,8546              |
| 323,30 | 0,8090              | 0,8525              | 0,8088              | 0,8522              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=323,30 K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 343,20 | 0,3374              | 0,6192              |                     |                     |
| 343,20 | 0,3823              | 0,6341              |                     |                     |
| 343,20 | 0,4536              | 0,6552              | 0,4491              | 0,6467              |
| 343,20 | 0,5012              | 0,6664              | 0,5001              | 0,6640              |
| 343,20 | 0,5641              | 0,6741              | 0,5650              | 0,6794              |
| 343,20 | 0,5946              | 0,6716              | 0,5941              | 0,6710              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=343,20 K

- Le système CO<sub>2</sub>+R32 :

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 305,15 | 0,000               | 0,000               |                     |                     |
| 305,15 | 0,072               | 0,153               |                     |                     |
| 305,15 | 0,284               | 0,477               |                     |                     |
| 305,15 | 0,468               | 0,650               | 0,472               | 0,669               |
| 305,15 | 0,685               | 0,796               | 0,685               | 0,796               |
| 305,15 | 0,854               | 0,896               | 0,853               | 0,896               |
| 305,15 | 0,905               | 0,928               | 0,905               | 0,928               |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=305,15K



| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1(exp)</sub></b> | <b>Y<sub>1(exp)</sub></b> | <b>X<sub>1(cal)</sub></b> | <b>Y<sub>1(cal)</sub></b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 313,30     | 0,000                     | 0,000                     |                           |                           |
| 313,30     | 0,025                     | 0,053                     |                           |                           |
| 313,30     | 0,291                     |                           |                           |                           |
| 313,30     | 0,428                     | 0,588                     |                           |                           |
| 313,30     | 0,602                     | 0,716                     | 0,605                     | 0,717                     |
| 313,30     | 0,749                     | 0,801                     | 0,749                     | 0,801                     |
| 313,30     | 0,766                     | 0,811                     | 0,766                     | 0,810                     |
| 313,30     | 0,788                     | 0,822                     | 0,788                     | 0,822                     |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=313,30K

| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1(exp)</sub></b> | <b>Y<sub>1(exp)</sub></b> | <b>X<sub>1(cal)</sub></b> | <b>Y<sub>1(cal)</sub></b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 323,34     | 0,000                     | 0,000                     |                           |                           |
| 323,34     | 0,025                     | 0,048                     |                           |                           |
| 323,34     | 0,168                     | 0,276                     |                           |                           |
| 323,34     | 0,363                     | 0,485                     | 0,362                     | 0,542                     |
| 323,34     | 0,525                     | 0,612                     | 0,520                     | 0,619                     |
| 323,34     | 0,582                     | 0,644                     | 0,582                     | 0,644                     |
| 323,34     | 0,597                     | 0,650                     | 0,598                     | 0,650                     |
| 323,34     | 0,625                     | 0,656                     | 0,625                     | 0,656                     |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=323,34K

| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1(exp)</sub></b> | <b>Y<sub>1(exp)</sub></b> | <b>X<sub>1(cal)</sub></b> | <b>Y<sub>1(cal)</sub></b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 333,33     | 0,000                     | 0,000                     |                           |                           |
| 333,33     | 0,031                     | 0,052                     |                           |                           |
| 333,33     | 0,202                     |                           |                           |                           |
| 333,33     | 0,369                     | 0,434                     | 0,369                     | 0,434                     |
| 333,33     | 0,419                     | 0,464                     | 0,417                     | 0,462                     |
| 333,33     | 0,433                     | 0,465                     | 0,434                     | 0,466                     |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=333,33K

| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1(exp)</sub></b> | <b>Y<sub>1(exp)</sub></b> | <b>X<sub>1(cal)</sub></b> | <b>Y<sub>1(cal)</sub></b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 343,23     | 0,000                     | 0,000                     |                           |                           |
| 343,23     | 0,069                     | 0,088                     |                           |                           |
| 343,23     | 0,119                     | 0,154                     | 0,122                     | 0,156                     |
| 343,23     | 0,167                     | 0,201                     | 0,167                     | 0,201                     |
| 343,23     | 0,204                     | 0,229                     | 0,203                     | 0,228                     |
| 343,23     | 0,217                     | 0,228                     | 0,218                     | 0,229                     |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=343,23K

- Le système CO<sub>2</sub>+R227ea :

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 305,15 | 0,0000              | 0,0000              |                     |                     |
| 305,15 | 0,1083              | 0,4431              |                     |                     |
| 305,15 | 0,3108              | 0,7310              |                     |                     |
| 305,15 | 0,4899              | 0,8317              |                     |                     |
| 305,15 | 0,6448              | 0,8848              | 0,6497              | 0,8841              |
| 305,15 | 0,7736              | 0,9149              | 0,7657              | 0,9155              |
| 305,15 | 0,8708              | 0,9453              | 0,8718              | 0,9436              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=305,15K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 313,15 | 0,0596              | 0,2760              |                     |                     |
| 313,15 | 0,1213              | 0,4468              |                     |                     |
| 313,15 | 0,2097              | 0,5982              |                     |                     |
| 313,15 | 0,3160              | 0,7046              |                     |                     |
| 313,15 | 0,4152              | 0,7693              |                     |                     |
| 313,15 | 0,5230              | 0,8193              |                     |                     |
| 313,15 | 0,6206              | 0,8551              |                     |                     |
| 313,15 | 0,7070              | 0,8797              |                     |                     |
| 313,15 | 0,7691              | 0,8988              |                     |                     |
| 313,15 | 0,8119              | 0,9098              | 0,8153              | 0,9155              |
| 313,15 | 0,8442              | 0,9186              | 0,8445              | 0,9217              |
| 313,15 | 0,8695              | 0,9254              | 0,8697              | 0,9264              |
| 313,15 | 0,8832              | 0,9285              | 0,8834              | 0,9285              |
| 313,15 | 0,8943              | 0,9298              | 0,8940              | 0,9297              |
| 313,15 | 0,9048              | 0,9303              | 0,9049              | 0,9303              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=313,15K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 333,15 | 0,0000              | 0,0000              |                     |                     |
| 333,15 | 0,0308              | 0,1200              |                     |                     |
| 333,15 | 0,1010              | 0,3176              |                     |                     |
| 333,15 | 0,1896              | 0,4701              |                     |                     |
| 333,15 | 0,2740              | 0,5704              |                     |                     |
| 333,15 | 0,3619              | 0,6428              |                     |                     |
| 333,15 | 0,4417              | 0,6903              |                     |                     |
| 333,15 | 0,5231              | 0,7322              |                     |                     |
| 333,15 | 0,5899              | 0,7533              |                     |                     |
| 333,15 | 0,6360              | 0,7610              |                     |                     |
| 333,15 | 0,6670              | 0,7628              | 0,6666              | 0,7624              |
| 333,15 | 0,6886              | 0,7614              | 0,6895              | 0,7623              |
| 333,15 | 0,7118              | 0,7559              | 0,7115              | 0,7556              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=333,15K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 353,15 | 0,0000              | 0,0000              |                     |                     |
| 353,15 | 0,0339              | 0,0897              |                     |                     |
| 353,15 | 0,0871              | 0,2023              |                     |                     |
| 353,15 | 0,1402              | 0,2929              |                     |                     |
| 353,15 | 0,1914              | 0,3588              |                     |                     |
| 353,15 | 0,2435              | 0,4140              |                     |                     |
| 353,15 | 0,2864              | 0,4497              |                     |                     |
| 353,15 | 0,3357              | 0,4804              |                     |                     |
| 353,15 | 0,3756              | 0,4972              | 0,3782              | 0,5034              |
| 353,15 | 0,3996              | 0,5032              | 0,3999              | 0,5035              |
| 353,15 | 0,4298              | 0,4985              | 0,4287              | 0,4974              |
| 353,15 | 0,4466              | 0,4871              | 0,4470              | 0,4875              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=353,15K

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 367,30 | 0,0000              | 0,0000              |                     |                     |
| 367,30 | 0,0246              | 0,0453              |                     |                     |
| 367,30 | 0,0506              | 0,0860              |                     |                     |
| 367,30 | 0,0763              | 0,1222              |                     |                     |
| 367,30 | 0,1058              | 0,1601              |                     |                     |
| 367,30 | 0,1299              | 0,1833              | 0,1301              | 0,1835              |
| 367,30 | 0,1571              | 0,2053              | 0,1567              | 0,2049              |
| 367,30 | 0,1843              | 0,2146              | 0,1844              | 0,2147              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=367,30K

- **Le système CO<sub>2</sub>+R610:**

| T/K    | X <sub>1(exp)</sub> | Y <sub>1(exp)</sub> | X <sub>1(cal)</sub> | Y <sub>1(cal)</sub> |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 308,19 | 0,0218              | 0,2418              |                     |                     |
| 308,19 | 0,1214              | 0,6381              |                     |                     |
| 308,19 | 0,2421              | 0,7735              |                     |                     |
| 308,19 | 0,3677              | 0,8339              |                     |                     |
| 308,19 | 0,4837              | 0,8656              |                     |                     |
| 308,19 | 0,6035              | 0,8882              |                     |                     |
| 308,19 | 0,7090              | 0,9047              |                     |                     |
| 308,19 | 0,8130              | 0,9203              | 0,8137              | 0,9205              |
| 308,19 | 0,8896              | 0,9349              | 0,8886              | 0,9354              |
| 308,19 | 0,9119              | 0,9395              | 0,9125              | 0,9387              |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=308,19K

| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1</sub>(exp)</b> | <b>Y<sub>1</sub>(exp)</b> | <b>X<sub>1</sub>(cal)</b> | <b>Y<sub>1</sub>(cal)</b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 323,20     | 0,0565                    | 0,3719                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,1374                    | 0,5853                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,1883                    | 0,6552                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,2528                    | 0,7150                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,3308                    | 0,7594                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,3930                    | 0,7854                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,4596                    | 0,8065                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,5227                    | 0,8207                    |                           |                           |
| 323,20     | 0,5831                    | 0,8326                    | 0,5858                    | 0,8357                    |
| 323,20     | 0,6414                    | 0,8391                    | 0,6423                    | 0,8400                    |
| 323,20     | 0,7023                    | 0,8433                    | 0,7006                    | 0,8416                    |
| 323,20     | 0,7737                    | 0,8323                    | 0,7741                    | 0,8327                    |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=323,20K

| <b>T/K</b> | <b>X<sub>1</sub>(exp)</b> | <b>Y<sub>1</sub>(exp)</b> | <b>X<sub>1</sub>(cal)</b> | <b>Y<sub>1</sub>(cal)</b> |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 338,20     | 0,0713                    | 0,3448                    |                           |                           |
| 338,20     | 0,1277                    | 0,4809                    |                           |                           |
| 338,20     | 0,1943                    | 0,5795                    |                           |                           |
| 338,20     | 0,2560                    | 0,6367                    |                           |                           |
| 338,20     | 0,3216                    | 0,6805                    | 0,3223                    | 0,6809                    |
| 338,20     | 0,3770                    | 0,7053                    | 0,3756                    | 0,7045                    |
| 338,20     | 0,4312                    | 0,7229                    | 0,4315                    | 0,7231                    |

Tableau2.1: Valeurs de fractions molaires calculées à T=338,20K