

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par : **Mr DJATOUTI Madjid**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyse

***Prévision des propriétés thermodynamiques
(h^E , ELS) des systèmes binaires par la méthode
UNIFAC-Dortmund et le modèle DISQUAC***

Soutenu le : 19/09/2013

Devant le jury composé de :

Mr Berkani	Madjid	Président
Mme Hidouche	Malika	Examineur
Mr SIFAOU	Hocine	Encadreur

2012-2013

Remerciements

Sans se vanter d'avoir remercié notre Dieu unique qui a permis aux piètres personnes que nous sommes d'accomplir ce modeste travail, je le remercie par l'expression de mes sentiments les plus profonds et les plus intenses.

Je remercie très vivement mon encadreur Mr SIFAOUI Hocine, pour sa patience, ces encouragements et pour son amour du Travail bien fait.

Que tous les membres du jury puissent trouver ici l'expression de ma gratitude et ma reconnaissance, pour avoir accepté de faire partie du jury.

C'est avec un plaisir particulier que je remercie Mr BELKASSEM Fares et « The UNIFAC Consortium (DDB) » pour leurs aides.

Je remercie très chaleureusement toutes les personnes (des H303, H304 et H 013) ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

à mes très chers Parents
à mes frères et sœurs
à mon petit oiseau
à mes amis.

SYMBOLES

A	Surface molaire
A_i	Paramètre de lissage
A_i	Surface total des molécules du constituant i
A_{ss}	Aire des surfaces du contact de type ss
A_{st}	Aire des surfaces du contact de type st
A_s	Aire total des surfaces du type s
A	Aire total de toutes les molécules
a_{mn}	Paramètres d'interactions entre le groupement m et le groupement n
F	Energie libre
F_i	Energie libre partielle
F^E	Energie libre molaire d'excès
F_i^E	Energie libre molaire partielle d'excès
g	Facteur combinatoire
g_i	Enthalpie libre molaire partielle
g^E	Enthalpie libre molaire d'excès
g_i^E	Enthalpie libre molaire partielle d'excès
$g^E(\text{comb})$	Enthalpie libre molaire d'excès combinatoire
$g^E(\text{disp})$	Enthalpie libre molaire d'excès dispersive
$g^E(\text{quac})$	Enthalpie libre molaire d'excès quasichimique
g_{st}	Enthalpie libre molaire d'interéchange du contact st
h	Facteur correctif
h_i	Enthalpie molaire partielle
h^E	Enthalpie molaire d'excès
$h^E(\text{disp})$	Enthalpie molaire d'excès dispersive
$h^E(\text{quac})$	Enthalpie molaire d'excès quasichimique
h_{st}	Enthalpie molaire d'interéchange du contact st
$h^E(\text{exp})$	Enthalpie molaire d'excès expérimentale
$h^E(\text{cal})$	Enthalpie molaire d'excès calculée
ΔH_f	Enthalpie molaire de formation
K	Constante d'étalonnage du calorimètre
N_A	Le nombre d'Avogadro
n_t	Le nombre de moles total
n_i	Le nombre de moles du constituant i
Q	Surface absolue
Q_k	Surface du groupement k
q_i	Surface relative de la molécule i
q_{si}	Fraction de surface de type s sur la molécule i
R	Constante des gaz parfaits
R_k	Volume du groupement k
r_i	Volume relatif de la molécule i
S	Entropie configurationnelle molaire

S_i	Entropie configurationnelle partielle molaire
T	Température
T_f	Température de fusion
t	Temps
U	Energie configurationnelle molaire
U_{st}	Energie molaire d'interéchange
X_s, X_{st}	Solution du système de Barker
x_i	Fraction molaire du constituant i
Z	Nombre de coordinations
α_{ai}	Fraction de surface de type s dans la molécule i
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i
γ_i^c	Coefficient d'activité de la partie combinatoire constituant i
γ_i^R	Coefficient d'activité de la partie résiduelle constituant i
Γ_k	Coefficient d'activité du groupement k
ε_{st}	Energie molaire d'interéchange
η_{st}	Facteur de Boltzmann
Ω	Fonction de la partie molaire
ξ_i	Fraction de surface du constituant i
ϕ_i	Fraction de volumique du constituant i
θ_m	Fraction de surface du groupement m dans la solution
χ_m	Fraction molaire du groupement m dans la solution
σ	Déviatiion standard

ABREVIATIONS

comb	Combinatoire
Int	Interaction
disp	Dispersive
quac	Quasichimique
exp	Expérimentale
cal	Calculé
DISQUAC	Dispersive-Quasichimique

Liste des figures

N° Figures	Signification	Page
Figure 1	Réseau associé au mélange pour la théorie de Flory et Huggins.	3
Figure 2	Composition locale dans un mélange.	7
Figure 3	schéma de la composition local pour chaque constituant pur.	7
Figure 4	Concept de composition local (après mélange).	8
Figure 5	Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système n-Octane (1) + Pipéridine (2).	66
Figure 6	Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal et pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du système n-Octane (1) + Pipéridine (2).	69
Figure 7	Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système Pipéridine (1) + Benzène (2).	72
Figure 8	Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du système Pipéridine (1) + Benzène (2).	75
Figure 9	Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système n-octane (1) + Benzène (2).	78
Figure 10	Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du système n-octane (1) + Benzène (2).	81
Figure 11	Interface d'introduction des paramètres géométrique, nombres de chaque type de groupement, températures et enthalpies molaires de fusion, ainsi que la Température de travail.	Annexe (1) P.3
Figure 12	Interface d'introduction des paramètres interactionnels.	Annexe (1) P.3
Figure 13	Interface d'introduction des volumes et surfaces relative, des paramètres d'inter échange, températures et enthalpies molaires de fusions, ainsi que la Température de travail.	Annexe (1) P.11
Figure 14	Matrice actuel des paramètres UNIFAC (Dortmund).	Annexe (2) P.1

Liste des tableaux

N° Figures	Signification	Page
Tableau 1	Groupe et sous-groupe des molécules étudiées.	38
Tableau 2	Valeurs des paramètres géométriques.	38
Tableau 3	Valeurs des paramètres d'interaction entre chaque paire de groupe.	38
Tableau 4	Volume et Surface, relative pour Chaque type de groupement.	52
Tableau 5	Valeurs des volumes (\mathbf{r}_i), surfaces (\mathbf{q}_i) et fraction de surface (\mathbf{a}_{si}) des molécules intervenant dans les mélanges étudiés.	52
Tableau 6	Valeurs des paramètres d'interéchange (\mathbf{g} , \mathbf{h}_{st}) entres chaque paires de groupement, intervenant dans les mélanges étudié.	54
Tableau 7	Dans ce tableau nous avons, les variations de l'enthalpie standard de formation ($\Delta\mathbf{H}_f$) ainsi que les températures de fusion (\mathbf{T}_f), des Trois constituants utilisés dans ce travail.	63
Tableau 8	Valeurs expérimentales de h^E , prises dans la littérature.	54
Tableau 9	Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	65
Tableau 10	Valeurs de h^E calculées par le modèle DISQUAC.	65
Tableau 11	Valeurs expérimentales des (T_f), prises dans la littérature.	67
Tableau 12	($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées dans le cas idéal.	67
Tableau 13	($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	68
Tableau 14	($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par le modèle DSQUAC.	68
Tableau 15	Valeurs expérimentales de h^E , prises dans la littérature.	70
Tableau 16	Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	71
Tableau 17	Valeurs de h^E calculées par le modèle DISQUAC.	71
Tableau 18	Valeurs expérimentales des (T_f), prises dans la littérature.	73

Liste des tableaux

Tableau 19	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées dans le cas idéal.	73
Tableau 20	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	74
Tableau 21	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées par le model DSQUAC.	74
Tableau 22	Valeurs expérimental de h^E prise dans la littérature.	76
Tableau 23	Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	77
Tableau 24	Valeurs de h^E calculées par le modèle DSQUAC.	77
Tableau 25	Valeurs expérimentales des (T_f) , prises dans la littérature.	79
Tableau 26	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées dans le cas idéal.	79
Tableau 27	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.	80
Tableau 28	$(T_{f,1})$ et $(T_{f,2})$ calculées par le modèle DSQUAC.	80

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I Introduction aux modèles Thermodynamiques

I.1. Introduction.....	3
I.2. Théorie de Flory–Huggins — Terme combinatoire.....	3
I.3. Concept de composition locale.....	6
I.3.1. Avant mélange.....	7
I.3.2. Après mélange.....	7
I.3.3. En faisant le bilan énergétique.....	8
I.4. Méthode UNIQUAC.....	10

Chapitre II Les méthodes UNIFAC et UNIFAC Dortmund

II.1. Introduction.....	13
II.2. Modèle UNIFAC.....	13
II.2.1. La contribution combinatoire (L'expression de STAVERNMANN)	14
II.2.2. La contribution résiduel.....	15
II.3. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)	17
II.3.1. Terme combinatoire.....	17
II.3.2. Terme résiduel.....	18

Chapitre III Modèle du réseau rigide en version contribution de groupe (Le Model DISQUAC)

III .1. Introduction.....	20
III .2. Modèle du réseau rigide dans l'approximation quasi-chimique.....	21
III .2.1. Energie configurationnelle.....	23
III .2.2. Fonction de partition.....	23
III .2.3. Energie libre d'excès.....	28
III .2.4. Énergie d'excès.....	30
III .2.5. Application aux mélanges réels.....	31
III .3. Model du réseau rigide dans l'approximation dispersive.....	33
III .4. Modèle du réseau rigide dans la contribution Dispersive et Quasi-Chimique.....	35

Sommaire

Chapitre IV Application de la méthode UNIFAC Modifié (Dortmund)

IV .1. Introduction.....	37
IV .2. Les Paramètres géométriques.....	37
IV .3. Paramètres d'interaction.....	38
IV .4. Détermination de l'expression de h^E	39
IV .5. Equilibre liquide solide.....	39
IV .6. Equations de calculs pour les différents systèmes.....	40
IV .6.1. Système n-Octane (01) + Pipéridine (02)	40
IV .6.2. Système Pipéridine (01) + Benzène (02)	44
IV .6.3. Système Benzène (1) + n-octane (2)	47

Chapitre V Application du modèle DISQUAC

V.1. Introduction.....	51
V.2. Paramètres géométriques.....	51
V.3. Paramètres thermodynamiques.....	53
V.4. Détermination de l'expression de h^E	55
V.5. Equilibre liquide solide.....	55
V.6. Equations de calculs pour les différents systèmes.....	56
V.6.1. Système n-Octane (01) + Pipéridine (02)	56
V.6.1.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif.....	56
V.6.1.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	56
V.6.1.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE.....	56
V.6.1.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	57
V.6.2. Système Pipéridine (01) + Benzène (02)	58
V.6.2.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif.....	58
V.6.2.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	58
V.6.2.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE.....	58
V.6.2.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	59

Sommaire

V.6.3. Système Benzène (1) + n-octane (2)	60
V.6.3.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif.....	60
V.6.3.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	60
V.6.3.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE.....	60
V.6.3.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE.....	60

Chapitre VI Résultats de l'application de la méthode UNIFAC Modifié (Dortmund) et du modèle DISQUAC

IV.1. Introduction.....	63
IV.2. Système n-Octane (01) + Pipéridine (02)	64
IV.2.1. Les enthalpies molaires d'excès (h^E).....	64
IV.2.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)	67
IV.3. Système Benzène (01) + Pipéridine (02)	70
IV.3.1. Les enthalpies molaires d'excès (h^E)	70
IV.3.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)	73
IV.4. Système Benzène (01) + n-octane (02)	76
IV.4.1. Les enthalpies molaires d'excès (h^E)	76
IV.4.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)	79
Conclusion.....	83

Annexe (1)

Annexe (2)

Introduction

Introduction générale

L'utilisation massive des mélanges de composés organiques et tout particulièrement des mélanges binaires dans de nombreux procédés industriels : industrie des polymères, industries pétrolière et pharmaceutiques a suscité un nombre considérable d'études.

L'étude des interactions moléculaires dans les mélanges de composés organiques est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés thermodynamiques, ces interactions moléculaires dépendent de facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules et des facteurs énergétiques liés aux forces de dispersion, forces électrostatiques (impliquant dipôles, dipôles induits...). Ces interactions se traduisent par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions.

Il est possible d'évaluer la contribution de ces forces expérimentalement mais cela exige un temps lent, la disponibilité de produit et d'appareillage, un énorme budget et expose l'expérimentateur à des risques sanitaires.

D'où l'intérêt de la modélisation, qui par un modèle tel que les méthodes de contribution de groupes (UNQUAC, UNIFAC, UNIFAC Dortmund) et le modèle DISQUAC, permet d'atteindre ou de représenter les propriétés thermodynamique des mélanges binaires.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'appliquer la méthode UNIFAC Dortmund et le modèle de contributions de groupe dans sa nouvelle version quasi-chimique pour la prévision des enthalpies molaires d'excès et les températures de fusion de mélange des systèmes suivants :

pipéridine → n – octane , pipéridine → benzène , benzène → n – octane

L'étude des enthalpies molaires d'excès et des températures de fusion de mélange présente un grand intérêt.

- Un intérêt pratique réside dans l'importance de ces grandeurs dans l'élaboration des procédés de préparation, séparation et purification des substances, ainsi que l'amélioration des rendements des opérations d'extraction, de distillation et de cristallisation.
- Un intérêt théorique qui ressort, quand les propriétés thermodynamiques sont interprétées à l'aide de modèles statistiques reliant les propriétés à la structure des constituants et aux interactions moléculaires.

Chapitre I

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous passerons en revue l'introduction des termes combinatoire et résiduel, découlant respectivement de la **Théorie de Flory–Huggins** et du **Concept de composition locale**, ainsi que la méthode semi-empirique UNIQUAC.

I.2. Théorie de Flory–Huggins — Terme combinatoire

On attribue souvent les écarts à l'idéalité aux énergies d'interaction moléculaires. Toutes fois, on observe aussi, en plus des effets liés à ces interactions, des déviations à l'idéalité importante dans des mélanges de composés chimique de volume molaire très différent, même si ces composés sont de natures similaires.

Flory et al. [1] et Huggins et al. [2] en 1942, en étudiant des solutions de polymères, Conclu que ces écarts sont d'origine entropique liés à la possibilité de répartition des molécules dans un réseau spatial et leurs attribuent un terme dit « Combinatoire ».

Flory et Huggins considère un mélange binaire constitué de N_1 composés de faible poids moléculaire (N_1 molécules de monomère) et de N_2 composés de haut poids moléculaire (N_2 molécules de polymère). Le polymère est assimilé à une chaîne contenant p monomères, chaque monomère occupant un site du réseau (Figure 1). Une molécule du premier composé occupe ainsi un seul site. Alors le mélange occupera un réseau de $N_1 + pN_2$ sites.

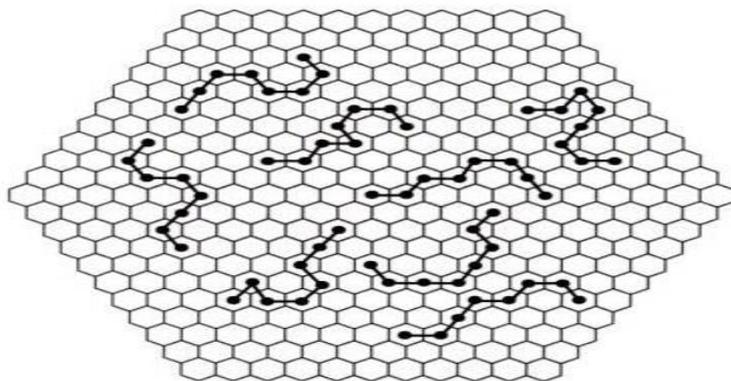


Figure 1 : Réseau associé au mélange pour la théorie de Flory et Huggins [3].

Evaluant les divers arrangements possibles. Pour placer le premier maillon on a $N_1 + pN_2$ possibilité, le deuxième peut occuper l'un des Z sites voisins, que l'on n'appellera nombre de coordination du réseau. Le troisième occupera l'un des $Z-1$ (l'un des sites étant occupé par le second maillon), et ainsi de suite pour les maillons suivant, jusqu' au dernier site de la 1^{er} molécule de polymère. Donc pour la 1^{ère} molécule de polymère il y a :

$$p_1 = (N_1 + pN_2) Z (Z-1)^{p-2} \quad (1)$$

Configurations possibles.

Pour la $k^{\text{ème}}$ molécule de polymère il ne reste que $(N_1 + pN_2) - (k-1)p$ Sites possibles, et on admettant que le nombre de configurations possible est proportionnelle au nombre de sites restants alors

$$p_k = \left(\frac{(N_1 + pN_2) - (k-1)p}{N_1 + pN_2} \right)^p p_1 \quad (3)$$

$$p_k = \frac{[(N_1 + pN_2) - (k-1)p]^p}{(N_1 + pN_2)^{p-1}} Z(Z-1)^{p-2} \quad (4)$$

Configurations possibles.

Ainsi pour les N_2 molécules de polymères, étant indiscernable, et puisque les molécules du composé de faible poids moléculaire, qui n'occupent qu'un seul site du réseau, sont placés dans les sites restants uniquement car elles sont elles-mêmes indiscernables. Le nombre total de configurations $Q_{1,2}$ pour les N_2 molécules de polymères dans le mélange considéré est :

$$Q_{1,2} = \frac{1}{N_2!} \prod_{k=1}^{N_2} p_k \quad (5)$$

Les configurations évaluées pour les corps purs :

$Q_{1,1} = 1$, la même relation que $Q_{1,2}$ donne $Q_{2,2}$ avec $N_1=0$.

La thermodynamique statistique permet de calculer la variation d'entropie de mélange S^m , à partir de ces nombres de configuration sen utilisant la relation de Boltzmann :

$$\Omega = \frac{Q_{1,2}}{Q_{1,1} Q_{2,2}}$$

$$S^m = -k_B \ln \Omega = -k_B (\ln Q_{1,2} - \ln Q_{1,1} - \ln Q_{2,2}) \quad (6)$$

k_B : Constante de Boltzmann. [3].

En appliquant l'approximation de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) et en remplaçant $Q_{1,2}$, $Q_{1,1}$, $Q_{2,2}$ par leur valeur on obtient :

$$\frac{S^m}{k_B} = - \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + pN_2} + N_2 \ln \frac{pN_2}{N_1 + pN_2} \right) \frac{1}{\mathcal{N}} \quad (7)$$

Le rapport des volumes moléculaires v_i^* est égal à $p = \frac{v_2^*}{v_1^*}$, puisque les volumes des sites sont égaux, il est alors possible de faire apparaître les fractions volumiques φ_i :

$$\varphi_1 = \frac{v_1^* N_1}{v_1^* N_1 + v_2^* N_2} = \frac{N_1}{N_1 + pN_2}$$

et (8)

$$\varphi_2 = \frac{v_2^* N_2}{v_1^* N_1 + v_2^* N_2} = \frac{p N_2}{N_1 + pN_2}$$

L'entropie de mélange d'une mole s'obtient par :

$$\frac{S^m}{R} = -(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) \quad (9)$$

Avec $R = \mathcal{N}k$, $x_1 = \frac{N_1}{N}$ et $x_2 = \frac{N_2}{N}$

L'entropie de mélange de la solution idéal s'écrit :

$$\frac{S^{id}}{R} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \quad (10)$$

D'où l'entropie d'excès :

$$\frac{S^E}{R} = - \left(x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right) = - \left(x_1 \ln \frac{v_1^*}{v} + x_2 \ln \frac{v_2^*}{v} \right) \quad (11)$$

Avec : $v = x_1 v_1^* + x_2 v_2^*$

L'entropie molaire d'excès généralisée à un mélange à n constituants s'écrit :

$$S^E = -R \sum_i^n x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (12)$$

Cette théorie permet donc de calculer la composante, dite combinatoire, de l'enthalpie libre molaire d'excès:

$$g_{comb}^E = -TS^E = RT \sum_i^n x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (13)$$

En 1950, Staverman et al. [5] et Guggenheim et al. [6] proposent de tenir compte de la forme des molécules en caractérisant celles-ci à la fois par leurs volume et par leur surface externe, q_i est un paramètre qui caractérise la surface accessible de la molécule de constituant i , et θ_i , la fraction de surface qui lui correspond :

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad (14)$$

Et donc leur modèle conduit à la relation :

$$g_{comb}^E = -RT \left[\overbrace{\sum_i^n x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i}}^{Flory} + \frac{z}{2} \overbrace{\sum_i^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i}}^{S \& G} \right] \quad (15)$$

Ce modèle est à la base des méthodes UNIQUAC et UNIFAC détaillées ci-après. Le terme entropique ou combinatoire que nous venons de présenter ne constitue qu'une des composantes de la non idéalité. Pour rendre le modèle plus réaliste, Wilson et al. [7] En 1964 ont pris en compte la part d'écarts dus aux interactions intermoléculaires, en introduisant la notion de composition locale.

I.3. Concept de composition locale

Cette notion a été introduite par Wilson et al. [7] En 1964, à l'échelle microscopique, les molécules s'arrangent en cellules, ce concept intervient particulièrement lorsqu'on mélange des constituants de natures différentes ; c'est-à-dire lorsque les interactions entre les molécules du mélange sont différentes. Il paraît évident de supposer que l'arrangement microscopique de ces dernières ne présente plus un caractère aléatoire. La fraction molaire macroscopique ne rend alors plus compte de l'état microscopique du mélange. Wilson et al. [7] annonce qu'à l'échelle microscopique, les molécules s'arrangent en cellules. Le cas d'un mélange binaire équimolaire d'un composé i et d'un composé j est considéré à titre d'exemple pour illustrer ce modèle.

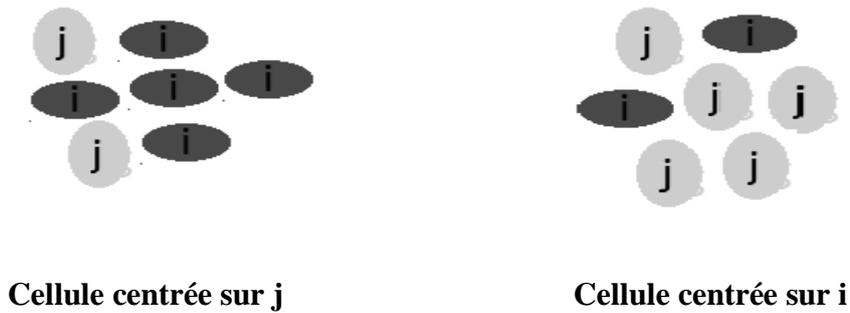


Figure 2 : Composition locale dans un mélange [4].

Considérons donc un mélange binaire en examinant le système formé par les constituants avant et après mélange (fig.3 et 4).

I.3.1. Avant mélange

Les molécules de i sont entourées de z_1 molécules semblables et une énergie d'interaction ε_{ii} de types i - i s'établit par paire, de la même manière les molécules de j sont entourées de z_2 molécules semblable et une énergie d'interaction ε_{jj} de type j - j s'établit.



Figure 3 : schéma de la composition local pour chaque constituant pur [3].

I.3.2. Après mélange

Les molécules de i sont entourées de z_1 molecules et la composition locale dépend de la composition globale mais ne lui est pas forcément identique et donc des molécules semblable (polaire par exemple) peuvent se regrouper (sous l'effet des forces d'orientation) et ainsi exclure les autre (apolaire, pour l'exemple) de leur voisinage.

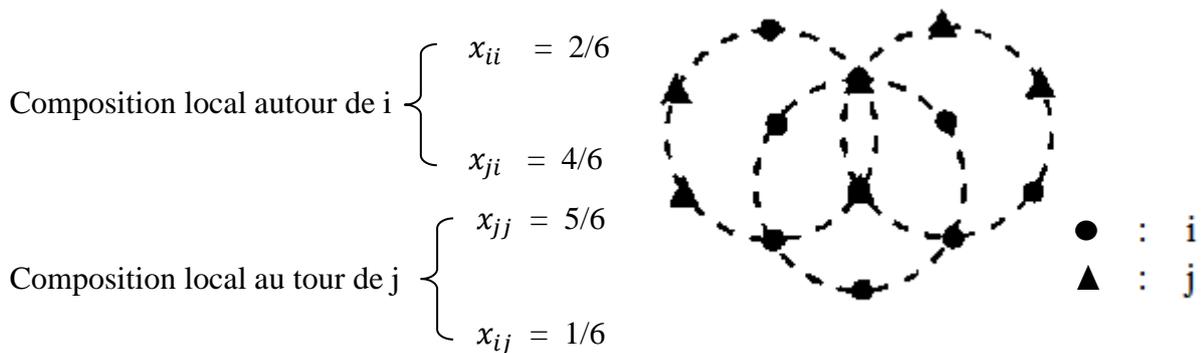


Figure 4: Concept de composition local (après mélange) [3].

Désignant par x_{ji} et x_{ii} les fractions molaire des constituants i et j respectivement, au tour d'une molécule de composé i, la description de la composition locale au tour d'une molécule du composé j sera semblable et fera introduire les grandeurs z'_2 , x_{ij} et x_{jj} , Trois types d'interaction vont ainsi agir selon la nature des centre d'interaction (molécules) ϵ_{ii} , ϵ_{jj} et $\epsilon_{ij}=\epsilon_{ji}$ lorsque les deux centres sont identiques, sinon ces valeurs correspondrait à des moyennes et ne doivent être considérées que comme des paramètres d'un modèle.

I.3.3. En faisant le bilan énergétique

Pour extraire une molécule de i pure, il faut rompre z_1 liaisons i-i donc fournir une énergie $z_1\epsilon_{ii}$, et l'introduction de i ou de j dans le mélange se traduira respectivement par une interaction $z'_1(x_{ii}\epsilon_{ii} + x_{ji}\epsilon_{ji})$ qui correspond à une variation $z_1\epsilon_{ii} - z'_1(x_{ii}\epsilon_{ii} + x_{ji}\epsilon_{ji})$ pour i et $z'_2(x_{ij}\epsilon_{ij} + x_{jj}\epsilon_{jj})$ correspondant à une variation égal à $z_2\epsilon_{jj} - z'_2(x_{ij}\epsilon_{ij} + x_{jj}\epsilon_{jj})$ pour j.

La variation de l'énergie interne s'écriras alors :

$$\Delta u = 1/2 \left\{ \left[n_1 \left[\underbrace{z_1\epsilon_{ii}}_{E_i} - \underbrace{z'_1(x_{ii}\epsilon_{ii} + x_{ji}\epsilon_{ji})}_{E_i^m} \right] \right] + n_2 \left[\underbrace{z_2\epsilon_{jj}}_{E_j} - \underbrace{z'_2(x_{ij}\epsilon_{ij} + x_{jj}\epsilon_{jj})}_{E_j^m} \right] \right\} \quad (16)$$

Le terme $1/2$ est introduit puisque chaque interaction est comptée deux fois [3,4].

Avec :

E_i : Energie pour extraire une molécule du composé i pur

E_j : Energie pour extraire une molécule du composé j pur

E_i^m : Energie pour introduire une molécule du composé i dans le mélange

E_j^m : Energie pour introduire une molécule du composé j dans le mélange

L'expression de Δu contient trop de grandeurs ($z'_1, z'_2, \varepsilon_{ij}$) inaccessible par l'expérience. Pour être d'une utilité réelle on doit introduire des approximations et des évaluations des compositions locales. On passera en suite du bilan énergétique à l'enthalpie libre d'excès. Chacune de ces étapes déterminera un modèle empirique dont la valeur sera jugée par son sens physique et son pouvoir de prédiction.

En premier lieu on admettra que :

- Les degrés de coordination ne sont pas modifiés par l'opération de mélange

$$z'_1 = z_1 \quad \text{et} \quad z'_2 = z_2$$

- La somme des compositions locales autour d'une molécule donnée est égale à 1

$$x_{ii} + x_{ji} = 1 \quad \text{et} \quad x_{ij} + x_{jj} = 1$$

L'expression de l'énergie interne d'excès sera donc :

$$u^E = 1/2\mathcal{N} \left\{ \left(z_1 x_1 x_{ji} (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) + z_2 x_2 x_{ij} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj}) \right) \right\} \quad (17)$$

Où uniquement les interactions ($\varepsilon_{ji} \leftrightarrow \varepsilon_{ii}$) et ($\varepsilon_{ij} \leftrightarrow \varepsilon_{jj}$) sont considérer [3,4].

Le concept de composition locale est à la base de nombreux modèles de prévision, tels que le modèle de Wilson, l'équation NRTL (Non Random Two Liquids), ou encore la méthode UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical).

I.4. Méthode UNIQUAC

UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical), est un modèle de coefficient d'activité utilisé dans la description des équilibres entre phases. Ce modèle a été proposé par PRAUSNITZ et ABRAMS (1975) [8], et repris en (1978) par Maurer et Prausnitz [9]. Ce modèle est basé sur le principe des compositions locales [8, 9] ; il relie les propriétés des équations de Wilson et NRTL.

Les interactions entre chaque constituant dépendent de deux paramètres : le paramètre de rayon r_i et le paramètre de surface q_i des molécules. C'est à dire que le bilan énergétique de l'équation (17) est exprimé en tenant compte de la surface externe des molécules. La molécule de constituant i est décomposée en r_i segments et sa surface externe est caractérisée par un paramètre q_i . A l'état pur, la molécule de constituant i est en contact avec z segments de molécules voisines ; pour extraire une molécule de son environnement il faut fournir une énergie exprimée selon le produit $z q_i \varepsilon_{ii}$. Pour introduire cette même molécule i dans le mélange, le transfert d'énergie correspondant s'exprime par :

$$z q_i \sum_j \theta_{ji} \varepsilon_{ji} \quad (18)$$

Où, θ_{ji} représente l'environnement local. Et pouvant être relié à la composition locale x_{ji} , on obtiendra la relation exprimant l'énergie interne (analogue à l'expression (17)) :

$$u^E = \frac{1}{2} \mathcal{N} z \sum_{i=1}^n x_i q_i \sum_{j=1}^n \theta_{ji} (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) \quad (19)$$

A partir de l'expression des fractions « surfaciques » globales (équation (14)) et en posant :

$$\Delta u_{ji} = \frac{1}{2} \mathcal{N}_A z (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}) \quad (20)$$

L'environnement local en j autour de i s'exprime par :

$$\theta_{ji} = \frac{\theta_j \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^n \theta_k \exp\left(-\frac{\Delta u_{ki}}{RT}\right)} = \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{ki}} \quad (21)$$

Avec :

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \text{ et } a_{ji} = \frac{\Delta u_{ji}}{RT} \quad (22)$$

Aboutissant à ré-exprimer l'énergie interne d'excès :

$$u^E = \sum_{i=1}^n x_i q_i \sum_j^n \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{ki}} \Delta u_{ji} \quad (23)$$

Il est ainsi possible de d'écrire l'énergie libre molaire d'excès a^E . En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{a^E}{RT}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = \frac{u^E}{R} \quad \text{Soit} \quad \frac{a^E}{RT} = \int_{\frac{1}{T_0}}^{\frac{1}{T}} \frac{u^E}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) + cte \quad (24)$$

En faisant tendre la limite d'intégration T_0 vers l'infini (haute température), le terme d'interaction, représenté par l'intégrale peut être considéré nul.

La constante d'intégration est obtenue à partir de l'expression de l'entropie combinatoire de Staverman et Guggenheim Staverman et Guggenheim (relation (15)) [5,6]. Pour une température donnée, le volume d'excès est considéré comme faible, l'énergie libre d'excès est donc équivalente à l'enthalpie libre d'excès associée aux interactions $g_{residuel}^E$:

$$g_{resid}^E = -\sum_{i=1}^n x_i q_i \left[\ln \sum_j^n \theta_j \tau_{ji} \right] \quad (25)$$

Dans le modèle UNIQUAC, l'enthalpie libre molaire globale g^E , s'exprime suivant :
 $g = g_{comb}^E + g_{resid}^E$ (entropie et interactions). Selon ce concept, pour un constituant i présent dans la solution le coefficient d'activité γ_i comprend donc deux parties :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (27)$$

Ce model fait intervenir deux sortes de paramètre liés à chaque constituant, le premier représente r_i et q_i calculés à partir des volumes et surfaces des molécules [10, 11], le second a_{ji} ou τ_{ji} qui sont des paramètres d'interaction binaires évalués par corrélation de données expérimentales. Ce modèle nécessite que tous les paramètres d'interactions, huit paramètres sont nécessaires dans le cas d'un mélange binaire, pour le système étudié soient disponibles. Dans le cas contraire, il est possible d'utiliser une méthode dite de « contribution de groupes » tel que l'UNIFAC.

Chapitre II

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons en détail les modèles UNIFAC (UNIversal quasi-chemical Functional group Activity Coefficients) et UNIFAC modifié (Dortmund).

Le concept de contributions de groupes repose sur l'idée que les propriétés d'une molécule se déduisent de façon additive de celles des groupes fonctionnels qui la composent. En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puis qu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules. Ceci permet une simplification dans le nombre d'interactions considérées. En effet, le nombre de groupements fonctionnels est bien inférieur au nombre de composés qu'ils peuvent constituer.

II.2. Modèle UNIFAC

La méthode nécessite une réduction convenable de données de coefficients d'activité obtenus expérimentalement pour obtenir des paramètres caractérisant les interactions entre les paires de groupes structuraux dans les systèmes non électrolytes, et l'utilisation de ces paramètres pour prédire les coefficients d'activité pour d'autres systèmes qui n'ont pas été étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels. Le modèle UNIFAC a été proposé par Fredenslund et al. [12] en 1975. Plusieurs modifications de ce modèle ont été développées par plusieurs auteurs. Parmi c'elle ci le modèle UNIFAC modifié de Dortmund [13] utilisé dans ce travail.

Cette méthode découle directement du modèle UNIQUAC, et utilise le même formalisme. L'enthalpie libre d'excès est décomposée en un terme combinatoire et un terme résiduel. Elle permet d'exprimer le coefficient d'activité du constituant i par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (27)$$

$\ln \gamma_i^C$: Terme représentant la contribution combinatoire aussi appelé terme entropique du essentiellement aux déférences entres taille et formes des molécules.

$\ln \gamma_i^R$: Terme représentant la contribution résiduelle ou enthalpique du aux interactions intermoléculaires.

II.2.1. La contribution combinatoire (L'expression de STAVERNMANN)

Dans le model UNIFAC, le terme combinatoire émane directement de l'expression de l'enthalpie libre d'excès de Staverman-Guggenheim (1950) [5,6], applicable à des molécules de taille et de formes arbitraire :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (28)$$

Avec :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (29)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (30)$$

et

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (31)$$

La sommation dans (30) et (31) s'entendent a tous les constituant présent dans le mélange y compris le constituant (i).

z : Représentes le nombre de coordination (on le prend=10).

x_i : La fraction molaire du constituant (i).

θ_i et φ_i : Fraction surfacique et Fraction volumique respectivement, du constituant (i) présent dans la solution liquide.

r_i et q_i : respectivement, sont la surface et le volume de VANDER WAALS du constituant(i), normalisé par rapport à un segment standard. Ils sont calculés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe R_k et Q_k et du nombre de groupes k , v_k présent dans la molécule de type (i), par les règles d'additivité suivantes :

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (32)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (33)$$

R_k et Q_k : paramètre de volume et surface du groupes k , ils sont déterminés à partir de données concernant les structures atomiques et moléculaires :

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad (34)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \cdot 10^9} \quad (35)$$

V_k et A_k : sont les volumes et surfaces de groupe de VANDER WAALS calculés par BONDI [10, 11] à partir des distances intramoléculaires.

15.17 et 2.5 109 : facteurs de normalisation calculés par D.S.ABRAMS et J.M.PRAUSNITZ [8, 9] à partir du volume et surface de (-CH₂) unité du polyéthylène.

On notera que la contribution combinatoire du coefficient d'activité d'un constituant (i), présent dans la solution, est indépendante de la température, mais dépend uniquement des tailles et formes des molécules présentes dans le mélange, et que pour des molécules à large chaîne ($\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$), dans cette limite l'équation se réduira à l'équation de FLORRY-HUGGINS utilisée dans la méthode ASOG.

II.2.2. La contribution résiduel

Le terme résiduel est estimé en remplaçant conceptuellement la solution réelle par la « solution de groupes », obtenue en « cassant » chaque molécule en ses groupes fonctionnels, que l'on imagine ainsi se comportant comme des espèces indépendantes en solution. Chaque groupe k est caractérisé par une fraction molaire de groupe x_k et un coefficient d'activité Γ_k caractérisant sa contribution au non idéalité du mélange. Le coefficient d'activité du constituant dans le mélange est lié aux coefficients d'activité des groupes dans le mélange et aux coefficients d'activité des groupes dans les corps purs par :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \gamma_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (36)$$

Où le terme $\Gamma_k^{(i)}$ est nécessaire pour atteindre la normalisation où le coefficient d'activité γ_i tend vers l'unité quand $x_i \rightarrow 1$.

Avec :

Γ_k : Le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution.

$\Gamma_k^{(i)}$: Le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

Les logarithmes de ces coefficients d'activité (Γ_k et $\Gamma_k^{(i)}$) d'un groupement k sont calculés à partir des fractions de surface des groupes Q_k et de leurs fractions molaire x_k donnant une expression analogue à celle utilisée dans la méthode UNIQUAC:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (37)$$

θ_m est la fraction de surface du groupe m, et les et les sommations portent sur tous les groupes présent dans la solution.

De la même manière que pour θ_i , θ_m est calculé par :

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (38)$$

x_m : La fraction molaire du groupement m dans le mélange liquide. Elle s'exprime par :

$$x_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(i)} x_j} \quad (39)$$

Les paramètres d'interaction Ψ_{mn} et Ψ_{nm} entre les groupes m et n sont donnés par :

$$\Psi_{mn} = -\exp \left[\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT} \right] = \exp - \left[\frac{a_{mn}}{T} \right] \quad (40)$$

Avec : $\Psi_{mn} \neq \Psi_{nm}$.

Où R est la constante des gaz parfait et u_{mn} représentent l'énergie d'interaction entre les groupes n et m. Les paramètres d'interaction de groupe a_{nm} sont les paramètres qui doivent être déterminés par des données expérimentales d'équilibres de phases.

La contribution résiduelle au coefficient d'activité dépend donc des surfaces de groupes et des interactions de groupes. Lorsque toutes les surfaces de groupes sont égales, les équations (36) et (37) seront similaires à celles utilisées dans la méthode ASOG.

II.3. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

Différents auteurs, Skjold-Jorgensen et al (1979) [14], Larsen et al (1987) [15] et Weidlich et Gmehling (1987) [17] ont apporté des améliorations au modèle. Pour ce travail nous avons retenu les modifications apportées par Weidlich et Gmehling (1987) ensuite par Gmehling et al (1993) [13], qui se situe au niveau du terme combinatoire et de celui résiduel. Cette version du modèle est appelée UNIFAC Dortmund.

II.3.1. Terme combinatoire

Amélioration de l'expression permettant d'optimiser la prédiction du coefficient d'activité à dilution infini de mélange contenant des molécules de taille très différentes, par introduction d'un exposant (=3/4) dans le terme de FLOORY-HUGGINS.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \frac{\varphi'_i}{x_i} + \ln \frac{\varphi'_i}{x_i} - \frac{1}{2} Z q_1 \left(1 - \frac{\varphi'_i}{\theta_i} + \ln \frac{\varphi'_i}{\theta_i} \right) \quad (41)$$

Où

Z : Le nombre de coordination, il est pris égal à 10.

θ_i : La fraction de surface du constituant i dans le mélange définie par la relation (30).

φ_i : La fraction de volume définie par la relation (31).

φ'_i est la fraction de volume modifiée. Elle est calculée par:

$$\varphi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (42)$$

De la même manière que pour l'UNIFAC originel, les paramètres structuraux sont calculés par (32) et (33).

II.3.2. Terme résiduel

Idem à L'UNIFAC originel, l'expression du terme résiduel du coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \gamma_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (43)$$

Avec :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (44)$$

Pour $\ln \Gamma_k^{(i)}$, on obtient la même relation que dans l'UNIFAC originel

$$\text{Où : } \begin{cases} i, j=1,2,\dots, c \text{ constituant} \\ n, m, k=1,2,\dots, N \text{ groupe} \end{cases}$$

θ_m est la fraction de surface du groupement m dans le mélange; elle est donnée par (38).

On exprimera les paramètres d'interaction Ψ_{km} et Ψ_{mk} en fonction de la température par la relation suivante :

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T} \right] \quad (45)$$

Les paramètres a_{mn} , b_{mn} , et c_{mn} , sont optimisés à partir de données expérimentales. Dans UNIFAC modifié de Dortmund [13], il en est de même des paramètres R_k , et Q_k .

Chapitre III

III .1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons le modèle thermodynamique DISQUAC (DISpersive QUAsi-Chemical).

Purement physique, ce modèle statistique, décrit par plusieurs auteurs [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23,24] puise son origine du modèle de contribution de groupes mis au point et développé par Kehiaian et al (1978, 1985) [25, 26, 27, 28,29].

Élaboré à partir de la théorie du réseau rigide de Guggenheim (1952) [6] pour les mélanges liquides. Ces équations générales sont pratiquement les mêmes que celles utilisées dans la théorie quasi-chimique de Barker (1952, 1954) [31], optimisées par Kehiaian et al. (1978) [25] en faisant intervenir la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de surfaces de contact et non par des points de contact. Généralisé par Kehiaian (1985) [29], avec l'énergie configurationnelle $U = U^{DIS} + U^{QUAC}$.

U^{DIS} qui prend en compte les interactions du type dispersif.

U^{QUAC} qui prend en compte les interactions de type polaire.

La fonction de partition est le produit de deux termes, alors les fonctions d'excès sont calculées comme la somme de deux contributions : un terme dispersif (DIS) due aux forces dispersives, et un terme quasi-chimique (QUAC) résultant de l'anisotropie du champ de forces que créent les molécules de la solution, l'équation de Flory-Huggins permet de représenter l'entropie combinatoire nécessaire au calcul de G^E et les paramètres d'interaction dépendent de la structure moléculaire. Il en résulte l'expression des fonctions thermodynamiques d'excès; on aura ainsi généralement un terme dispersif et un terme quasi-chimique.

III .2. Modèle du réseau rigide dans l'approximation quasi-chimique

Considérons un mélange de C constituants i . Soit N_i le nombre de Molécules de type i et N le nombre total de molécules.

$$N = \sum_i N_i \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (46)$$

Soit x_i , la fraction molaire du constituant i dans le mélange :

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (47)$$

Chaque molécule de type i est caractérisée par un volume r_i et une surface de contact q_i . La surface A_i de toutes les molécules de type i est égale au produit $q_i N_i$.

$$A_i = q_i N_i \quad (48)$$

La surface A de toutes les molécules constituant le système est de la forme :

$$\begin{cases} A = \sum_i q_i N_i \\ A = N \sum_i q_i x_i \end{cases} \quad (49)$$

Représentons par :

$$\xi_i = \frac{q_i N_i}{A} = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (50)$$

La fraction de surface du constituant i dans le mélange. On a alors:

$$A_i = A \xi_i \quad (51)$$

La fraction volumique φ_i du constituant i dans le mélange est défini par la relation :

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (52)$$

Nous considérons que la surface de chaque molécule de type i est constituée de différents types de surfaces notées $q_{s,i}$, chaque type de surface étant caractérisée par une énergie d'interaction propre. Soit :

$$q_{s,i} = \alpha_{s,i} q_i \quad (s = a, k, d, \dots, s), (i = 1, 2, \dots, c) \quad (53)$$

$\alpha_{s,i}$ Représente la fraction de surface de type s sur une molécule i .

$q_{s,i}$ Représente l'aire de la surface de type s sur une molécule i .

L'aire totale A_s des surfaces de types s sur l'ensemble des molécules constituant le système est égale à la somme :

$$A_s = \sum_i q_{s,i} N_i = \sum_i \alpha_{s,i} q_i N_i \quad (54)$$

En multipliant et en divisant par $N \sum_i q_i x_i$ le membre droit de l'égalité précédente et en tenant compte des relations (48), (49) et (51), nous obtenons :

$$A_s = N (\sum_i q_i x_i) (\sum_i \alpha_{s,i} \xi_i) \quad (55)$$

Avec :

$$A_s = A \alpha_s \quad \text{et} \quad \alpha_s = \sum_i \alpha_{s,i} \xi_i \quad (56)$$

A_s : représente la fraction de surface de l'aire de type s dans le système.

α_s : représente la fraction de surface de type s dans le système.

On peut remarquer alors que l'on a :

$$\sum_s \alpha_{s,i} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (57)$$

Dans le modèle que nous présentons, on admet que les molécules du mélange sont en contact les unes avec les autres sur toute l'étendue de leur surface, quelle que soient leurs positions relatives. La surface de contact est donc égale à $\frac{A}{2}$ (demi-surface de l'ensemble des molécules).

$$\frac{A}{2} = \frac{1}{2} N (\sum_i q_i x_i) \quad (58)$$

Nous considérons des contacts de type (ss) entre surfaces de même type et des contacts (st) entre surfaces de types différents. Représentons par A_{ss}^c et A_{st}^c les aires respectives correspondantes des surfaces de contact dans une configuration C donnée (l'indice (st) implique toujours que l'on ait $s \neq t$). Comme toute surface (s) est en contact soit avec une autre surface (s) soit avec une surface (t) , on obtient en faisant le bilan des surfaces de type (s) .

$$2A_{ss}^c + \sum_t A_{st}^c = A \alpha_s \quad (s = a, k, d, \dots, \sigma) \quad (59)$$

Pour établir cette égalité, nous tenons compte du fait que chaque contact de type (ss) fait intervenir deux surfaces de type (s) .

III .2.1. Energie configurationnelle

L'énergie configurationnelle totale U^c du système, pour une configuration donnée de celui-ci, est égale à la somme des énergies d'interaction de tous les contacts. Soient ε_{ss} et ε_{st} les énergies d'interaction par unité d'aire entre deux surfaces (ss) et (st), on a donc :

$$U^c = \sum_s A_{ss}^c \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^c \varepsilon_{st} \quad (60)$$

La somme double s'étend à toutes les paires ordonnées (st). La présence du facteur (1/2) est due au fait que les paires (st) et (ts) sont comptées séparément dans la somme.

En substituant à A_{ss} , l'expression déduite de la relation (59) on obtient :

$$U^c = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_{ss} \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^c \Delta \varepsilon_{st} \quad (61)$$

Avec :

$$\Delta \varepsilon_{st} = \varepsilon_{st} - \frac{(\varepsilon_{ss} + \varepsilon_{tt})}{2} \quad (62)$$

qui constitue une énergie d'inter échange.

Dans le cas particulier où toutes les quantités $\Delta \varepsilon_{st}$ sont nulles, l'énergie configurationnelle U^c ne dépend plus de la configuration du système, elle possède une valeur constante, U^* :

$$U^* = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} \quad (63)$$

III .2.2. Fonction de partition

La fonction de partition configurationnelle, Ω , du système est donnée par la relation :

$$\Omega = \sum_s \exp \left(- \frac{U^c}{KT} \right) \quad (64)$$

La somme est étendue à toutes les configurations possibles, chacune étant caractérisée par son énergie configurationnelle U^c .

$$\frac{U^c}{KT} = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_{ss} \left(\frac{\varepsilon_{ss}}{KT} \right) + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^c \left(\frac{\Delta \varepsilon_{st}}{KT} \right) \quad (65)$$

Soit g^c le facteur combinatoire du système, c'est à dire la quantité de configurations correspondantes à une valeur particulière de U^c . La relation (64) peut être mise sous la forme :

$$\Omega = \sum_{U^c} g^c \exp\left(-\frac{U^c}{KT}\right) \quad (66)$$

Etendue à toutes les énergies possibles U^c .

On sait qu'il existe une valeur particulière de l'énergie U (énergie d'équilibre) pour laquelle le terme $g^c \exp\left(-\frac{U^c}{KT}\right)$ excède de beaucoup la somme des autres termes. Ainsi, sans introduire d'erreur appréciable, nous pourrions admettre la relation :

$$\Omega \cong g^c \exp\left(-\frac{U^c}{KT}\right) \quad (67)$$

La valeur de U et la valeur correspondante de g sont obtenues en cherchant le maximum de la fonction ($g^c \exp(-U^c/kT)$). Pour cela, on calcule ces dérivées partielles par rapport aux variables A_{st}^c et on résout le système d'équations obtenu en annulant toutes ces dérivées. Il faut d'abord déduire une expression du facteur combinatoire g^c en fonction de A_{st}^c .

Revenons pour cela sur le raisonnement appliqué par Guggenheim (1952) [6] au modèle du réseau dans l'approximation quasi-chimique.

Nous admettons qu'il existe un certain nombre de possibilités de réalisation d'un contact entre deux portions données de surfaces en contact. Soit Z ce nombre, dit de coordination, par unité de surface. Le nombre total d'orientations est donc $(ZA/2)$ et pour chaque type de contact (ss) ou (st) il est égal à ZA_{ss} ou ZA_{st} .

S'il n'y avait pas d'interférences entre les orientations des différents types de contacts, le nombre de configurations du système pour une énergie U^c donnée, serait égale à :

$$g^c = \frac{\left(\frac{ZA}{2}\right)!}{\pi_s(ZA_{ss}^c)! \pi_{st}\left(\frac{ZA_{st}^c}{2}\right)!} \quad (68)$$

Où le produit π_{st} s'étend à toutes les paires ordonnées (st). Ce nombre étant certainement trop grand à cause des interférences, on introduit un facteur correctif, h supposé fonction

seulement des N_i , et l'on écrit :

$$g^c = h \frac{\left(\frac{ZA}{2}\right)!}{\pi_s(ZA_{ss}^c)! \pi_{st}\left(\frac{ZA_{st}^c}{2}\right)!} \quad (69)$$

Pour produire la valeur de h , on considère le cas des mélanges des molécules homogènes (un seul type de surfaces) pour lesquels le facteur combinatoire g^* est connu. L'énergie configurationnelle U^* est donnée par l'équation (63). Toutes les configurations ayant la même énergie, le facteur énergétique n'influe pas sur les valeurs d'équilibre A_{ss}^* et A_{st}^* des surfaces de contact. Ces valeurs ne peuvent dépendre que de la composition du mélange ou plus exactement de l'aire des différents types de surfaces (« approximation zéro »).

Nous calculons les surfaces d'équilibre A_{ss}^* et A_{st}^* dans l'approximation zéro, en cherchant le maximum de la fonction ($g^c \exp(-U^*/kT)$) ou de la fonction ($\ln g^c - U^*/kT$). En transformant les factoriels à l'aide de la formule de Stirling, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \ln g^c - \frac{U^*}{kT} &= \ln h + \left(\frac{ZA}{2}\right) \ln \left(\frac{ZA}{2}\right) - \sum_t (ZA_{ss}^c) \ln(ZA_{ss}^c) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (ZA_{st}^c) \ln(ZA_{st}^c/2) - \frac{1}{2} A \sum_s \frac{\alpha_s \varepsilon_{ss}}{kT} \end{aligned} \quad (70)$$

Avant de dériver cette expression par rapport aux variables A_{st}^c et pour éviter une confusion, notons passagèrement par (s' , t') les indices courants et soit (s , t) une paire d'indices choisis.

Dans la somme $\sum_{s'} (ZA_{s't'}^c) \ln(ZA_{s't'}^c)$ seulement les dérivées des termes en $s' \equiv t$ sont différents de zéro, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{s'} (ZA_{s't'}^c) \ln(ZA_{s't'}^c)}{\partial A_{st}^c} &= \frac{\partial ((ZA_{ss}^c) \ln(ZA_{st}^c) + (ZA_{tt}^c) \ln(ZA_{tt}^c))}{\partial A_{st}^c} \\ &= Z(1 + \ln(ZA_{ss}^c)) \frac{\partial A_{ss}^c}{\partial A_{st}^c} - Z(1 + \ln(ZA_{tt}^c)) \frac{\partial A_{tt}^c}{\partial A_{st}^c} \\ &= -\frac{Z}{2} (2 + \ln(Z^2 A_{ss}^c A_{st}^c)) \end{aligned} \quad (71)$$

Car d'après l'équation (59) $\frac{\partial A_{ss}^c}{\partial A_{st}^c} = -1/2$

D'autres parts le terme A_{st}^c apparaissant deux fois dans les sommes doubles :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A_{st}^c} \left(\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{t'} (Z A_{s't'}^c) \ln (Z A_{s't'}^c / 2) \right) &= \frac{\partial}{\partial A_{st}^c} (Z A_{st}^c) \ln (Z A_{st}^c / 2) \\ &= Z \left(1 + \ln \left(\frac{Z A_{st}^c}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (72)$$

Les dérivées sont donc les suivantes :

$$\frac{\partial (\ln g^c - U^* / kT)}{\partial A_{st}^c} = \frac{Z}{2} (2 + \ln (Z^2 A_{ss}^c A_{tt}^c)) - Z \left(1 + \ln \left(\frac{Z A_{st}^c}{2} \right) \right) \quad (73)$$

$$= \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{A_{st}^{c2}}{4 A_{ss}^c A_{tt}^c} \right) \quad (74)$$

Les valeurs d'équilibres, dans l'approximation zéro, A_{ss}^* , A_{tt}^* et A_{st}^c , sont donc données par les équations :

$$A_{st}^{*2} = 4 A_{ss}^* A_{tt}^* \quad (s, t = a, b, \dots, \sigma) \quad (75)$$

Si le nombre de différents types de surfaces est, alors le nombre des inconnues A_{ss}^* et A_{st}^* est égal à $\sigma(\sigma + 1)/2$, Les $\sigma(\sigma + 1)/2$ équations (75) et les σ équations (59) forment un système de $\sigma(\sigma + 1)/2$ équations qui permet de calculer toutes les surfaces de contact. Ce système d'équation peut être réduit facilement à un système de σ équations en éliminant les valeurs de A_{st}^* à l'aide des équations (34).

Notons :
$$A_{ss}^* = \frac{A}{2(X_s^*)^2} \quad (76)$$

Alors :
$$A_{st}^c = A X_s^* X_t^* \quad (77)$$

En substituant A_{ss}^* et A_{st}^c dans l'équation (75), nous obtenons :

$$\sum_s X_s^* \sum_s X_t^c = \sum_s \alpha_s \quad (s, t = a, b, \dots, \sigma) \quad (78)$$

Additionnons toutes ces équations membre à membre :

$$\sum_s X_s^* \sum_s X_t^c = \sum_s \alpha_s \quad (79)$$

Le membre de gauche de cette relation est égale à $(\sum_t X_t^*)^2$.

Tandis que le membre droit est égal à 1 (voire équation (57)). Il en résulte que $\sum_t X_t^* = 1$.

Et par conséquent, $X_s^* = \alpha_s \quad (s, t=a, b, \dots, \sigma)$ (80)

Ce sont les solutions du système d'équations (79) dans l'approximation zéro. Les surfaces de contact sont données par :

$$A_{ss}^* = A/2\alpha_s^2 \quad \text{et} \quad A_{st}^* = A\alpha_s\alpha_t \tag{81}$$

Avec ces valeurs, l'équation (68) s'écrit :

$$g^* = h \frac{\left(\frac{ZA}{2}\right)!}{\pi_s(ZA_{ss}^*)!\pi_{st}\left(\frac{ZA_{st}^*}{2}\right)!} \tag{82}$$

En éliminant le facteur h entre les équations (69) et (82), nous obtenons :

$$g^c = g^* \frac{\pi_s(ZA_{ss}^*)!\pi_{st}\left(\frac{ZA_{st}^*}{2}\right)}{\pi_s(ZA_{ss}^c)!\pi_{st}\left(\frac{ZA_{st}^c}{2}\right)!} \tag{83}$$

Où A_{ss}^* et A_{st}^* ont les valeurs données par la relation (81).

Déterminons maintenant les valeurs d'équilibre des surfaces A_{st}^c dans le cas général où U^c est donnée par l'équation (65).

En procédant comme auparavant, nous obtenons :

$$\frac{\partial\left(\ln(g^c) - \frac{U^c}{kT}\right)}{\partial A_{st}^c} = -Z + 2\ln \frac{A_{st}^c}{4A_{ss}^c A_{tt}^c} - \frac{\Delta\varepsilon_{st}}{kT} \tag{84}$$

Notons : $A_{ss} = \frac{A}{2}(X_s)^2$ (85)

Alors : $A_{st} = A X_s X_t \eta_{st}$ (86)

Où : $\eta_{st} = \exp(-\Delta\varepsilon_{st}/ZkT)$ (87)

La substitution dans l'équation (59) fournit le système cherché de σ équations à σ inconnues :

$$X_s (X_s + \sum_t x_t \eta_{st}) = \alpha_s \quad (s, t=a, b, \dots, \sigma) \quad (88)$$

Observons que pour $\Delta\varepsilon_{st} = 0$, $\eta_{st} = 1$; nous retrouvons les solutions A_{ss}^* et A_{st}^* dans l'approximation zéro.

En substituant les valeurs d'équilibre A_{ss} et A_{st} dans les équations (65) et (85), nous obtenons l'énergie configurationnelle d'équilibre :

$$\frac{U}{kT} = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \left(\frac{\varepsilon_{ss}}{kT} \right) + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st} \left(\frac{\Delta\varepsilon_{st}}{kT} \right) \quad (89)$$

Et le facteur combinatoire d'équilibre :

$$g^c = g^* \frac{\pi_s(ZA_{ss}^*)! \pi_{st} \left(\frac{ZA_{st}^*}{2} \right)!}{\pi_s(ZA_{ss})! \pi_{st} \left(\frac{ZA_{st}}{2} \right)!} \quad (90)$$

Ces fonctions, substituées dans l'équation (67), déterminent entièrement la fonction de partition configurationnelle du système. Elle servira au calcul des fonctions thermodynamiques d'excès.

III .2.3. Energie libre d'excès

L'énergie configurationnelle, est donnée par la relation : $F/kT = - \ln \Omega$ (91)

Pour un ensemble de N_i molécules de constituant i pur : $F_i/kT = - \ln \Omega_i$ (92)

Par conséquent, l'énergie libre d'excès F^E est donnée par :

$$\frac{F^E}{kT} = -\ln \Omega + \sum_i N_i \ln \Omega_i - \sum_i N_i \ln x_i \quad (93)$$

Le potentiel chimique molaire d'excès du constituant i est défini par :

$$\frac{\mu_i^E}{kT} = \frac{\partial \left(\frac{F^E}{kT} \right)}{\partial N_i} = - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} + \frac{\ln \Omega_i}{N_i} - \ln x_i \quad (94)$$

Où $R = N_A k$; N_A étant le nombre d'Avogadro

A partir des équations (67), (89) et (90) on obtient :

$$\begin{aligned} \ln \Omega = \ln g - \frac{U}{kT} = \ln g^* + \sum_s (ZA_{ss}^*) \ln(ZA_{ss}^*) + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (ZA_{st}^*) \ln\left(\frac{ZA_{st}^*}{2}\right) - \\ \sum_s (ZA_{ss}) \ln(ZA_{ss}) - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (ZA_{st}) \ln\left(\frac{ZA_{st}}{2}\right) - \frac{1}{2} A \sum_s \frac{\alpha_s \varepsilon_{ss}}{KT} - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t \frac{A_{st} \Delta \varepsilon_{st}}{KT} \end{aligned} \quad (95)$$

On peut dériver la fonction $\ln \Omega$ par rapport à N_i en considérant constantes les surfaces de contact A_{ss}^* et A_{st}^* . On sait, en effet, que les dérivées partielles par rapport à ces grandeurs sont égales à zéro, puisque nous sommes dans les conditions d'équilibre.

D'après les relations (55), (59), (81) et (85), la relation (95) se transforme en :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_i} + \frac{\partial}{\partial N_i} [\sum_s (ZA_{ss}^*) \ln(ZA_{ss}^*)] \\ - \sum_s (ZA_{ss}) \ln(ZA_{ss}) - \frac{1}{2} \sum_s \frac{q_i \alpha_{si} \varepsilon_{ss}}{KT} \end{aligned} \quad (96)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_i} + \frac{Zq_i}{2} \sum_s \alpha_{si} [1 + \ln(ZA_{ss}^*)] \\ - \frac{Zq_i}{2} \sum_s \alpha_{si} [1 + \ln(ZA_{ss})] - \frac{q_i}{2} \sum_s \frac{\alpha_s \varepsilon_{ss}}{KT} \end{aligned} \quad (97)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_i} + \frac{Zq_i}{2} \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{A_{ss}^*}{A_{ss}} - \frac{q_i}{2} \sum_s \frac{\alpha_{si} \varepsilon_{ss}}{KT} \quad (98)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_i} + Zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{\alpha_s}{X_s} - \frac{q_i}{2} \sum_s \frac{\alpha_{si} \varepsilon_{ss}}{KT} \quad (99)$$

Pour le constituant i pur :

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_i} + Zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{\alpha_{si}}{X_{si}} - \frac{q_i}{2} \sum_s \frac{\alpha_{si} \varepsilon_{ss}}{KT} \quad (100)$$

Où les X_{si} sont les solutions du système d'équations (88) pour $X_i = 1$ et :

$$\frac{\mu_i^E}{RT} = \frac{\mu_i^{*E}}{RT} + Zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \quad (101)$$

μ_i^{*E} : représente le potentiel chimique d'excès combinatoire. L'énergie libre Molaire, F^E , est donnée par la relation :

$$F^E = \sum_i X_i \mu_i^E \quad (102)$$

Parmi les expressions proposées pour représenter μ_i^{*E} , celle de Flory-Huggins est la plus simple :

$$\frac{\mu_i^{*E}}{RT} = \ln \frac{\varphi_i}{X_i} - \frac{\varphi_i}{X_i} + 1 \quad (103)$$

Où φ_i est donnée par la relation (52).

L'énergie libre molaire d'excès devient donc :

$$\frac{F^E}{RT} = \sum_i x_i \left[\ln \frac{\varphi_i}{X_i} + Z q_i \sum_S \alpha_{Si} \ln \frac{X_S \alpha_{Si}}{X_{Si} \alpha_S} \right] \quad (104)$$

Avec l'expression du potentiel chimique d'excès combinatoire de Guggenheim :

$$\frac{\mu_i^{*E}}{RT} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z q_i}{2} \ln \frac{\xi_i}{\varphi_i} + 1 \quad (105)$$

L'énergie libre d'excès peut s'écrire :

$$\frac{F^E}{RT} = \sum_i x_i \left[\ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z q_i}{2} \ln \frac{\xi_i}{\varphi_i} + Z q_i \sum_S \alpha_{Si} \ln \frac{X_S \alpha_{Si}}{X_{Si} \alpha_S} \right] \quad (106)$$

III .2.4. Énergie d'excès

L'expression de l'énergie d'excès U^E s'obtient facilement à partir de celle de l'énergie configurationnelle d'équilibre U du système (89).

$$U^c = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) (\sum_S \alpha_S \varepsilon_{SS} + \sum_S \sum_t X_S X_t \eta_{st} \Delta \varepsilon_{st}) \quad (107)$$

Pour N_i molécules du constituant i pur, on a :

$$U_i = \frac{1}{2} q_i N_i (\sum_S \alpha_{Si} \varepsilon_{SS} + \sum_S \sum_t X_{Si} X_{ti} \eta_{st} \Delta \varepsilon_{st}) \quad (108)$$

Et par suite

$$U^E = U - \sum_i U_i \quad (109)$$

Et

$$U^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i N_i) \sum_S \sum_t (X_S X_t - \sum_i \xi_i X_{Si} X_{ti}) \eta_{st} \Delta \varepsilon_{st} \quad (110)$$

L'énergie molaire d'excès

$$U^E = \frac{N_A U^E}{N} \quad (111)$$

Et donc :

$$U^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}) \eta_{st} N_A \Delta \varepsilon_{st} \quad (112)$$

III .2.5. Application aux mélanges réels

Les relations précédentes font intervenir, pour chaque contact (st), un paramètre d'interéchange unique $\Delta \varepsilon_{st}$. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre qu'il est impossible de retrouver simultanément l'énergie libre (U^E) et l'énergie d'excès (F^E), précédemment défini. Pour que la comparaison soit plus justifiée, on rapproche souvent les énergies déduites du modèle du réseau, des énergies liées à un processus de mélange à volume constant. En général, les écarts observés sont du même ordre de grandeur que ceux que l'on obtient lorsque les grandeurs mesurées correspondent à un processus de mélange à pression constante. Comme la plupart des auteurs, considérons les paramètres ε_{ss} et ε_{st} de l'équation (61) comme des fonctions de la température, des énergies libres de contact que nous présentons par ω_{ss} et ω_{st} . Appelons la somme de ces énergies libres de contact, énergie libre interactionnelle F_{int} dans une configuration C donnée.

$$\frac{F_{int}^c(quac)}{KT} = \frac{1}{2} A \sum_s \frac{\alpha_s \omega_s}{kt} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t \frac{A_{st}^c \Delta \omega_{st}}{KT} \quad (113)$$

Et l'équation (64) devient alors :

$$\Omega = \sum_c \exp\left(-\frac{F_{int}^c(quac)}{KT}\right) \quad (114)$$

Les équations (88) de l'équilibre quasi-chimique restent les mêmes à la différence près que :

$$\eta_{st} = \exp\left(-\frac{\Delta \omega_{st}}{ZKT}\right) \quad (115)$$

L'énergie libre configurationnelle d'équilibre F s'écrit alors :

$$\frac{F}{KT} = -\ln g + \frac{F_{int}^c(quac)}{KT} \quad (116)$$

Nous obtenons l'énergie configurationnelle d'équilibre U à l'aide de l'expression :

$$\frac{U}{KT} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{KT} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} (\ln \Omega) \quad (117)$$

Dans laquelle Ω est donnée par l'équation (95), Ω remplaçant ε .

Les dérivées partielles de $\ln \Omega$ par rapport aux variables A_{st} et A_{st}^* étant nulles, nous pouvons considérer constantes les surfaces de contact et dériver seulement par rapport à la température T . Le résultat obtenu est identique à l'équation (89) si l'on pose

$$\frac{\varepsilon_{ss}}{KT} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\omega_{ss}}{KT} \right) \quad (118)$$

et

$$\frac{\varepsilon_{st}}{KT} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\omega_{st}}{KT} \right) \quad (119)$$

Les relations (101), (106) et (112) sont formellement les mêmes, mais nous devons tenir compte de l'équation (115).

Dans les applications à des mélanges réels, nous ajustons la valeur des paramètres $\Delta \omega_{st}$ et $\Delta \varepsilon_{st}$ en utilisant les valeurs expérimentales des enthalpies libres molaires d'excès, G^E , et des enthalpies molaires, H^E . La signification des paramètres d'interéchange ajustés ne correspond donc pas exactement à celle qui intervient dans le modèle. Nous appelons ces paramètres enthalpie libre et enthalpie d'interéchange.

Nous pouvons dire, en conclusion, que nous définissons pour chaque contact st , deux paramètres d'interéchange, g_{st} et h_{st} . L'enthalpie libre molaire d'interéchange intervient par le biais de l'expression de h_{st} :

$$\eta_{st} = \exp \left(-\frac{g_{st}}{ZKT} \right) \quad (120)$$

Dans le système d'équations (88), les solutions X_s et X_{si} de ce système permettent le calcul des potentiels chimiques μ_i^E à l'aide de l'équation (101) et par suite le calcul de l'enthalpie libre molaire d'excès G^E .

$$G^E = \sum_i x_i \mu_i^E \quad (120)$$

L'enthalpie molaire d'interéchange h_{st} lié à g_{st} par la relation :

$$\frac{h_{st}}{RT} = -T \frac{\partial(g_{st}/RT)}{\partial T} \quad (121)$$

Intervient dans l'expression de l'enthalpie molaire d'excès H^E :

$$H^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}) \eta_{st} h_{st} \quad (122)$$

L'expérience montre que les paramètres h_{st} sont également des fonctions de la température.

III .3. Model du réseau rigide dans l'approximation dispersive

Les relations qui interviennent dans cette approximation sont obtenues à partir de l'équation (122) en supposant que z est infini ($z \rightarrow \infty$), c'est à dire que $\eta_{st} \rightarrow 1$.

Comme on l'a vu, on a dans ce cas :

$$X_s = a_s \quad (123)$$

et

$$X_{si} = a_{si} \quad (124)$$

donc :

$$H^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_s \sum_t (\alpha_s \alpha_t - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}) h_{st} \quad (125)$$

$$H^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_s \sum_t [\sum_i \xi_i \alpha_{si} \sum_i \xi_i \alpha_{ti} - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}] h_{st} \quad (126)$$

On observe que l'on a :

$$\sum_i \xi_i \alpha_{si} \sum_i \xi_i \alpha_{ti} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti}) \xi_i \xi_j \quad (127)$$

Comme nous pouvons écrire d'autre part :

$$(\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i) = \frac{1}{2} (\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i + \sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j) \quad (128)$$

Ou encore, en multipliant par $\sum_i \xi_i = \sum_i \xi_i = 1$

$$\begin{aligned} (\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i) &= \frac{1}{2} [(\sum_i \xi_i)(\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i) + (\sum_i \xi_i)(\sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j)] = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \\ &\alpha_{sj} \alpha_{ti}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (129)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} (\sum_i \alpha_{si} \xi_i)(\sum_i \alpha_{ti} \xi_i) - (\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti} - \alpha_{si} \alpha_{ti} - \\ &\alpha_{sj} \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (130)$$

En modifiant l'ordre de sommation, l'expression de l'enthalpie molaire d'excès dans l'approximation zéro devient :

$$H^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij} \quad (131)$$

Avec :

$$h_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) h_{st} \quad (132)$$

Dans l'approximation zéro, l'enthalpie libre molaire d'excès, G^E est la somme de deux termes :

$$G^E = G_{comb}^E + G_{int}^E \quad (133)$$

Pour exprimer le terme combinatoire G_{comb}^E , nous avons retenu l'expression de Flory-Huggins.

$$G_{comb}^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (134)$$

Le terme d'interaction G_{int}^E est donné par une relation analogue à l'équation (131)

$$G^E = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij} \quad (135)$$

Avec

$$g_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st} \quad (136)$$

III .4. Modèle du réseau rigide dans la contribution Dispersive et Quasi-Chimique

Une amélioration de la théorie quasi-chimique est le modèle DISQUAC, dans lequel chaque contact (st) polaire ou non polaire est caractérisé par un jeu de paramètres dispersifs, $C_{st\ i}^{DISP}$, auxquels s'ajoute, pour les contacts polaires, un jeu de paramètres quasi-chimiques, $C_{st\ i}^{QUAC}$, et un nombre de coordination Z . Dans DISQUAC, ce nombre de coordination Z est pris égal à 4 mais théoriquement sa valeur pourrait varier de 0 à l'infini. Lorsque Z tend vers zéro les molécules dans le mélange seront de plus en plus orientées, il existera dans le mélange de fortes interactions. Lorsque Z tend vers l'infini l'orientation des molécules dans le mélange se réalise de plus en plus au hasard, dans ce cas on a uniquement des forces de dispersion. L'énergie configurationnelle U s'écrit comme la somme de deux termes, un terme dispersif U^{DIS} , et un terme quasi chimique U^{QUAC} .

L'écriture de la fonction de partition Ω sous la forme :

$$\Omega = g \exp\left(-\frac{U^{dis}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{U^{quac}}{RT}\right) \quad (137)$$

Les équations générales sont alors les suivantes :

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{(comb)}^E}{RT} + \frac{g_{(disp)}^E}{RT} + \frac{g_{(quac)}^E}{RT} \quad (138)$$

$$\frac{g_i^E}{RT} = \frac{g_{i(comb)}^E}{RT} + \frac{g_{i(disp)}^E}{RT} + \frac{g_{i(quac)}^E}{RT} \quad (139)$$

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{h_{(disp)}^E}{RT} + \frac{h_{(quac)}^E}{RT} \quad (140)$$

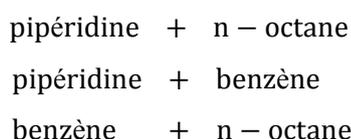
Les deux termes dispersif et quasi-chimique sont calculés indépendamment et simplement additionnés. Les interactions dispersives (DIS) sont traitées dans l'approximation zéro du modèle, tandis que les interactions polaires le sont dans l'approximation quasi-chimique (QUAC).

Chapitre IV

IV .1. Introduction

L'application du modèle Modifié UNIFAC (Dortmund) pour la prévision des chaleurs de mélange nécessite la connaissance des paramètres géométriques R_k et Q_k des groupements constituant les molécules de la solution et leurs paramètres d'interaction a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} avec ($a_{nm} \neq a_{mn}$, $b_{nm} \neq b_{mn}$ et $c_{nm} \neq c_{mn}$).

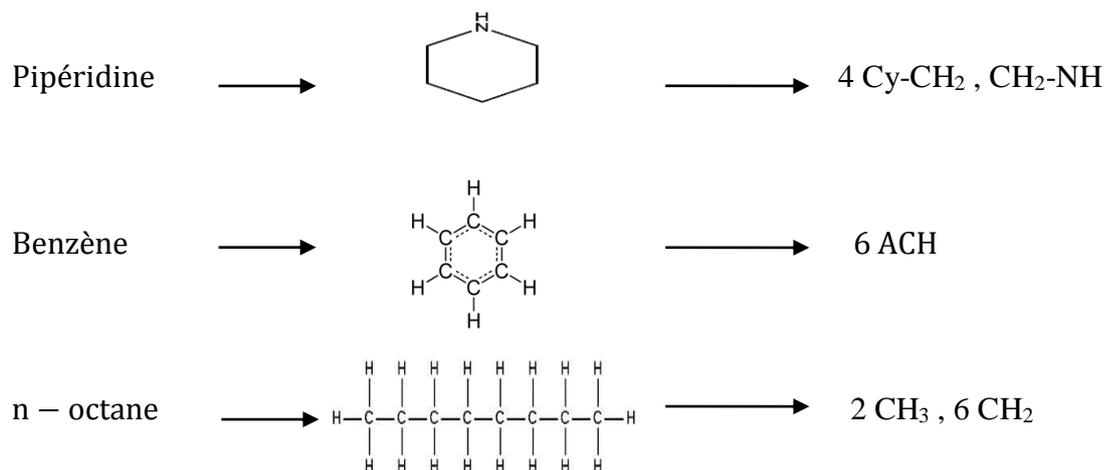
Dans le cadre de ce travail, nous avons appliqué le modèle sur les trois systèmes :



Les valeurs des paramètres correspondant aux molécules de ces systèmes ont été prises dans la littérature [17,18], Nous les exposeront dans ce qui suit ces paramètres, ainsi que les formules permettant le calcul des enthalpies d'excès de chaque mélange binaire des trois systèmes.

IV .2. Les Paramètres géométriques

Les trois systèmes sont constitués de cinq types de groupements (CH_3 , CH_2 , ACH , $\text{CH}_2\text{-NH}$ et Cy-CH_2) notés respectivement (1, 2, 9, 32 et 78) selon DDB (Voir **Annexe 2**).



Les valeurs des paramètres géométriques R_k et Q_k de tous ces groupements sont représentées dans le tableau (2) :

N°	groupe principal	Nom des sous-groupes			
[1]	CH2	[1] CH3	[2] CH2	[3] CH	[4] C
[3]	ACH	[9] ACH	[10] AC		
[15]	CH2NH	[31] CH3NH	[32] CH2NH	[33] CHNH	
[42]	CY-CH2	[78] CY-CH2	[79] CY-CH	[80] CY-C	

Tableau 1 : Groupe et sous-groupe des molécules étudiées [18].

N°	Nom du sous-groupe	Groupe principal	R_k	Q_k
1	CH3	[1] CH2	0.6325	1.0608
2	CH2	[1] CH2	0.6325	0.7081
9	ACH	[3] ACH	0.3763	0.4321
32	CH2NH	[15] CH2NH	1.3680	1.0805
78	CY-CH2	[42] CY-CH2	0.7136	0.8635

Tableau 2 : Valeurs des paramètres géométriques [18].

IV .3. Paramètres d'interaction

Les valeurs des paramètres d'interaction entre groupement intervenant dans les mélanges étudiés ont été ajustés dans la littérature sur des valeurs expérimentales obtenues à partir de mélanges binaires ayant les mêmes types de groupements, le tableau (3) regroupe leurs valeurs : ($a_{ij} \neq a_{ji}$, $b_{ij} \neq b_{ji}$ et $c_{ij} \neq c_{ji}$)

Groupe i	Groupe j	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	a_{ji}	b_{ji}	c_{ji}
1	3	114.2000	0.0933	0	16.070	-0.2998	0
1	15	350.5800	0.0667	0	207.260	-1.0916	0
1	42	-117.1000	0.5481	-9.800e-04	170.900	-0.8062	1.2910e-03
3	15	139.6700	0.0377	0	105.630	-0.6067	0
3	42	134.6000	-1.2310	1.4880e-03	-2.619	1.0940	-1.5570e-03
15	42	-131.9000	-0.0074	0	1248.000	-2.7900	0

Tableau 3 : Valeurs des paramètres d'interaction entre chaque paire de groupe [18].

IV .4. Détermination de l'expression de h^E

La détermination de la chaleur de mélange h^E se fait par l'application de la relation de GIBBS HELMHOLTZ à l'enthalpie libre molaire d'excès g^E , qu'on calcule par la méthode UNIFAC (Dortmund).

$$\frac{h^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{g^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]$$

IV .5. Equilibre liquide solide

- **Dans le cas idéal**

L'équation générale de liquidus dans le cas idéal est donnée par :

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right]$$

- **Dans le cas réel**

Le calcul des températures de fusion de mélange sont effectué avec l'équation de liquidus :

$$\ln x_i = \frac{[\Delta H_{f,i} - C_p^{f,i}]}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right] + C_p^{f,i} \ln \frac{T}{T_{f,i}} - \ln \gamma_i$$

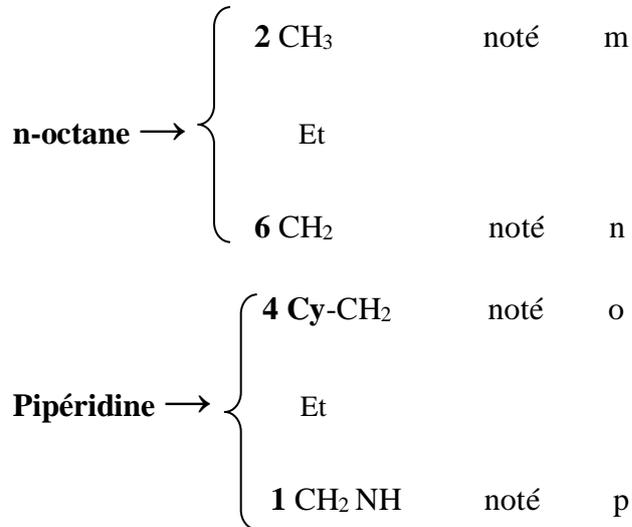
$\ln \gamma_i$: Calculée par la méthode UNIFAC Dortmund.

$\Delta H_{f,i}$ et $C_p^{f,i}$ sont respectivement, l'enthalpie molaires de fusion, capacité calorifique molaire (supposée indépendante de la température) durant le processus de fusion, R est la constante des gaz parfait et finalement x_i , fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

IV .6. Equations de calculs pour les différents systèmes

IV .6.1. Système n-Octane (1) + Pipéridine (2)

Quatre types de groupement (CH_3 , CH_2 , CH_2NH et Cy-CH_2), répartie selon :



$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R \quad , \quad \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$$

- **Calcul des termes combinatoires**

Dans le model UNIFAC Dortmund ces termes s'écrivent :

$$\ln \gamma_1^C = 1 - \frac{\varphi_1'}{x_1} + \ln \frac{\varphi_1'}{x_1} - \frac{1}{2} z q_1 \left(1 - \frac{\varphi_1}{\theta_1} + \ln \frac{\varphi_1}{\theta_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2^C = 1 - \frac{\varphi_2'}{x_2} + \ln \frac{\varphi_2'}{x_2} - \frac{1}{2} z q_2 \left(1 - \frac{\varphi_2}{\theta_2} + \ln \frac{\varphi_2}{\theta_2} \right)$$

Les volumes et surfaces de VANDERWAALS des groupements constituant ce système sont :

$$\begin{array}{ll} q_1 = 2Q_m + 6Q_n & , \quad q_2 = 4Q_o + Q_p \\ r_1 = 2R_m + 6R_n & , \quad r_2 = 4R_o + R_p \end{array}$$

Les fractions superficielles des constituants de ce mélange sont :

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad , \quad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

Et les fractions volumique s'obtiennent par :

$$\varphi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad , \quad \varphi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

Les fractions superficielles des groupements constituant ce système sont :

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o + Q_p x_p} \quad , \quad \theta_n = \frac{Q_n x_n}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o + Q_p x_p}$$

$$\theta_o = \frac{Q_o x_o}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o + Q_p x_p} \quad , \quad \theta_p = \frac{Q_p x_p}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o + Q_p x_p}$$

Les fractions molaires des groupements sont exprimées par :

$$x_m = \frac{2x_1}{2x_1 + 6x_1 + 4x_2 + x_2} \quad , \quad x_n = \frac{6x_1}{2x_1 + 6x_1 + 4x_2 + x_2} \quad , \quad x_o = \frac{4x_2}{2x_1 + 6x_1 + 4x_2 + x_2} \quad ,$$

$$x_p = \frac{x_2}{2x_1 + 6x_1 + 4x_2 + x_2}$$

φ'_i étant égale, pour ce système à :

$$\varphi'_1 = (x_1 r_1^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4}) \quad , \quad \varphi'_2 = (x_2 r_2^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4})$$

Il suffit de remplacer la valeur de tous ces paramètres dans les équations donnant $\ln \gamma^C$.

- **Calcul des termes résiduels**

La partie résiduel étant identique à celle de l'UNIFAC original ; elle est calculée comme suit :

$$\ln \gamma_1^R = 2[\ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{(1)}] + 6[\ln \Gamma_n - \ln \Gamma_n^{(1)}]$$

$$\ln \gamma_2^R = 4[\ln \Gamma_o - \ln \Gamma_o^{(1)}] + [\ln \Gamma_p - \ln \Gamma_p^{(1)}]$$

Avec les logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements s'écrivent :

$$\ln \Gamma_m = Q_m \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{nm} + \theta_m \Psi_{mm} + \theta_o \Psi_{om} + \theta_p \Psi_{pm}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{mn}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{mm}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{mo}}{C} + \frac{\theta_p \Psi_{mp}}{D} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_n = Q_n \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{nn} + \theta_m \Psi_{mn} + \theta_o \Psi_{on} + \theta_p \Psi_{pn}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{nn}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{nm}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{no}}{C} + \frac{\theta_p \Psi_{np}}{D} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_o = Q_o \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{no} + \theta_m \Psi_{mo} + \theta_o \Psi_{oo} + \theta_p \Psi_{po}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{on}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{om}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{oo}}{C} + \frac{\theta_p \Psi_{op}}{D} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_p = Q_p \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{np} + \theta_m \Psi_{mp} + \theta_o \Psi_{op} + \theta_p \Psi_{pp}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{pn}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{pm}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{po}}{C} + \frac{\theta_p \Psi_{pp}}{D} \right) \right]$$

$$\text{Avec } \begin{cases} A = \theta_n \Psi_{nn} + \theta_m \Psi_{mn} + \theta_o \Psi_{on} + \theta_p \Psi_{pn} \\ B = \theta_n \Psi_{nm} + \theta_m \Psi_{mm} + \theta_o \Psi_{om} + \theta_p \Psi_{pm} \\ C = \theta_n \Psi_{no} + \theta_m \Psi_{mo} + \theta_o \Psi_{oo} + \theta_p \Psi_{po} \\ D = \theta_n \Psi_{np} + \theta_m \Psi_{mp} + \theta_o \Psi_{op} + \theta_p \Psi_{pp} \end{cases}$$

Les paramètres d'interaction entre groupement dépendent de la température et se calculent par :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{on} = \exp\left(-\frac{a_{on} + b_{on}T + c_{on}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{no} = \exp\left(-\frac{a_{on} + b_{on}T + c_{on}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{om} = \exp\left(-\frac{a_{om} + b_{om}T + c_{om}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{mo} = \exp\left(-\frac{a_{mo} + b_{mo}T + c_{mo}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{np} = \exp\left(-\frac{a_{np} + b_{np}T + c_{np}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{pn} = \exp\left(-\frac{a_{pn} + b_{pn}T + c_{pn}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{po} = \exp\left(-\frac{a_{po} + b_{po}T + c_{po}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{op} = \exp\left(-\frac{a_{op} + b_{op}T + c_{op}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{nn} = \Psi_{mm} = \Psi_{oo} = \Psi_{pp} = 1$$

Calcul des logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements de référence :

$$\ln \Gamma_m^{(1)} = Q_m \left[1 - \ln \left(\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{mn}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn}} + \frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{mm}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm}} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_n^{(1)} = Q_n \left[1 - \ln \left(\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn}} + \frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{nm}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm}} \right) \right]$$

Avec $\theta_m^{(1)} = \frac{\left(\frac{2}{8}\right) Q_m}{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n + \left(\frac{2}{8}\right) Q_m}$, $\theta_n^{(1)} = \frac{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n}{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n + \left(\frac{2}{8}\right) Q_m}$ pour n-octane pur.

$$\ln \Gamma_o^{(1)} = Q_o \left[1 - \ln \left(\theta_p^{(1)} \Psi_{po} + \theta_o^{(1)} \Psi_{oo} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{\theta_p^{(1)} \Psi_{op}}{\theta_p^{(1)} \Psi_{pp} + \theta_o^{(1)} \Psi_{op}} + \frac{\theta_o^{(1)} \Psi_{oo}}{\theta_p^{(1)} \Psi_{po} + \theta_o^{(1)} \Psi_{oo}} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_p^{(1)} = Q_p \left[1 - \ln \left(\theta_p^{(1)} \Psi_{pp} + \theta_o^{(1)} \Psi_{op} \right) - \left(\frac{\theta_p^{(1)} \Psi_{pp}}{\theta_p^{(1)} \Psi_{pp} + \theta_o^{(1)} \Psi_{op}} + \frac{\theta_o^{(1)} \Psi_{po}}{\theta_p^{(1)} \Psi_{po} + \theta_o^{(1)} \Psi_{oo}} \right) \right]$$

Avec $\theta_o^{(1)} = \frac{\left(\frac{4}{5}\right) Q_o}{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p + \left(\frac{4}{5}\right) Q_o}$, $\theta_p^{(1)} = \frac{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p}{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p + \left(\frac{4}{5}\right) Q_o}$ pour Pipéridine pur.

IV .6.2. Système Pipéridine (1) + Benzène (2)

Trois types de groupement (ACH, CH₂ NH et Cy-CH₂), répartis selon :

$$\begin{array}{l} \text{Pipéridine} \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \mathbf{4} \text{ Cy-CH}_2 & \text{noté } n \\ \mathbf{Et} & \\ \mathbf{1} \text{ CH}_2 \text{NH} & \text{noté } p \end{array} \right. \\ \text{Benzène} \rightarrow \quad \mathbf{6} \text{ ACH} \quad \text{noté } o \end{array}$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R \quad , \quad \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$$

- **Calcul des termes combinatoires**

Dans le modèle UNIFAC Dortmund ces termes s'écrivent :

$$\ln \gamma_1^C = 1 - \frac{\varphi'_1}{x_1} + \ln \frac{\varphi'_1}{x_1} - \frac{1}{2} z q_1 \left(1 - \frac{\varphi_1}{\theta_1} + \ln \frac{\varphi_1}{\theta_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2^C = 1 - \frac{\varphi'_2}{x_2} + \ln \frac{\varphi'_2}{x_2} - \frac{1}{2} z q_2 \left(1 - \frac{\varphi_2}{\theta_2} + \ln \frac{\varphi_2}{\theta_2} \right)$$

Les volumes et surfaces de VANDERWAALS des groupements constituent ce système sont :

$$\begin{aligned} q_1 &= 4Q_n + Q_p & , & & q_2 &= 6Q_o \\ r_1 &= 4R_n + R_p & , & & r_2 &= 6R_o \end{aligned}$$

Les fractions superficielles des constituants de ce mélange sont :

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad , \quad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

Et les fractions volumique s'obtiennent par :

$$\varphi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad , \quad \varphi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

Les fractions superficielles des groupements constituant ce système sont :

$$\theta_n = \frac{Q_n x_n}{Q_p x_p + Q_n x_n + Q_o x_o} \quad , \quad \theta_p = \frac{Q_p x_p}{Q_p x_p + Q_n x_n + Q_o x_o} \quad , \quad \theta_o = \frac{Q_o x_o}{Q_p x_p + Q_n x_n + Q_o x_o}$$

Les fractions molaires des groupements sont exprimées par :

$$x_n = \frac{4x_1}{4x_1 + 1x_1 + 6x_2} \quad , \quad x_p = \frac{x_1}{4x_1 + 1x_1 + 6x_2} \quad , \quad x_o = \frac{6x_2}{4x_1 + 1x_1 + 6x_2}$$

φ'_i Étant égale, pour ce système a :

$$\varphi'_1 = (x_1 r_1^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4}) \quad , \quad \varphi'_2 = (x_2 r_2^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4})$$

Il suffit de remplacer la valeur de tous ces paramètres dans les équations donnant $\ln \gamma^C$.

- **Calcul des termes résiduels**

La partie résiduel étant identique à celle de l'UNIFAC original, elle est calculer comme suit :

$$\ln \gamma_1^R = 4 [\ln \Gamma_n - \ln \Gamma_n^{(1)}] + [\ln \Gamma_p - \ln \Gamma_p^{(1)}]$$

$$\ln \gamma_2^R = 6 [\ln \Gamma_o - \ln \Gamma_o^{(1)}]$$

Avec les logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements s'écrivent :

$$\ln \Gamma_n = Q_n \left[1 - \ln(\theta_p \Psi_{pn} + \theta_n \Psi_{nn} + \theta_o \Psi_{on}) - \left(\frac{\theta_p \Psi_{np}}{A} + \frac{\theta_n \Psi_{nn}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{no}}{C} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_p = Q_p \left[1 - \ln(\theta_p \Psi_{pp} + \theta_n \Psi_{np} + \theta_o \Psi_{op}) - \left(\frac{\theta_p \Psi_{pp}}{A} + \frac{\theta_n \Psi_{pn}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{po}}{C} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_o = Q_o \left[1 - \ln(\theta_p \Psi_{po} + \theta_n \Psi_{no} + \theta_o \Psi_{oo}) - \left(\frac{\theta_p \Psi_{op}}{A} + \frac{\theta_n \Psi_{on}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{oo}}{C} \right) \right]$$

$$\text{Avec } \begin{cases} A = \theta_p \Psi_{pp} + \theta_n \Psi_{np} + \theta_o \Psi_{op} \\ B = \theta_p \Psi_{pn} + \theta_n \Psi_{nn} + \theta_o \Psi_{on} \\ C = \theta_p \Psi_{po} + \theta_n \Psi_{no} + \theta_o \Psi_{oo} \end{cases}$$

Les paramètres d'interaction entre groupement dépendent de la température et se calculent par :

$$\begin{aligned} \Psi_{pn} &= \exp\left(-\frac{a_{pn} + b_{pn}T + c_{pn}T^2}{T}\right) & , & & \Psi_{np} &= \exp\left(-\frac{a_{np} + b_{np}T + c_{np}T^2}{T}\right) \\ \Psi_{po} &= \exp\left(-\frac{a_{po} + b_{po}T + c_{po}T^2}{T}\right) & , & & \Psi_{op} &= \exp\left(-\frac{a_{op} + b_{op}T + c_{op}T^2}{T}\right) \\ \Psi_{no} &= \exp\left(-\frac{a_{no} + b_{no}T + c_{no}T^2}{T}\right) & , & & \Psi_{on} &= \exp\left(-\frac{a_{on} + b_{on}T + c_{on}T^2}{T}\right) \end{aligned}$$

$$\Psi_{pp} = \Psi_{nn} = \Psi_{oo} = 1$$

Calcul des logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements de référence :

$$\ln \Gamma_n^{(1)} = Q_n \left[1 - \ln(\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_p^{(1)} \Psi_{pn}) - \left(\frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_p^{(1)} \Psi_{pn}} + \frac{\theta_p^{(1)} \Psi_{np}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{np} + \theta_p^{(1)} \Psi_{pp}} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_p^{(1)} = Q_p \left[1 - \ln(\theta_n^{(1)} \Psi_{np} + \theta_p^{(1)} \Psi_{pp}) - \left(\frac{\theta_p^{(1)} \Psi_{pp}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{np} + \theta_p^{(1)} \Psi_{pp}} + \frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{pn}}{\theta_p^{(1)} \Psi_{pn} + \theta_n^{(1)} \Psi_{nn}} \right) \right]$$

$$\text{Avec } \theta_n^{(1)} = \frac{\left(\frac{4}{5}\right) Q_n}{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p + \left(\frac{4}{5}\right) Q_n} \quad , \quad \theta_p^{(1)} = \frac{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p}{\left(\frac{1}{5}\right) Q_p + \left(\frac{4}{5}\right) Q_n} \quad \text{Pour Pipéridine pur.}$$

$$\ln \Gamma_o^{(1)} = 0 \quad \text{Pour Benzène pur.}$$

IV .6.3. Système Benzène + n-octane

Trois types de groupement (CH₃, CH₂ et ACH), répartis selon :

$$\text{n-octane} \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} 2 \text{ CH}_3 & \text{noté } m \\ \text{Et} & \\ 6 \text{ CH}_2 & \text{noté } n \end{array} \right.$$

$$\text{Benzène} \rightarrow 6 \text{ ACH} \quad \text{noté } o$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R, \quad \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$$

- **Calcul des termes combinatoires**

Dans le modèle UNIFAC Dortmund ces termes s'écrivent :

$$\ln \gamma_1^C = 1 - \frac{\varphi'_1}{x_1} + \ln \frac{\varphi'_1}{x_1} - \frac{1}{2} z q_1 \left(1 - \frac{\varphi_1}{\theta_1} + \ln \frac{\varphi_1}{\theta_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2^C = 1 - \frac{\varphi'_2}{x_2} + \ln \frac{\varphi'_2}{x_2} - \frac{1}{2} z q_2 \left(1 - \frac{\varphi_2}{\theta_2} + \ln \frac{\varphi_2}{\theta_2} \right)$$

Les volumes et surfaces de VANDERWAALS des groupements constituent ce système son:

$$\begin{array}{ll} q_1 = 2Q_m + 6Q_n & , \quad q_2 = 6Q_o \\ r_1 = 2R_m + 6R_n & , \quad r_2 = 6R_o \end{array}$$

Les fractions superficielles des constituants de ce mélange sont :

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2}, \quad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

Et les fractions volumique s'obtiennent par :

$$\varphi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}, \quad \varphi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

Les fractions superficielles des groupements constituant ce système sont :

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o} , \quad \theta_n = \frac{Q_n x_n}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o} , \quad \theta_o = \frac{Q_o x_o}{Q_n x_n + Q_m x_m + Q_o x_o}$$

Les fractions molaires des groupements sont exprimées par :

$$x_m = \frac{2x_1}{2x_1 + 6x_1 + 6x_2} , \quad x_n = \frac{6x_1}{2x_1 + 6x_1 + 6x_2} , \quad x_o = \frac{6x_2}{2x_1 + 6x_1 + 6x_2}$$

φ'_i étant égale, pour ce système a :

$$\varphi'_1 = (x_1 r_1^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4}) , \quad \varphi'_2 = (x_2 r_2^{3/4}) / (x_1 r_1^{3/4} + x_2 r_2^{3/4})$$

Il suffit de remplacer la valeur de tous ces paramètres dans les équations donnant $\ln \gamma^c$

- **Calcul des termes résiduels**

La partie résiduelle étant identique à celle de l'UNIFAC original, elle est calculée comme suit :

$$\ln \gamma_1^R = 2[\ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{(1)}] + 6[\ln \Gamma_n - \ln \Gamma_n^{(1)}]$$

$$\ln \gamma_2^R = 6[\ln \Gamma_o - \ln \Gamma_o^{(1)}]$$

Avec les logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements s'écrivent :

$$\ln \Gamma_m = Q_m \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{nm} + \theta_m \Psi_{mm} + \theta_o \Psi_{om}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{mn}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{mm}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{mo}}{C} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_n = Q_n \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{nn} + \theta_m \Psi_{nm} + \theta_o \Psi_{on}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{nn}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{nm}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{no}}{C} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_o = Q_o \left[1 - \ln(\theta_n \Psi_{no} + \theta_m \Psi_{mo} + \theta_o \Psi_{oo}) - \left(\frac{\theta_n \Psi_{on}}{A} + \frac{\theta_m \Psi_{om}}{B} + \frac{\theta_o \Psi_{oo}}{C} \right) \right]$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} A = \theta_n \Psi_{nn} + \theta_m \Psi_{mn} + \theta_o \Psi_{on} \\ B = \theta_n \Psi_{nm} + \theta_m \Psi_{mm} + \theta_o \Psi_{om} \\ C = \theta_n \Psi_{no} + \theta_m \Psi_{mo} + \theta_o \Psi_{oo} \end{array} \right.$$

Les paramètres d'interaction entre groupement dépendent de la température et se calculent par :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{no} = \exp\left(-\frac{a_{no} + b_{no}T + c_{no}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{on} = \exp\left(-\frac{a_{on} + b_{on}T + c_{on}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{mo} = \exp\left(-\frac{a_{mo} + b_{mo}T + c_{mo}T^2}{T}\right), \quad \Psi_{om} = \exp\left(-\frac{a_{om} + b_{om}T + c_{om}T^2}{T}\right)$$

$$\Psi_{nn} = \Psi_{mm} = \Psi_{oo} = 1$$

Calcul des logarithmes des coefficients d'activité résiduels de groupements de référence :

$$\ln \Gamma_m^{(1)} = Q_m \left[1 - \ln \left(\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm} \right) - \left(\frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{mn}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn}} + \frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{mm}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm}} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_n^{(1)} = Q_n \left[1 - \ln \left(\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn} \right) - \left(\frac{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nn} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mn}} + \frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{nm}}{\theta_n^{(1)} \Psi_{nm} + \theta_m^{(1)} \Psi_{mm}} \right) \right]$$

Avec $\theta_m^{(1)} = \frac{\left(\frac{2}{8}\right) Q_m}{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n + \left(\frac{2}{8}\right) Q_m}$, $\theta_n^{(1)} = \frac{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n}{\left(\frac{6}{8}\right) Q_n + \left(\frac{2}{8}\right) Q_m}$ Pour n-octane pur.

$$\ln \Gamma_0^{(1)} = 0 \quad \text{Pour Benzène pur.}$$

Chapitre v

V.1. Introduction

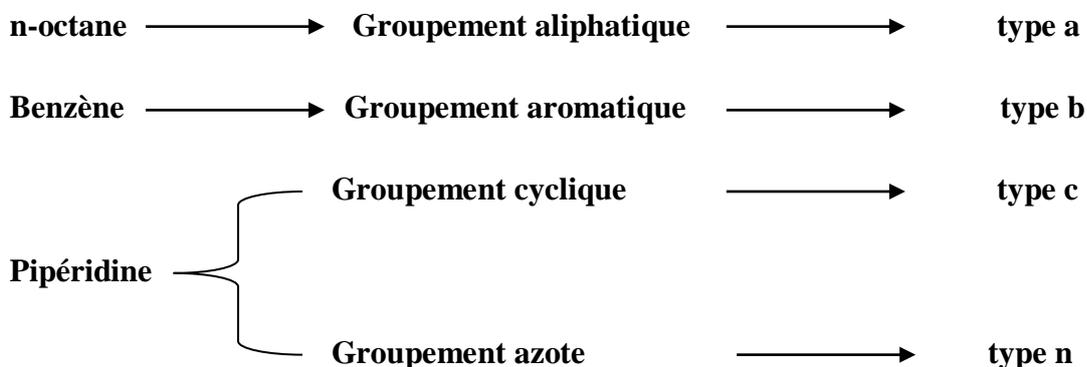
Dans ce chapitre nous exposons les formules permettant de calculer les fonctions thermodynamiques h^E et g^E des systèmes binaires étudiés, ainsi que les résultats obtenus en appliquant le modèle DISQUAC dans sa nouvelle version DISQUAC avec $Z = 4$, appliqué avec succès par plusieurs auteurs [17, 20,21, 22, 23,24] à des mélanges binaires.

L'application de ce modèle pour la détermination des fonctions thermodynamiques nécessite la connaissance des paramètres géométriques r_i , q_i et α_{si} ainsi que les paramètres thermodynamiques d'interéchange g_{st} et h_{st} définis dans le chapitre précédent.

Les paramètres géométriques ont été calculés par la méthode de Bondi [10,11], à partir des rayons et des distances interatomiques des atomes de chaque groupement et nous les avons exprimés par rapport au volume, V_{CH_4} , et à la surface, Q_{CH_4} de la molécule de méthane. Les paramètres thermodynamiques d'interéchange ont été pris de la littérature [17].

V.2. Paramètres géométriques

Nos produits sont composés de deux types de molécules, molécules hétérogène (pipéridine) formée d'une partie cyclique et d'une partie azote et de molécules homogène (n-octane et benzène). Ainsi nous distinguons quatre types de groupement ou de surfaces :



Les volumes V_G et les surfaces Q_G de ces groupements ont été calculés par la méthode de Bondi. Dans nos calculs, nous avons utilisé les volumes et les surfaces relatifs définis par les relations suivantes :

$$r_G = \frac{V_G}{V_{CH_4}} \quad , \quad q_G = \frac{Q_G}{Q_{CH_4}}$$

Les volumes r_i et les surfaces q_i de ces molécules, ont été calculés à partir des valeurs des groupements fonctionnels des constituant. Les fractions de surfaces α_{si} sont calculées à partir de la relation suivante :

$$\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i} \quad \text{avec } (s = a, b, c, n)$$

Les valeurs des paramètres géométriques des groupements fonctionnels et des molécules sont rassemblées respectivement dans les tableaux (4) et (5) [17].

$$\text{Volume relatif } r_G = \frac{V_G}{V_{CH_4}}$$

$$\text{Surfaces relative } q_G = \frac{Q_G}{Q_{CH_4}}$$

$$V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1} \quad , \quad Q_{CH_4} = 2.9 \cdot 10^5 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$$

Groupements fonctionnels	r_G	q_G	Type de surfaces
CH ₄	1.00000	1.00000	a
CH ₃ -	0.79848	0.73103	a
-CH ₂ -	0.59755	0.46552	a
C-CH ₂	0.58645	0.43277	c
>NH	0.47196	0.34138	n
=CH	0.47079	0.34483	b

Tableau 4 : Volume et Surface, relative pour Chaque type de groupement [17].

Composé	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{ci}	α_{ni}
Pipéridine	3.4042	2.5052	0.0000	0.0000	0.8637	0.1363
Benzène	2.8248	2.0724	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
n-Octane	5.1822	4.2552	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tableau 5 : Valeurs des volumes (r_i), surfaces (q_i) et fraction de surface (α_{si}) des molécules intervenant dans les mélanges étudiés [17].

V.3. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques d'interéchange intervenant dans les mélanges étudiés ont été déterminés par ajustement sur des mélanges ayant les mêmes types de surface de contact. Dans les systèmes étudiés nous avons six types de contact [17].

- **Contact aliphatique - aromatiques (ab)**

Les paramètres $\frac{g_{ab}}{RT}$ et $\frac{h_{ab}}{RT}$ ont été ajustés dans la littérature sur les mélanges benzène + alcanes normaux avec une contribution totalement dispersive. Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau (6) [17].

- **Contact aliphatique - cyclique (ac)**

Les paramètres $\frac{g_{ac}}{RT}$ et $\frac{h_{ac}}{RT}$ ont été ajustés dans la littérature sur le système cyclohexane + alcanes normaux avec une contribution dispersive uniquement. Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau (6) [14].

- **Contact aliphatique - azote (an)**

Il n'existe pas de mesure d'équilibre liquide-vapeur dans la littérature sur des systèmes comportant ce type de contact. Les paramètres d'interéchange dispersifs ont été pris de la littérature sur les mélanges amine secondaires linéaire + alcanes, et les paramètres d'interéchange quasichimique ont été ajustés de manière à reproduire les valeurs de h^E du mélange binaire pipéridine + octane n. Les valeurs des paramètres sont consignées dans le tableau (6) [17].

- **Contact aromatique - cyclique (bc)**

Les paramètres d'interéchange $\frac{g_{bc}}{RT}$ et $\frac{h_{bc}}{RT}$ ont été ajustés sur g_G et h^E à $x_1 = 0.5$ du mélange cyclohexane + benzène avec seulement, la contribution dispersive. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau (6) [17].

- **Contact aromatique - azote (bn)**

Les données d'équilibre liquide-vapeur n'existant pas, nous avons procédé de la manière suivante : nous avons pris comme base de départ les paramètres d'interéchange dispersif du mélange binaire triméthylamine + benzène pris de la littérature et avons fait varier ces paramètres tout en introduisant des paramètres d'interéchange quasi-chimiques de manière à reproduire les valeurs de h^E du système binaire pipéridine + benzène, les valeurs obtenues de ces paramètres sont regroupées dans le tableau (6) [17].

- **Contact cyclique - azote (cn)**

Les paramètres $\frac{g_{cn}}{RT}$ et $\frac{h_{cn}}{RT}$ ont été pris de la littérature et ont été ajustés sur les valeurs de g^E et h^E à $x_1 = 0.5$ du mélange pipéridine + cyclohexane, avec une contribution dispersive et une contribution quasichimique, et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau (6) [17].

Contact	Paramètres dispersifs		Paramètres quasi-chimiques	
	$\frac{g_{st}}{RT}$	$\frac{h_{st}}{RT}$	$\frac{g_{st}}{RT}$	$\frac{h_{st}}{RT}$
ab	0.26	0.56	0.00	0.00
ac	0.05	0.12	0.00	0.00
an	3.60	10.00	5.28	8.72
bc	0.24	0.56	0.00	0.00
bn	6.49	9.22	0.20	3.00
cn	3.60	10.00	5.28	9.08

Tableau (06): Valeurs des paramètres d'échange (g_{st} , h_{st}) entre chaque paires de groupement, intervenant dans les mélanges étudié [17].

V.4. Détermination de l'expression de h^E

La détermination de la chaleur de mélange h^E se fait par l'application de la relation :

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{h_{(disp)}^E}{RT} + \frac{h_{(quac)}^E}{RT}$$

V.5. Equilibre liquide solide

Comme dans le cas du calcul par la méthode UNIFAC Dortmund nous avons deux cas :

- Dans le cas idéal

L'équation général de liquidus dans le cas idéal est donné par :

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right]$$

- Dans le cas réel

Le calcul des températures de fusion de mélange sont effectué selon l'équation de liquidus :

$$\ln x_i = \frac{[\Delta H_{f,i} - C_p^{f,i}]}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right] + C_p^{f,i} \ln \frac{T}{T_{f,i}} - \ln \gamma_i$$

Avec $\ln \gamma_i = \frac{g_i^E}{RT}$

Et $\frac{g_i^E}{RT}$ est calculer par le model DISQUAC.

V.6. Equations de calculs pour les différents systèmes

V.6.1. Système N-octane (1) + pipéridine (2)

Pour ce système on retrouve trois types d'interaction dans ce système :

- ✓ une interaction de type **an** entre la partie azote de la pipéridine et l'alcane.
- ✓ une interaction de type **ac** entre l'alcane et la partie cyclique de la pipéridine.
- ✓ une interaction de type **cn** entre la partie cyclique et la partie azote de la pipéridine.

V.6.1.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif

$$\frac{g^E_{(disp)}}{RT} = (q_1x_1 + q_2x_2) \left[\frac{\xi_1\xi_2g_{12}^{disp}}{RT} \right]$$

$$\frac{g_{12}^{(disp)}}{RT} = -\frac{1}{RT} [(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})g_{an} + (\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2})g_{ac} + (\alpha_{c1} - \alpha_{c2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})g_{cn}]$$

V.6.1.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\frac{g^E_{(quac)}}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + Zq_1 \left(\alpha_{c1} \ln \frac{X_c\alpha_{c1}}{X_{c1}\alpha_c} + \alpha_{n1} \ln \frac{X_n\alpha_{n1}}{X_{n1}\alpha_n} \right) \right]$$

$$+ x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + Zq_2 \left(\alpha_{a2} \ln \frac{X_a\alpha_{a2}}{X_{a2}\alpha_a} \right) \right]$$

V.6.1.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{(q_1x_1 + q_2x_2) [\xi_1\xi_2h_{12}^{(disp)}]}{RT}$$

$$\frac{h_{12}^{(disp)}}{RT} = - \left[(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})h_{an} + (\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2})h_{ac} + (\alpha_{c1} - \alpha_{c2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})h_{cn} \right] / RT$$

V.6.1.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\begin{aligned} \frac{h_{(quac)}^E}{RT} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \frac{1}{RT} & \left[[X_a X_n - (\xi_1 X_{a1} X_{n1} + \xi_2 X_{a2} X_{n2})] \eta_{an} h_{an}^{(quac)} \right. \\ & + [X_c X_n - (\xi_1 X_{c1} X_{n1} + \xi_2 X_{c2} X_{n2})] \eta_{cn} h_{cn}^{(quac)} \\ & \left. + [X_a X_c - (\xi_1 X_{a1} X_{c1} + \xi_2 X_{a2} X_{c2})] \eta_{ac} h_{ac}^{(quac)} \right] \end{aligned}$$

- Les facteurs η_{st} sont définis par

$$\eta_{an} = \exp\left(-\frac{g_{an}}{ZRT}\right)$$

$$\eta_{cn} = \exp\left(-\frac{g_{cn}}{ZRT}\right)$$

$$\eta_{ac} = \exp\left(-\frac{g_{ac}}{ZRT}\right)$$

La résolution du système de Barker donné par l'équation (88) nous donne X_s et X_{is} avec $(i = 1, 2 \text{ et } s = a, c, n)$.

Dans le cas présent on obtient

$$\alpha_a = X_a (X_a + X_c \eta_{ac} + X_n \eta_{an})$$

$$\alpha_c = X_c (X_c + X_a \eta_{ac} + X_n \eta_{an})$$

$$\alpha_n = X_n (X_n + X_a \eta_{an} + X_c \eta_{cn})$$

$$\alpha_{a1} = X_{a1} (X_{a1} + X_{c1} \eta_{ac} + X_{n1} \eta_{an})$$

$$\alpha_{c1} = X_{c1} (X_{c1} + X_{a1} \eta_{ac} + X_{n1} \eta_{an})$$

$$\alpha_{n1} = X_{n1} (X_{n1} + X_{a1} \eta_{an} + X_{c1} \eta_{cn})$$

$$\alpha_{a2} = X_{a2} (X_{a2} + X_{c2} \eta_{ac} + X_{n2} \eta_{an})$$

$$\alpha_{c2} = X_{c2} (X_{c2} + X_{a2} \eta_{ac} + X_{n2} \eta_{an})$$

$$\alpha_{n2} = X_{n2} (X_{n2} + X_{a2} \eta_{an} + X_{c2} \eta_{cn})$$

V.6.2. Système Pipéridine (1) + Benzène (2)

On retrouve aussi trois types d'interaction dans ce système :

- ✓ une interaction de type **bn** entre la partie azote de la pipéridine et le benzène.
- ✓ une interaction de type **bc** entre le benzène et la partie cyclique de la pipéridine.
- ✓ une interaction de type **cn** entre la partie cyclique et la partie azote de la pipéridine.

V.6.2.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif

$$\frac{g^E_{(disp)}}{RT} = (q_1x_1 + q_2x_2) \left[\frac{\xi_1\xi_2g_{12}^{disp}}{RT} \right]$$

$$\frac{g_{12}^{(disp)}}{RT} = -[(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})g_{bn} + (\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2})g_{bc} + (\alpha_{c1} - \alpha_{c2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})g_{cn}]/RT$$

V.6.2.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\frac{g^E_{(quac)}}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + Zq_1 \left(\alpha_{c1} \ln \frac{X_c\alpha_{c1}}{X_{c1}\alpha_c} + \alpha_{n1} \ln \frac{X_n\alpha_{n1}}{X_{n1}\alpha_n} \right) \right] + x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + Zq_2 \left(\alpha_{b2} \ln \frac{X_b\alpha_{b2}}{X_{b2}\alpha_b} \right) \right]$$

V.6.2.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{(q_1x_1 + q_2x_2) [\xi_1\xi_2h_{12}^{(disp)}]}{RT}$$

$$\frac{h_{12}^{(disp)}}{RT} = -[(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})h_{bn} + (\alpha_{b1} - \alpha_{b2})(\alpha_{c1} - \alpha_{c2})h_{bc} + (\alpha_{c1} - \alpha_{c2})(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})h_{cn}]/RT$$

V.6.2.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\begin{aligned} \frac{g^{E(quac)}}{RT} = \frac{(q_1x_1+q_2x_2)}{RT} & \left[[X_b X_n - (\xi_1 X_{b1} X_{n1} + \xi_2 X_{b2} X_{n2})] \eta_{bn} h_{bn}^{(quac)} \right. \\ & + [X_c X_n - (\xi_1 X_{c1} X_{n1} + \xi_2 X_{c2} X_{n2})] \eta_{cn} h_{cn}^{(quac)} \\ & \left. + [X_b X_c - (\xi_1 X_{b1} X_{c1} + \xi_2 X_{b2} X_{c2})] \eta_{bc} h_{bc}^{(quac)} \right] \end{aligned}$$

- **Les facteurs η_{st} sont définis par**

$$\eta_{bn} = \exp\left(-\frac{g_{bn}}{ZRT}\right)$$

$$\eta_{cn} = \exp\left(-\frac{g_{cn}}{ZRT}\right)$$

$$\eta_{bc} = \exp\left(-\frac{g_{bc}}{ZRT}\right)$$

La résolution du système de Barker donné par l'équation (88) nous donne X_s et X_{is} avec $(i = 1,2 \text{ et } s = a, c, b)$.

Dans le cas présent on obtient

$$\alpha_b = X_b(X_b + X_c\eta_{bc} + X_n\eta_{bn})$$

$$\alpha_c = X_c(X_c + X_b\eta_{bc} + X_n\eta_{cn})$$

$$\alpha_n = X_n(X_n + X_b\eta_{bn} + X_c\eta_{cn})$$

$$\alpha_{b1} = X_{b1}(X_{b1} + X_{c1}\eta_{bc} + X_{n1}\eta_{bn})$$

$$\alpha_{c1} = X_{c1}(X_{c1} + X_{b1}\eta_{bc} + X_{n1}\eta_{cn})$$

$$\alpha_{n1} = X_{n1}(X_{n1} + X_{b1}\eta_{bn} + X_{c1}\eta_{cn})$$

$$\alpha_{b2} = X_{b2}(X_{b2} + X_{c2}\eta_{bc} + X_{n2}\eta_{bn})$$

$$\alpha_{c2} = X_{c2}(X_{c2} + X_{b2}\eta_{bc} + X_{n2}\eta_{cn})$$

$$\alpha_{n2} = X_{n2}(X_{n2} + X_{b2}\eta_{bn} + X_{c2}\eta_{cn})$$

V.6.3. Système Benzène (1) + n-octane (2)

On retrouve un seul type d'interaction dans ce système :

- ✓ une interaction de type **ab** entre le benzène et l'alcane.

V.6.3.1. L'enthalpie libre d'excès dispersif

$$\frac{g^E_{(disp)}}{RT} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \left[\frac{\xi_1 \xi_2 g_{12}^{(disp)}}{RT} \right]$$

$$\frac{g_{12}^{(disp)}}{RT} = -[(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})g_{ab}]/RT$$

V.6.3.2. L'enthalpie libre d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\frac{g^E_{(quac)}}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + Z q_1 \left(\alpha_{b1} \ln \frac{X_b \alpha_{b1}}{X_{b1} \alpha_b} \right) \right] + x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right. \\ \left. + Z q_2 \left(\alpha_{a2} \ln \frac{X_a \alpha_{a2}}{X_{a2} \alpha_a} \right) \right]$$

V.6.3.3. L'enthalpie d'excès DISPERSIVE

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{(q_1 x_1 + q_2 x_2) [\xi_1 \xi_2 h_{12}^{(disp)}]}{RT}$$

$$h_{12}^{(disp)} = -[(\alpha_{a1} - \alpha_{a2})(\alpha_{b1} - \alpha_{b2})h_{ab}]/RT$$

V.6.3.4. L'enthalpie d'excès QUASI-CHIMIQUE

$$\frac{g^E_{(quac)}}{RT} = \frac{(q_1 x_1 + q_2 x_2)}{RT} \left[[X_a X_b - (\xi_1 X_{a1} X_{b1} + \xi_2 X_{a2} X_{b2})] \eta_{ab} h_{ab}^{(quac)} \right]$$

- *Les facteurs η_{st} sont définis par*

$$\eta_{ab} = \exp\left(-\frac{g_{ab}}{ZRT}\right)$$

La résolution du système de Barker donné par l'équation (88) nous donne X_s et X_{is} avec $(i = 1,2 \text{ et } s = a, b)$.

Dans le cas présent on obtient

$$\alpha_a = X_a(X_a + X_b\eta_{ab})$$

$$\alpha_b = X_b(X_b + X_a\eta_{ab})$$

$$\alpha_{a1} = X_{a1}(X_{a1} + X_{b1}\eta_{ab})$$

$$\alpha_{b1} = X_{b1}(X_{b1} + X_{a1}\eta_{ab})$$

$$\alpha_{a2} = X_{a2}(X_{a2} + X_{b2}\eta_{ab})$$

$$\alpha_{b2} = X_{b2}(X_{b2} + X_{a2}\eta_{ab})$$

Chapitre VI

IV.1. Introduction

Ce chapitre, est consacré à la présentation des résultats obtenus après traitement de nos trois systèmes binaires à l'aide du modèles DISQUAC et de la méthode UNIFAC(Dortmund).

Tous les calculs (UNIFAC_Dortmund et DISQUAC) ont été effectués par deux applications que nous avons programmées avec Basic Visual studio 2010, dont les codes sources et interfaces sont présentés dans l'**Annexe (1)**.

Composé	ΔH_f (J/mol)	T_f (K)
Pipéridine	17855,9	262,4
Benzène	9928	278,6
n-octane	20742	216,4

Tableau 7 : Dans ce tableau nous avons, les variations de l'enthalpie standard de formation (ΔH_f) ainsi que les températures de fusion (T_f), des Trois constituants utilisés dans ce travail.

IV.2. Système n-Octane (1) + Pipéridine (2)

IV.2.1. Les enthalpies molaire d'excès (h^E)

Les résultats expérimentaux, ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund ainsi que ceux calculés par le modèle DISQUAC, de l'enthalpie molaire d'excès (h^E) sont respectivement reportés dans les tableaux (8), (9) et (10) :

X_1	h^E J/mol
0	0
0,099	493,4
0,2019	841,1
0,3006	1079,3
0,4005	1182,6
0,4489	1208,6
0,5	1231,4
0,5472	1218,3
0,5926	1168,1
0,605	1157,3
0,6181	1143,4
0,6593	1099,8
0,7016	1019,1
0,8004	767,7
0,8024	763,3
0,8989	447
1	0

Tableau 8 : Valeurs expérimentales de h^E , prises dans la littérature [17].

X_1	h^E J/mol
0	0
0,05	125,028
0,1	243,457
0,15	354,436
0,2	457,070
0,25	550,419
0,3	633,490
0,35	705,238
0,4	764,560
0,45	810,288
0,5	841,186
0,55	855,945
0,6	853,172
0,65	831,391
0,7	789,025
0,75	724,397
0,8	635,715
0,85	521,062
0,9	378,387
0,95	205,487
1	0

Tableau 9 : Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

X_1	h^E J/mol
0	0
0,05	261,996
0,1	466,453
0,15	638,603
0,2	784,807
0,25	908,798
0,3	1012,390
0,35	1096,090
0,4	1159,598
0,45	1202,207
0,5	1223,091
0,55	1221,497
0,6	1196,822
0,65	1148,589
0,7	1076,319
0,75	979,296
0,8	856,226
0,85	704,789
0,9	521,092
0,95	299,008
1	0

Tableau 10 : Valeurs de h^E calculées par le modèle DISQUAC.

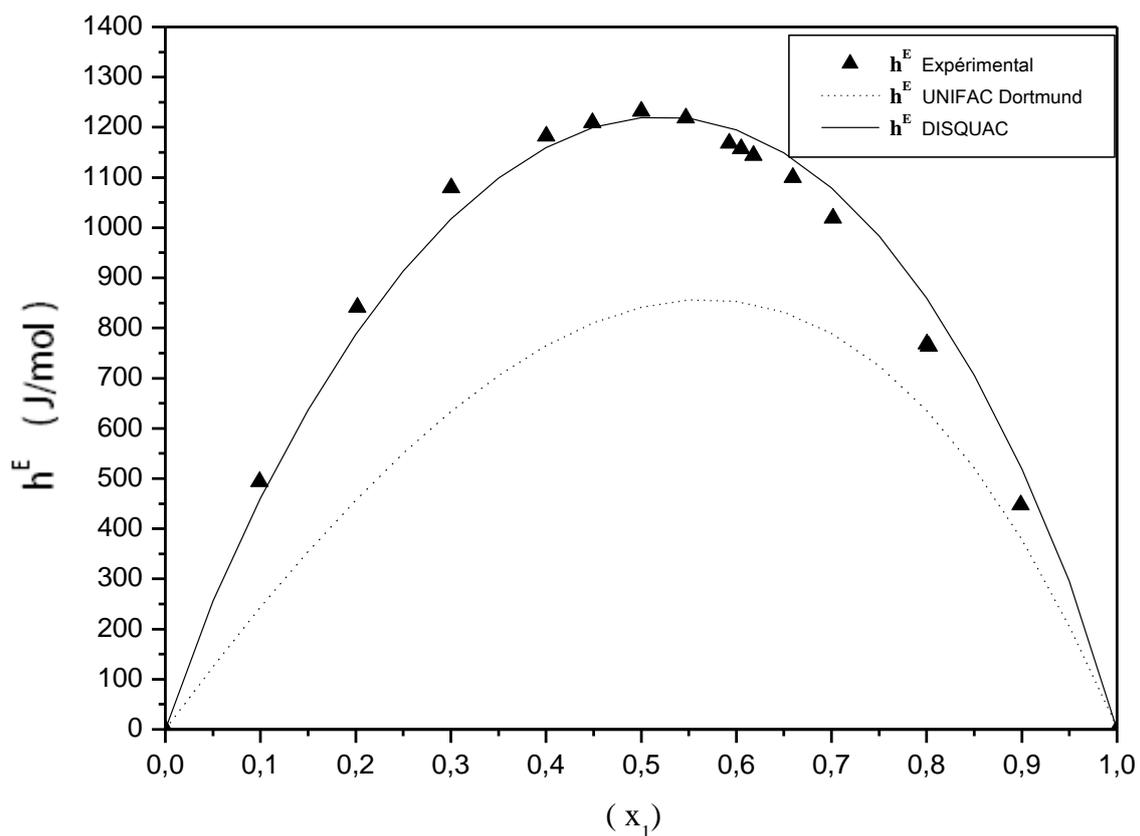


Figure 5 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système n-Octane (1) + Pipéridine (2).

IV.2.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)

Les résultats expérimentaux, ceux du cas Idéal, ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund ainsi que ceux calculés par le modèle DISQUAC, des températures de fusion de mélange ($T_{f,exp}$), ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) sont respectivement reportés dans les tableaux (11), (12), (13) et (14):

X_1	$T_{f,exp}/K$	T_E/K
0	262.4	214.8
0.097	258.0	
0.138	256.6	
0.247	254.3	
0.357	251.7	
0.455	248.2	
0.543	245.4	
0.623	242.3	
0.700	237.8	
0.767	227.4	
0.819	218.0	
0.946	216.8	
1	216.4	

Tableau 11 : Valeurs expérimentales des (T_f),
prises dans la littérature [17].

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0		262,4
0,05		260,6
0,1		258,9
0,15		257,1
0,2		255,3
0,25		253,3
0,3		251,3
0,35		249,1
0,4		246,8
0,45		244,4
0,5		241,8
0,55		238,9
0,6		235,9
0,65		232,4
0,7		228,6
0,75		224,3
0,8		219,2
0,85	213,3	212,9
0,9	214,4	
0,95	215,4	
1	216,4	

Tableau 12 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) Calculées
dans le cas idéal.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0		262,4
0,05		260,5
0,10		258,5
0,15		256,2
0,20		253,7
0,25		250,9
0,30		247,8
0,35		244,4
0,40		240,8
0,45		236,8
0,50		232,5
0,55		227,8
0,60		222,7
0,65		217
0,70	208,9	211,16
0,75	210,1	
0,80	211,3	
0,85	213,8	
0,90	214,1	
0,95	216,3	
1	216,4	

Tableau 13 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0		262,4
0,05		259,9
0,1		257,5
0,15		255,4
0,2		253,6
0,25		251,9
0,3		250,4
0,35		248,9
0,4		247,3
0,45		245,6
0,5		243,7
0,55		241,5
0,6		239,0
0,65		236,0
0,7		232,5
0,75		228,5
0,8	216,5	223,7
0,85	216,7	218,3
0,9	216,6	
0,95	216,5	
1	216,4	

Tableau 14: ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par le modèle DSQUAC.

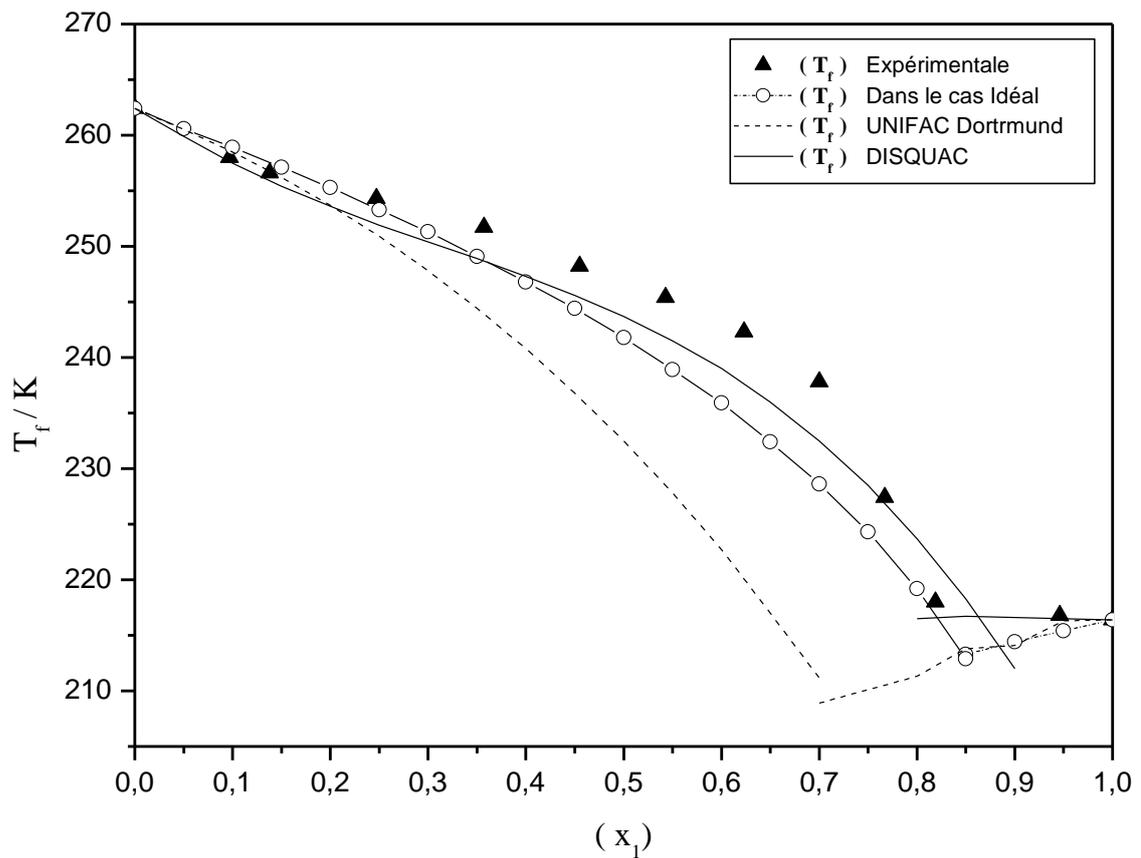


Figure 6: Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du système Octane (1) + Pipéridine (2).

IV.3. Système Pipéridine (1) + Benzène (2)

IV.3.1. Les Enthalpie molaire d'excès (h^E)

Pour ce système les résultats expérimentaux et ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund et le model DISQUAC, de l'enthalpie molaire d'excès (h^E) sont respectivement reportés dans les tableaux (15), (16) et (17) :

x_1	h^E J/mol
0	0
0,0995	208,759
0,1992	355,743
0,2998	451,491
0,35	482,162
0,4015	502,9183
0,4458	512,585
0,5008	514,524
0,5516	506,696
0,6614	458,488
0,7018	429,726
0,7992	334,223
0,905	183,749
1	0

Tableau 15 : Valeurs expérimentales de h^E , prises dans la littérature [17].

X_1	h^E J/mol
0	0
0,05	32,5
0,10	60,2
0,15	83,3
0,20	102,2
0,25	117,2
0,30	128,5
0,35	136,3
0,40	140,921
0,45	142,408
0,50	141,013
0,55	136,903
0,60	130,233
0,65	121,147
0,70	109,777
0,75	96,249
0,80	80,677
0,85	63,169
0,90	43,826
0,95	22,740
1	0

Tableau 16 : Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

X_1	h^E J/mol
0	0
0,05	121,712
0,1	223,795
0,15	302,241
0,2	363,599
0,25	412,453
0,3	451,691
0,35	482,797
0,4	506,122
0,45	521,171
0,5	526,881
0,55	521,899
0,6	504,868
0,65	474,704
0,7	430,874
0,75	373,684
0,8	304,551
0,85	226,289
0,9	143,388
0,95	62,294
1	0

Tableau 17 : Valeurs de h^E calculées par le modèle DISQUAC.

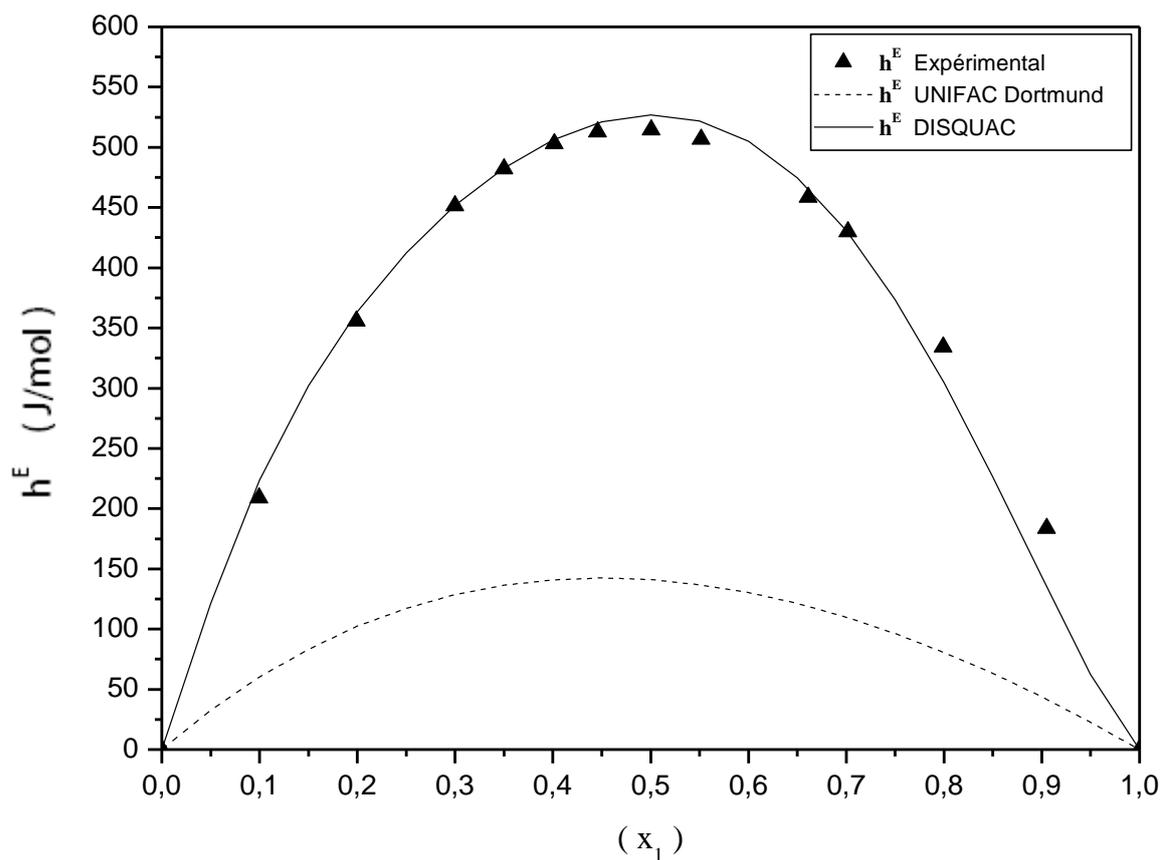


Figure 7: Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système Pipéridine (1) + Benzène(2).

IV.3.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)

Les résultats expérimentaux, ceux du cas Idéal, ainsi que ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund et le model DISQUAC, des températures de fusion de mélange ($T_{f,exp}$), ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) sont respectivement reportés dans les tableaux (18), (19), (20) et (21):

X_1	$T_{f,exp}/K$	T_E/K
0	278,6	241,5
0,095	275,6	
0,231	270,5	
0,402	264,1	
0,6	255,9	
0,728	249,2	
0,861	250,6	
0,945	260	
1	264,4	

Tableau 18 : Valeurs expérimentales des(T_f), prises dans la littérature [17].

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	274,9	
0,1	271,5	
0,15	268,1	
0,2	264,5	
0,25	260,7	
0,3	256,9	
0,35	252,8	
0,4	248,6	
0,45	244,2	238,9
0,5	239,5	241,8
0,55		244,4
0,6		246,8
0,65		249,1
0,7		251,3
0,75		253,3
0,8		255,3
0,85		257,1
0,9		258,9
0,95		260,6
1		262,4

Tableau 19 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées dans le cas idéal.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	274,9	
0,1	271,4	
0,15	267,7	
0,2	263,9	
0,25	259,8	
0,3	255,5	
0,35	250,9	
0,4	245,9	
0,45	240,7	236,9
0,5	235	240,2
0,55		243,2
0,6		246
0,65		248,5
0,7		250,9
0,75		253,1
0,8		255,1
0,85		257
0,9		258,9
0,95		260,6
1		262,4

Tableau 20 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	276,8	
0,1	274,8	
0,15	272,1	
0,2	268,9	
0,25	265,2	
0,3	261	
0,35	256,7	
0,4	251,8	
0,45	246,5	246
0,5		248,6
0,55		251,1
0,6		252,9
0,65		254,9
0,7		256,3
0,75		257,7
0,8		258,6
0,85		260
0,9		260,5
0,95		261,3
1		262,4

Tableau 21 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par le model DSQUAC.

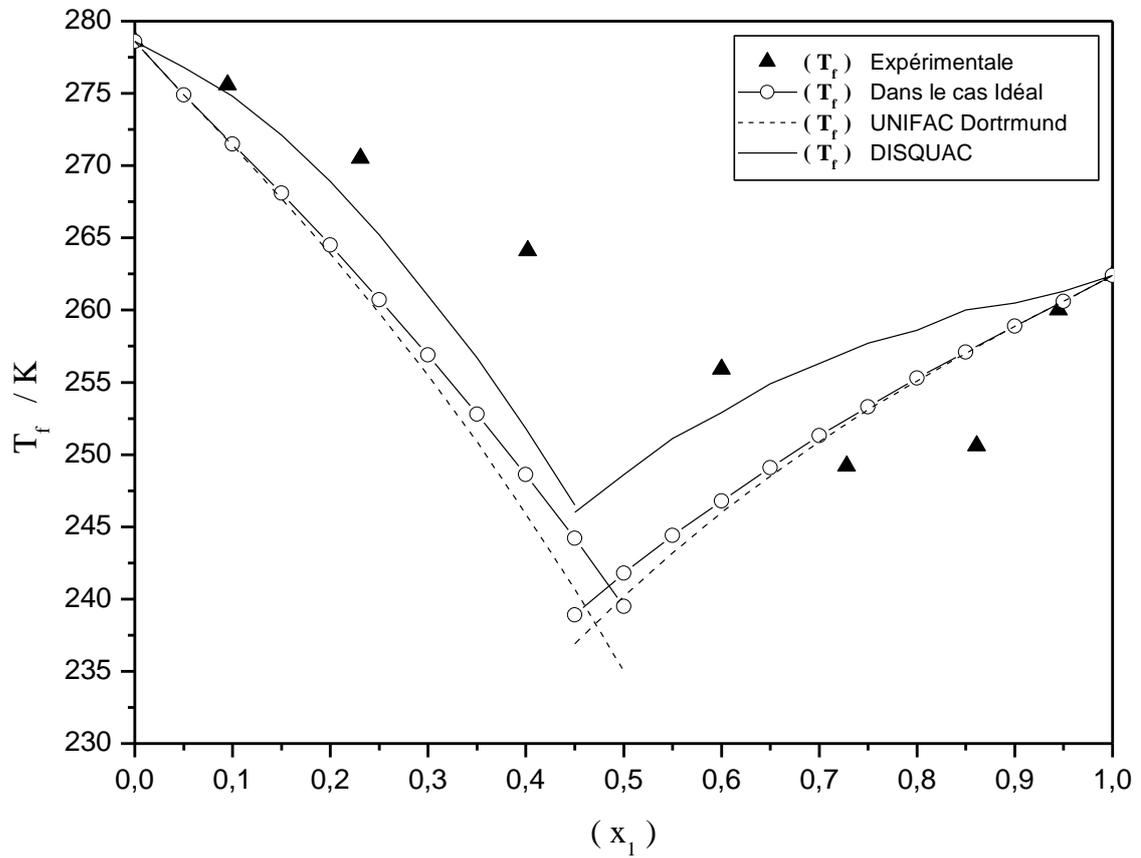


Figure 8 : Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du système Pipéridine (1) + Benzène (2).

IV.4. Système n-octane (1) +Benzène (2)

IV.4.1. Les Enthalpie molaire d'excès (h^E)

Pour ce système les résultats expérimentaux, ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund et le modèle DISQUAC, de l'enthalpie molaire d'excès (h^E) sont respectivement reportés dans les tableaux (22), (23) et (24) :

X_1	h^E J/mol
0	0
0,1056	274,9
0,2002	517,3
0,2999	729,4
0,4089	888,4
0,5035	958,8
0,5462	969,6
0,6292	953,1
0,6556	936,9
0,7999	740,2
0,8934	483,9
0,9504	256,2
1	0

Tableau 22 : Valeurs expérimental de h^E prise dans la littérature [17].

X_1	h^E J/mol
0	0
0,05	213,5
0,1	393,0
0,15	541,4
0,2	661,3
0,25	754,8
0,3	824,0
0,35	870,6
0,4	896,4
0,45	902,8
0,5	891,1
0,55	862,5
0,6	818,1
0,65	759,0
0,7	686,0
0,75	600,0
0,8	501,8
0,85	392,0
0,9	271,4
0,95	140,5
1	1

Tableau23 : Valeurs de h^E calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

x_1	h^E J/mol
0	0
0,05	266,5
0,1	480,9
0,15	650,3
0,2	780,6
0,25	876,6
0,3	942,5
0,35	981,8
0,4	997,4
0,45	991,8
0,5	967,2
0,55	925,6
0,6	868,6
0,65	797,6
0,7	714,0
0,75	618,7
0,8	512,9
0,85	397,3
0,9	272,9
0,95	140,2
1	0

Tableau 24 : Valeurs de h^E calculées par le modèle DSQUAC.

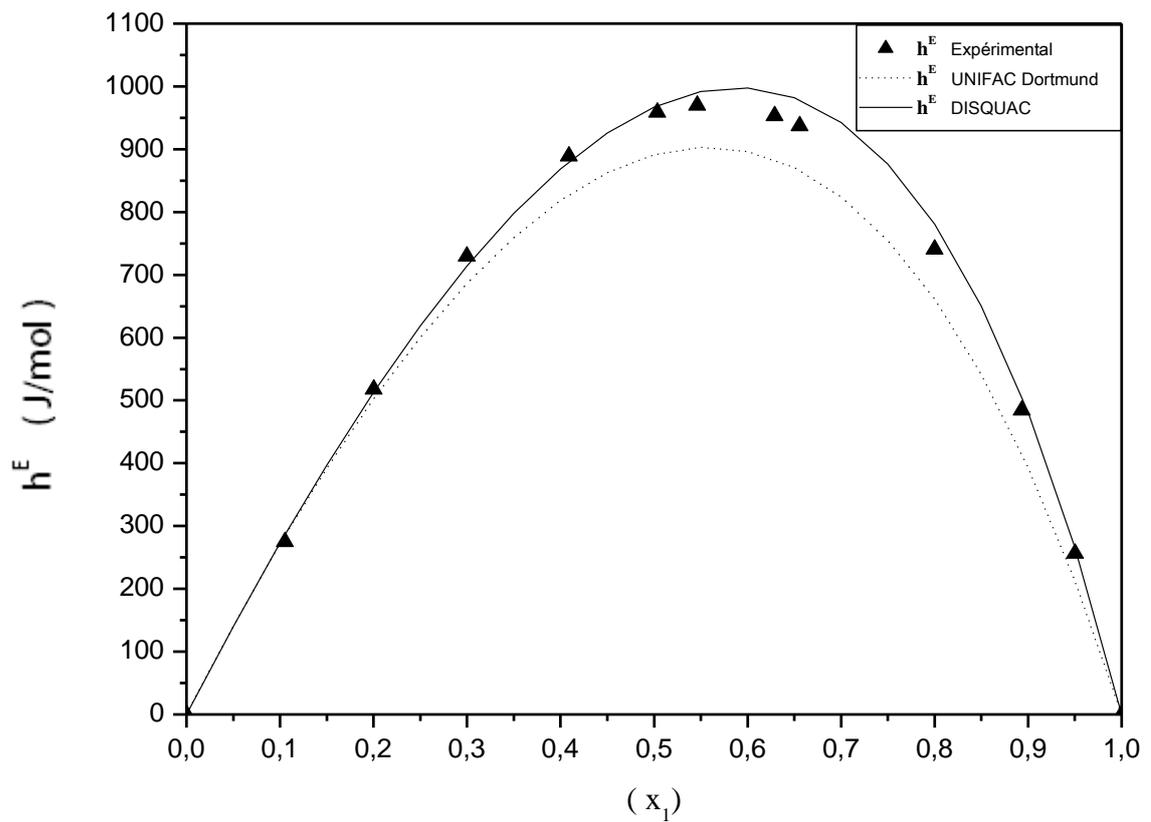


Figure 9 : Comparaison de la théorie avec l'expérience pour l'enthalpie molaire d'excès à 303.15 K, pour le système n-octane (1) + Benzène (2).

IV.4.2. Les températures de fusion de mélange ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$)

Les résultats expérimentaux, ceux du cas Idéal, ainsi que ceux calculés par la méthode UNIFAC Dortmund et le modèle DISQUAC, des températures de fusion de mélange ($T_{f,exp}$), ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) sont respectivement reportés dans les tableaux (25), (26), (27) et (28):

X_1	$T_{f,exp}/K$	T_E/K
0	278,6	214,6
0,132	274,9	
0,38	270	
0,525	264,3	
0,581	248,9	
0,6478	229,9	
0,754	216,7	
0,846	214,8	
0,927	215,1	
1	216,4	

Tableau 25 : Valeurs expérimentales des (T_f), prises dans la littérature [17].

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	274,9	
0,1	271,5	
0,15	268,1	
0,2	264,5	
0,25	260,7	
0,3	256,9	
0,35	252,8	
0,4	248,6	
0,45	244,2	
0,5	239,5	
0,55	234,6	
0,6	229,3	
0,65	223,5	
0,7	217,3	209,8
0,75	210,3	211,1
0,8		212,2
0,85		213,3
0,9		214,4
0,95		215,4
1		216,4

Tableau 26 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées dans le cas Idéal.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	274,9	
0,1	270,9	
0,15	266,5	
0,2	261,6	
0,25	256,4	
0,3	250,9	
0,35	245,1	
0,4	239	
0,45	232,5	
0,5	225,8	
0,55	218,6	
0,6	211,1	205
0,65	203,2	207
0,7		208,8
0,75		210,4
0,8		211,8
0,85		213,1
0,9		214,3
0,95		215,4
1		216,4

Tableau 27 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par la méthode UNIFAC Dortmund.

X_1	$T_{f,1}/K$	$T_{f,2}/K$
0	278,6	
0,05	274,6	
0,1	271,6	
0,15	269	
0,2	266,7	
0,25	264,4	
0,3	262,2	
0,35	259,8	
0,4	257,3	
0,45	254,5	
0,5	251,3	
0,55	247,8	
0,6	243,8	
0,65	239,1	
0,7	233,7	
0,75	227,2	
0,8	219,5	
0,85	209,8	210,6
0,9		212,6
0,95		214,5
1		216,4

Tableau 28 : ($T_{f,1}$) et ($T_{f,2}$) calculées par le modèle DSQUAC.

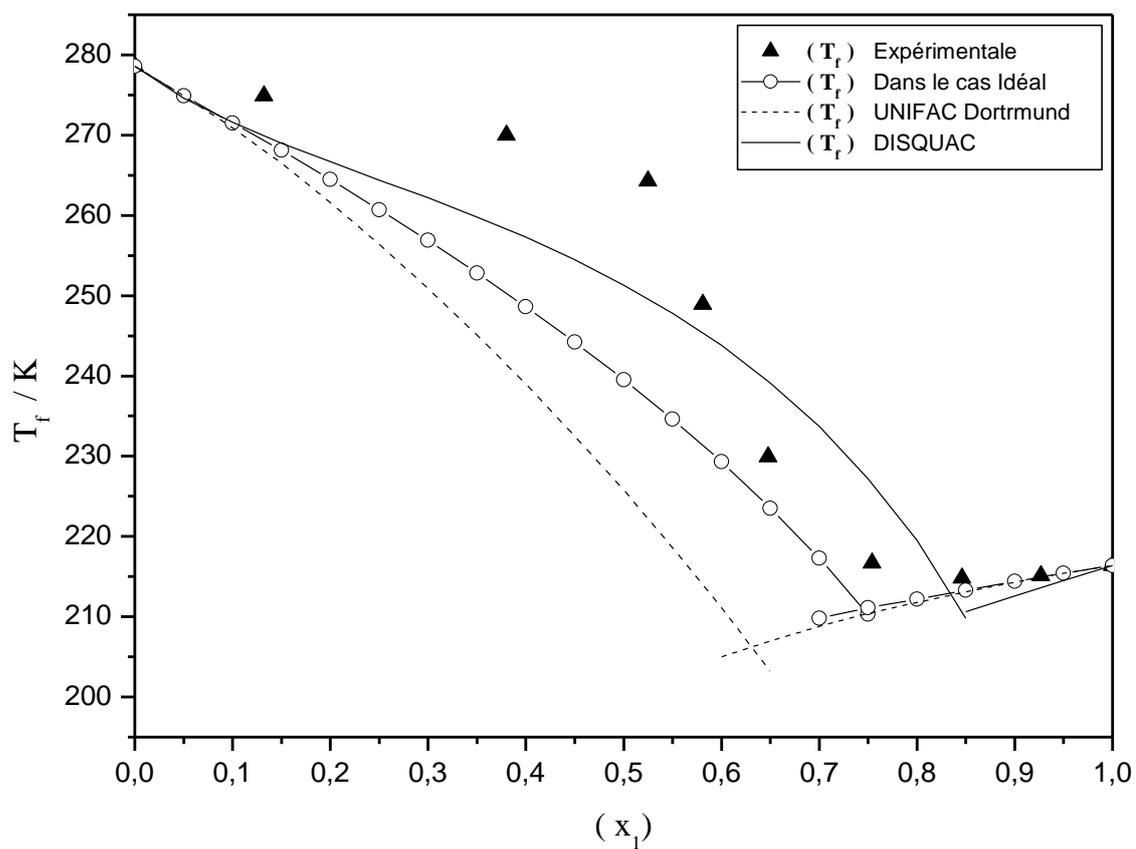


Figure 10 : Comparaison de la théorie avec l'expérience et le cas idéal pour le Diagramme d'équilibre Liquide Solide du systemen-octane (1) +Benzène (2).

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, en premier lieu, nous avons exposé la méthode UNIFAC Dortmund et le modèle du réseau rigide dans sa nouvelle version dispersive et quasi-chimique (DISQUAC).

Nous avons en suite, développé toutes les équations nécessaires au calcul par les deux approches pour les trois systèmes pipéridine + n – octane , pipéridine + benzène , benzène + n – octane et nous avons programmé deux applications permettant de modéliser deux propriétés thermodynamiques, l'enthalpie molaire d'excès et le diagramme d'équilibre liquide-solide de tous mélanges binaires de molécules n'excédant pas deux type de groupement chacun.

En fin, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'enthalpie molaire d'excès et au diagramme d'équilibre liquide-solide pour les trois systèmes binaires donnés.

Nous avons calculé les enthalpies d'excès de ces mélanges avec ces deux modèles et nous avons tracé ces dernières en fonction de la fraction molaire d'un des constituants avec les valeurs expérimentales.

Nous remarquons sur les figures (5 et 7) des deux systèmes (pipéridine+n-octane) et (pipéridine+benzène), que les valeurs calculées avec le modèle DISQUAC est en excellente cohérence avec les valeurs expérimentales. Par contre un écart remarquable est enregistré avec celles calculées par la méthode UNIFAC Dortmund , ceci est essentiellement dû au fait d'avoir pris les paramètres du (C_y -NH) à la place du (NH) pour la pipéridine, au phénomène de proximité de groupements fonctionnels qui n'est pas pris en considération dans le cas de la méthode UNIFAC Dortmund et aux valeurs des paramètres d'interactions pris dans la littérature qui ont été ajustés sur des systèmes totalement différents des systèmes étudiés .

Sur la figure (9) du système (benzène+n-octane) nous remarquons que les courbes calculées avec le modèle DISQUAC est en excellente cohérence avec les valeurs expérimentales, tandis que un léger écart est enregistré avec les valeurs calculé par UNIFAC Dortmund, ceci est aussi essentiellement dû au phénomène de proximité de groupements fonctionnels et aux valeurs des paramètres d'interaction.

Nous avons également tracé les diagrammes d'équilibre liquide-solide de ces mélanges figure (6,8 et 10) qui sont tous des diagrammes à eutectique simple, et la aussi pour les mêmes raisons avancées ci-dessus sur les enthalpies d'excès, nous enregistrons un décalage entre les branches du liquidus calculées dans le cas réel en exprimant les coefficients d'activité avec la méthode UNIFAC et le model DISQUAC. Et nous avons aussi calculé et tracé les branches de liquidus dans le cas idéal qui ne suivent pas l'allure des valeurs expérimentales, ceci est du tout simplement à la non idéalité du mélange étudié.

En conclusion nous pouvons dire que :

Les deux approches donnent toutes les deux, une excellente symétrie de la représentation de l'enthalpie molaire d'excès, dans les trois mélanges.

Ce travail a permis de montrer que le modèle DISQUAC peut représenter mais également prévoir les différentes propriétés thermodynamiques : Nous savons, en effet, que dans son ensemble, le modèle DISQUAC permet une meilleure corrélation des données expérimentales.

Avec le modèle UNIFAC dans sa version modifiée de Dortmund, les enthalpies molaires d'excès (h^E) et les équilibres liquide-solide sont, généralement, pas bien restitués, Néanmoins, le grand avantage de ce modèle reste son importante banque de données qui peut être utilisé pour de très nombreux systèmes .

Ce travail, ne représente qu'une petite contribution à l'investigation des mélanges binaires ,il doit être élargi à la détermination expérimentale de diverses propriétés thermodynamiques (équilibres liquide-solide, coefficients d'activité à dilution infinie, chaleurs de mélange, volumes d'excès, ...) et à l'application d'autres méthodes ou modèles d'estimation des fonctions d'excès afin de mettre en évidence les phénomènes existant en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PAUL J. FLORY. Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10:51, 1942.
- [2] MAURICE L. HUGGINS. Some properties of solutions of long-chain compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(1):151–158, January 1942.
- [3] J. VIDAL, *Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Edition Technip, Paris, 1997.
- [4] M. SIMOND, Mémoire de Master 2, UBP (UFR Sciences et Technologies), Clermont-Ferrand, (2010).
- [5] A. J. STAVERMAN. The entropy of High polymer solutions. Generalization of formulae. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 69 :163–174, 1950.
- [6] E. A. GUGGENHEIM. *Mixtures*. Oxford University Press, 1952.
- [7] GRANT M. WILSON. Vapor-liquid equilibrium. xi. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130, January 1964.
- [8] JOHN M. ABRAMS, DENIS S. PRAUSNITZ. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 21:116–128, 1975.
- [9] G. MAURER and J. M. PRAUSNITZ. On the derivation and extension of the unique equation. *Fluid Phase Equilibria*, 2(2):91–99, 1978.
- [10] A. BONDI. VAN DER WAALS volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, March 1964.
- [11] A. BONDI. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. John Wiley and Sons, Inc., 605 Third Ave., New York, N. Y., 1968.
- [12] J. RASMUSSEN P. FREDENSLUND, AA. GMEHLING. Group-contribution estimation of activity coefficient in nonideal liquid mixtures. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 21 :1086–1099, 1975.
- [13] GMEHLING, J.; FISHER K.; Li, J.; SCHILLER, M. Status and results of group contribution methods. *Pure & Appl. Chem.* 1993, 65, 919-926.

- [14] SKJOLD-JORGESEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979, 18, 714-722.
- [15] LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 2274-2286.
- [16] WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 1372 - 1381.
- [17] H.SIFAOU, Thèse de Magister, UMM Tizi-Ouzou, (1999)
- [18] <http://chemthermo.ddbst.com/Parameters/2012-01-18%20modified%20UNIFAC.txt>
Vu le 07 juin 2013.
- [19] F.DER GAL, Thèse de Magister, UABB, Tlemcen, (2006)
- [20] A. AIT-KACI, Thèse d'état, UCB Lyon I, (1982)
- [21] A. AIT-KACI Thèse de doctorat de 3eme cycle, UCB Lyon I (1989)
- [22] H. BENMAKHLOUF, Thèse de Magister, USTHB Alger (1989)
- [23] A.YAHYAOU, Thèse de Magister, USTHB Alger, (1992).
- [24] H.V. KEHIAIAN, J.P.E.GROLIER, G.C.BENSON,
J-Chim Phys, (1978), 75, 1031-1048
- [25] H.V. KEHIAIAN
The Thermodynamic of Organic Mixtures Research project
TOM-80, Status Report, 6th International conference on
Thermodynamics, IUPAC, Merseburg, 51, (1980).
- [26] H.V. KEHIAIAN, J.P.E GROLIER, M.R. KECHAVARZ, G.C.BENSON,
O.KIYOHARA, Y.P.HANDA, Fluid Phase Eq, (1981), 7, 95
- [27] H.V. KEHIAIAN, J.P.E GROLIER, M.R. KECHAVARZ G.C. BENSON, Fluid Phase
Eq, (1980), 5, 159
- [28] H.V. KEHIAIAN, B. MARONGIU, Thermochemica ACTA, (1987), 45, 122
- [29] E.A. GUGGENHEIM, Mixtures, Clarendon Press, Oxford, (1952).
- [30] J.A.BARKER, J.Chem.Phys, (1952), 20, 10, 1528

Annexe

Annexe (1) Applications Utilisées pour les calculs théoriques

Les calculs théoriques (UNIFAC_Dortmund et DISQUAC) très longs nécessitent l'outil informatique et par cela le choix d'un langage de programmation.

Dans ce travail on a choisi Visual Basic.Net qui a permis l'élaboration de deux applications l'une pour L'UNIFAC et l'autre pour le DISQUAC.

Annexe (1).1 Présentation du Visual Basic.Net

BASIC est un acronyme pour Beginner's All-purpose Symbolic Instruction Code.

Les huit principes de conception du BASIC étaient :

- Etre facile d'utilisation pour les débutants (Beginner)
- Etre un langage généraliste (All-purpose)
- Autoriser l'ajout de fonctionnalités pour les experts (tout en gardant le langage simple pour les débutants).
- Etre interactif.
- Fournir des messages d'erreur clairs et conviviaux.
- Avoir un délai de réaction faible pour les petits programmes.
- Ne pas nécessiter la compréhension du matériel de l'ordinateur.
- Isoler l'utilisateur du système d'exploitation.

De ce langage -le BASIC- est né le Visual Basic. Le VB permet le développement rapide d'applications, la création d'interfaces utilisateur graphiques ainsi que l'accès aux bases de données.

Le Visual Basic est un langage de haut niveau. Il a d'emblée intégré les concepts graphiques et visuels pour les programmes que l'on concevait avec. Il faut savoir que les premières versions de VB, sorties au début des années 1990, tournaient sous DOS et utilisaient des caractères semblables à des lettres pour simuler une fenêtre.

Aujourd'hui, le VB a laissé place au VB .NET. Le suffixe .NET spécifie en fait qu'il nécessite le Framework .NET de Microsoft afin de pouvoir être exécuté.

Le Framework .NET de Microsoft) est une immense bibliothèque informatique contenant des outils qui vont faciliter la vie du développeur. Le Framework .NET est compatible avec le Visual Basic et d'autres langages tels que le C#, le F#, le J# etc.

Parmi les logiciels les plus célèbres conçus avec ce langage on peut trouver Microsoft office Word, Excel, PowerPoint ...

Annexe (1).2 Présentation des applications

Nos deux applications dotés d'interface permette le calcul des (h^E) et (T_f) de mélange pour tous mélange binaire de molécules n'excédant pas deux type de groupement chacune.

- Application pour le calcul UNIFAC Dortmund

Figure 11 : Interface d'introduction des paramètres géométrique, nombres de chaque type de groupement, températures et enthalpies molaires de fusions, ainsi que la Température de travail.

Figure 12 : Interface d'introduction des paramètres interactionnels

Les figures (11) et (12) représentent, les deux interfaces qui apparaissent successivement en cliquant sur [calculer] puis [Ok], après avoir remplis tous les champs correspondant aux différents paramètres nécessaires aux calculs les résultats s'affichent sur la première figure, et la touche [envoyer vers Excel], permet l'envoi direct des résultats dans un tableau Excel.

- **Programme de l'application UNIFAC Dortmund**

```
Public Class abc

    Dim epsi As Decimal

    Dim x1 As Decimal    Dim x2 As Decimal    Dim q1 As Decimal
    Dim q2 As Decimal    Dim r1 As Decimal    Dim r2 As Decimal

    Const R As Decimal = 8.314 , Const Z As Decimal = 10

    Dim a(3, 3) As Decimal    Dim b(3, 3) As Decimal    Dim c(3, 3) As Decimal
    Dim psi(3, 3) As Decimal
    Dim tab1(1) As String    Dim tab2(1) As String    Dim tab3(1) As String
    Dim tab4(1) As String

    Private Sub Button1_Click(sender As System.Object, e As
System.EventArgs) Handles Button1.Click

        Try

            Form1.TextBox1.Text = ""
            Form1.TextBox2.Text = ""
            Form1.TextBox3.Text = ""
            Form1.TextBox4.Text = ""
            Form1.TextBox5.Text = ""

            HE.Show()

            epsi = Form1.eps.Text

            q1 = Form1.Nbr_m.Text * Form1.Qm.Text + Form1.Nbr_n.Text *
Form1.Qn.Text
            q2 = Form1.Nbr_o.Text * Form1.Qo.Text + Form1.Nbr_p.Text *
Form1.Qp.Text

            r1 = Form1.Nbr_m.Text * Form1.Rm.Text + Form1.Nbr_n.Text *
Form1.Rn.Text
            r2 = Form1.Nbr_o.Text * Form1.Ro.Text + Form1.Nbr_p.Text *
Form1.Rp.Text

            a(0, 0) = TextBox1.Text
            a(0, 1) = TextBox2.Text
            a(0, 2) = TextBox3.Text
            a(0, 3) = TextBox30.Text
            a(1, 0) = TextBox6.Text
            a(1, 1) = TextBox5.Text
            a(1, 2) = TextBox4.Text
```

```
a(1, 3) = TextBox29.Text  
a(2, 0) = TextBox9.Text  
a(2, 1) = TextBox8.Text  
a(2, 2) = TextBox7.Text  
a(2, 3) = TextBox28.Text  
a(3, 0) = TextBox34.Text  
a(3, 1) = TextBox33.Text  
a(3, 2) = TextBox32.Text  
a(3, 3) = TextBox31.Text
```

```
b(0, 0) = TextBox18.Text  
b(0, 1) = TextBox17.Text  
b(0, 2) = TextBox16.Text  
b(0, 3) = TextBox41.Text  
b(1, 0) = TextBox15.Text  
b(1, 1) = TextBox14.Text  
b(1, 2) = TextBox13.Text  
b(1, 3) = TextBox40.Text  
b(2, 0) = TextBox12.Text  
b(2, 1) = TextBox11.Text  
b(2, 2) = TextBox10.Text  
b(2, 3) = TextBox39.Text  
b(3, 0) = TextBox38.Text  
b(3, 1) = TextBox37.Text  
b(3, 2) = TextBox36.Text  
b(3, 3) = TextBox35.Text
```

```
c(0, 0) = TextBox27.Text  
c(0, 1) = TextBox26.Text  
c(0, 2) = TextBox25.Text  
c(0, 3) = TextBox45.Text  
c(1, 0) = TextBox24.Text  
c(1, 1) = TextBox23.Text  
c(1, 2) = TextBox22.Text  
c(1, 3) = TextBox44.Text  
c(2, 0) = TextBox21.Text  
c(2, 1) = TextBox20.Text  
c(2, 2) = TextBox19.Text  
c(2, 3) = TextBox43.Text  
c(3, 0) = TextBox48.Text  
c(3, 1) = TextBox47.Text  
c(3, 2) = TextBox46.Text  
c(3, 3) = TextBox42.Text
```

```
x1 = 0.001
```

```
x2 = 0.999
```

```
BackgroundWorker1.RunWorkerAsync ()
```

```
Catch ex As Exception  
    MsgBox(ex.Message, vbInformation, "Erreur !")  
End Try
```

```
End Sub
```

```
Private Sub abc_FormClosing(sender As Object, e As  
System.Windows.Forms.FormClosingEventArgs) Handles Me.FormClosing  
    Form1.Enabled = True  
End Sub
```

```
Private Sub BackgroundWorker1_DoWork(sender As System.Object, e As
```

System.ComponentModel.DoWorkEventArgs) Handles BackgroundWorker1.DoWork

```

Dim l As Integer = 0

While x1 <= 1

    Array.Resize(tab1, tab1.Length + 1)
    Array.Resize(tab2, tab1.Length + 1)
    Array.Resize(tab3, tab1.Length + 1)
    Array.Resize(tab4, tab1.Length + 1)

    tab1(l) = x1 & " "
    tab2(l) = x2 & " "

    Dim teta1 As Decimal = (x1 * q1) / (x1 * q1 + x2 * q2)
    Dim teta2 As Decimal = (x2 * q2) / (x1 * q1 + x2 * q2)

    Dim fi1 As Decimal = (x1 * r1) / (x1 * r1 + x2 * r2)
    Dim fi2 As Decimal = (x2 * r2) / (x1 * r1 + x2 * r2)

    Dim fip1 As Decimal = (x1 * Math.Pow(r1, 3 / 4)) / (x1 *
Math.Pow(r1, 3 / 4) + x2 * Math.Pow(r2, 3 / 4))
    Dim fip2 As Decimal = (x2 * Math.Pow(r2, 3 / 4)) / (x1 *
Math.Pow(r1, 3 / 4) + x2 * Math.Pow(r2, 3 / 4))

    Dim xm As Decimal = (Form1.Nbr_m.Text * x1) / (Form1.Nbr_m.Text *
x1 + Form1.Nbr_n.Text * x1 + Form1.Nbr_o.Text * x2 + Form1.Nbr_p.Text *
x2)
    Dim xn As Decimal = (Form1.Nbr_n.Text * x1) / (Form1.Nbr_m.Text *
x1 + Form1.Nbr_n.Text * x1 + Form1.Nbr_o.Text * x2 + Form1.Nbr_p.Text *
x2)
    Dim xo As Decimal = (Form1.Nbr_o.Text * x2) / (Form1.Nbr_m.Text *
x1 + Form1.Nbr_n.Text * x1 + Form1.Nbr_o.Text * x2 + Form1.Nbr_p.Text *
x2)
    Dim xp As Decimal = (Form1.Nbr_p.Text * x2) / (Form1.Nbr_m.Text *
x1 + Form1.Nbr_n.Text * x1 + Form1.Nbr_o.Text * x2 + Form1.Nbr_p.Text *
x2)

    Dim tetam As Decimal = (Form1.Qm.Text * xm) / (Form1.Qn.Text *
xn + Form1.Qm.Text * xm + Form1.Qo.Text * xo + Form1.Qp.Text * xp)
    Dim tetan As Decimal = (Form1.Qn.Text * xn) / (Form1.Qn.Text *
xn + Form1.Qm.Text * xm + Form1.Qo.Text * xo + Form1.Qp.Text * xp)
    Dim tetao As Decimal = (Form1.Qo.Text * xo) / (Form1.Qn.Text *
xn + Form1.Qm.Text * xm + Form1.Qo.Text * xo + Form1.Qp.Text * xp)
    Dim tetap As Decimal = (Form1.Qp.Text * xp) / (Form1.Qn.Text *
xn + Form1.Qm.Text * xm + Form1.Qo.Text * xo + Form1.Qp.Text * xp)

    Dim lngama1comb As Decimal = 1 - fip1 / x1 + Math.Log(fip1 /
x1) - (1 / 2) * Z * q1 * (1 - fi1 / teta1 + Math.Log(fi1 / teta1))
    Dim lngama2comb As Decimal = 1 - fip2 / x2 + Math.Log(fip2 /
x2) - (1 / 2) * Z * q2 * (1 - fi2 / teta2 + Math.Log(fi2 / teta2))

'
'   m   n   o   p
'   '   '   '   '
'   '   m   +   +   +   +
'   '   n   +   +   +   +
'   '   o   +   +   +   +
'   '   p   +   +   +   +

Dim temperature As Decimal = Form1.T_min.Text

```

```

Dim pas As Decimal = 0

While (temperature + pas) <= Form1.T_max.Text
    psi(0, 0) = 1
    psi(0, 1) = Math.Exp(-((a(0, 1) + b(0, 1) * (temperature +
pas) + c(0, 1) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(0, 2) = Math.Exp(-((a(0, 2) + b(0, 2) * (temperature + pas) + c(0, 2) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(0, 3) = Math.Exp(-((a(0, 3) + b(0, 3) * (temperature + pas) + c(0, 3) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(1, 0) = Math.Exp(-((a(1, 0) + b(1, 0) * (temperature + pas) + c(1, 0) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(1, 1) = 1
    psi(1, 2) = Math.Exp(-((a(1, 2) + b(1, 2) * (temperature +
pas) + c(1, 2) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(1, 3) = Math.Exp(-((a(1, 3) + b(1, 3) * (temperature + pas) + c(1, 3) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(2, 0) = Math.Exp(-((a(2, 0) + b(2, 0) * (temperature + pas) + c(2, 0) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(2, 1) = Math.Exp(-((a(2, 1) + b(2, 1) * (temperature + pas) + c(2, 1) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(2, 2) = 1
    psi(2, 3) = Math.Exp(-((a(2, 3) + b(2, 3) * (temperature +
pas) + c(2, 3) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(3, 0) = Math.Exp(-((a(3, 0) + b(3, 0) * (temperature + pas) + c(3, 0) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    psi(3, 1) = Math.Exp(-((a(3, 1) + b(3, 1) * (temperature +
pas) + c(3, 1) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
psi(3, 2) = Math.Exp(-((a(3, 2) + b(3, 2) * (temperature + pas) + c(3, 2) *
Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    psi(3, 3) = 1

    Dim Aa As Decimal = tetan * psi(1, 1) + tetam * psi(0, 1) +
tetao * psi(2, 1) + tetap * psi(3, 1)
    Dim Bb As Decimal = tetan * psi(1, 0) + tetam * psi(0, 0) +
tetao * psi(2, 0) + tetap * psi(3, 0)
    Dim Cc As Decimal = tetan * psi(1, 2) + tetam * psi(0, 2) +
tetao * psi(2, 2) + tetap * psi(3, 2)
    Dim Dd As Decimal = tetan * psi(1, 3) + tetam * psi(0, 3) +
tetao * psi(2, 3) + tetap * psi(3, 3)

    Dim lnrom As Decimal = Form1.Qm.Text * (1 - Math.Log(tetan
* psi(1, 0) + tetam * psi(0, 0) + tetao * psi(2, 0) + tetap * psi(3, 0)) -
((tetan * psi(0, 1)) / Aa + (tetam * psi(0, 0)) / Bb + (tetao * psi(0, 2))
/ Cc + (tetap * psi(0, 3)) / Dd))
    Dim lnron As Decimal = Form1.Qn.Text * (1 - Math.Log(tetan
* psi(1, 1) + tetam * psi(0, 1) + tetao * psi(2, 1) + tetap * psi(3, 1)) -
((tetan * psi(1, 1)) / Aa + (tetam * psi(1, 0)) / Bb + (tetao * psi(1, 2))
/ Cc + (tetap * psi(1, 3)) / Dd))
    Dim lnroo As Decimal = Form1.Qo.Text * (1 - Math.Log(tetan
* psi(1, 2) + tetam * psi(0, 2) + tetao * psi(2, 2) + tetap * psi(3, 2)) -
((tetan * psi(2, 1)) / Aa + (tetam * psi(2, 0)) / Bb + (tetao * psi(2, 2))
/ Cc + (tetap * psi(2, 3)) / Dd))
    Dim lnrop As Decimal = Form1.Qp.Text * (1 - Math.Log(tetan
* psi(1, 3) + tetam * psi(0, 3) + tetao * psi(2, 3) + tetap * psi(3, 3)) -
((tetan * psi(3, 1)) / Aa + (tetam * psi(3, 0)) / Bb + (tetao * psi(3, 2))
/ Cc + (tetap * psi(3, 3)) / Dd))

    Dim tetam_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_m.Text /
(Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) * Form1.Qm.Text) /
(((Form1.Nbr_m.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) *

```

```
Form1.Qm.Text) + (Form1.Nbr_n.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text))
* Form1.Qn.Text)
```

```
Dim tetan_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_n.Text /
(Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) * Form1.Qn.Text) /
(((Form1.Nbr_m.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) *
Form1.Qm.Text) + (Form1.Nbr_n.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text))
* Form1.Qn.Text)
```

```
Dim tetao_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_o.Text /
(Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text)) * Form1.Qo.Text) /
(((Form1.Nbr_p.Text / (Form1.Nbr_p.Text + Form1.Nbr_o.Text)) *
Form1.Qp.Text) + (Form1.Nbr_o.Text / (Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text))
* Form1.Qo.Text)
```

```
Dim tetap_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_p.Text /
(Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text)) * Form1.Qp.Text) /
(((Form1.Nbr_p.Text / (Form1.Nbr_p.Text + Form1.Nbr_o.Text)) *
Form1.Qp.Text) + (Form1.Nbr_o.Text / (Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text))
* Form1.Qo.Text)
```

' Calcul des logarithmes des coefficients d'activité
résiduels de groupements de référence

```
Dim lnrom_1 As Decimal = Form1.Qm.Text * (1 -
Math.Log(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0)) - ((tetan_1 * psi(0,
1)) / (tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) + (tetam_1 * psi(0, 0)) /
(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0))))
```

```
Dim lnron_1 As Decimal = Form1.Qn.Text * (1 -
Math.Log(tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) - ((tetan_1 * psi(1,
1)) / (tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) + (tetam_1 * psi(1, 0)) /
(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0))))
```

```
Dim lnroo_1 As Decimal = Form1.Qo.Text * (1 -
Math.Log(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2)) - ((tetap_1 * psi(2,
3)) / (tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) + (tetao_1 * psi(2, 2)) /
(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2))))
```

```
Dim lnrop_1 As Decimal = Form1.Qp.Text * (1 -
Math.Log(tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) - ((tetap_1 * psi(3,
3)) / (tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) + (tetao_1 * psi(3, 2)) /
(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2))))
```

```
Dim lngamalresid As Decimal = Form1.Nbr_m.Text * (lnrom -
lnron_1) + Form1.Nbr_n.Text * (lnron - lnron_1)
```

```
Dim lngama2resid As Decimal = Form1.Nbr_o.Text * (lnroo -
lnroo_1) + Form1.Nbr_p.Text * (lnrop - lnrop_1)
```

```
Dim lngama1 As Decimal = lngama1comb + lngamalresid
```

```
Dim lngama2 As Decimal = lngama2comb + lngama2resid
```

```
Dim f1 As Decimal = (Form1.DHfil.Text / R) * (1 /
Form1.Tflp.Text - 1 / (Form1.T_min.Text + pas)) - lngama1
```

```
' Dim f1 As Decimal = ((Form1.DHfil.Text - Form1.Cpfl.Text
* Form1.Tflp.Text) / R) * (1 / Form1.Tflp.Text - 1 / (Form1.T_min.Text +
pas)) + Form1.Cpfl.Text * Math.Log((Form1.T_min.Text + pas) /
Form1.Tflp.Text) - lngama1
```

```
If (temperature + pas) = Form1.T_max.Text Or Math.Abs(f1 -
Math.Log(x1)) <= epsi Then
```

```
    If temperature + pas = Form1.T_max.Text Then
        tab3(1) = " "
```

```
    Else
```

```
        tab3(1) = temperature + pas & " "
```

```
    End If
```

```
    Exit While
```

```
End If
```

```

        pas = pas + 0.1
    End While
    pas = 0

    While (temperature + pas) <= Form1.T_max.Text
        psi(0, 0) = 1
    psi(0, 1) = Math.Exp(-((a(0, 1) + b(0, 1) * (temperature + pas) + c(0, 1) *
    Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(0, 2) = Math.Exp(-((a(0, 2) + b(0, 2) * (temperature +
    pas) + c(0, 2) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(0, 3) = Math.Exp(-((a(0, 3) + b(0, 3) * (temperature +
    pas) + c(0, 3) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(1, 0) = Math.Exp(-((a(1, 0) + b(1, 0) * (temperature +
    pas) + c(1, 0) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(1, 1) = 1
        psi(1, 2) = Math.Exp(-((a(1, 2) + b(1, 2) * (temperature +
    pas) + c(1, 2) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(1, 3) = Math.Exp(-((a(1, 3) + b(1, 3) * (temperature +
    pas) + c(1, 3) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    psi(2, 0) = Math.Exp(-((a(2, 0) + b(2, 0) * (temperature + pas) + c(2, 0) *
    Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(2, 1) = Math.Exp(-((a(2, 1) + b(2, 1) * (temperature +
    pas) + c(2, 1) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    psi(2, 2) = 1
        psi(2, 3) = Math.Exp(-((a(2, 3) + b(2, 3) * (temperature +
    pas) + c(2, 3) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    psi(3, 0) = Math.Exp(-((a(3, 0) + b(3, 0) * (temperature +
    pas) + c(3, 0) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
        psi(3, 1) = Math.Exp(-((a(3, 1) + b(3, 1) * (temperature +
    pas) + c(3, 1) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    'pn      3, 1
        psi(3, 2) = Math.Exp(-((a(3, 2) + b(3, 2) * (temperature +
    pas) + c(3, 2) * Math.Pow((temperature + pas), 2)) / (temperature + pas)))
    'po      3, 2
        psi(3, 3) = 1
    'pp      3, 3

        Dim Aa As Decimal = tetan * psi(1, 1) + tetam * psi(0, 1) +
    tetao * psi(2, 1) + tetap * psi(3, 1)
        Dim Bb As Decimal = tetan * psi(1, 0) + tetam * psi(0, 0) +
    tetao * psi(2, 0) + tetap * psi(3, 0)
        Dim Cc As Decimal = tetan * psi(1, 2) + tetam * psi(0, 2) +
    tetao * psi(2, 2) + tetap * psi(3, 2)
        Dim Dd As Decimal = tetan * psi(1, 3) + tetam * psi(0, 3) +
    tetao * psi(2, 3) + tetap * psi(3, 3)

        Dim lnrom As Decimal = Form1.Qm.Text * (1 - Math.Log(tetan
    * psi(1, 0) + tetam * psi(0, 0) + tetao * psi(2, 0) + tetap * psi(3, 0)) -
    ((tetan * psi(0, 1)) / Aa + (tetam * psi(0, 0)) / Bb + (tetao * psi(0, 2))
    / Cc + (tetap * psi(0, 3)) / Dd))
        Dim lnron As Decimal = Form1.Qn.Text * (1 - Math.Log(tetan
    * psi(1, 1) + tetam * psi(0, 1) + tetao * psi(2, 1) + tetap * psi(3, 1)) -
    ((tetan * psi(1, 1)) / Aa + (tetam * psi(1, 0)) / Bb + (tetao * psi(1, 2))
    / Cc + (tetap * psi(1, 3)) / Dd))
        Dim lnroo As Decimal = Form1.Qo.Text * (1 - Math.Log(tetan
    * psi(1, 2) + tetam * psi(0, 2) + tetao * psi(2, 2) + tetap * psi(3, 2)) -
    ((tetan * psi(2, 1)) / Aa + (tetam * psi(2, 0)) / Bb + (tetao * psi(2, 2))
    / Cc + (tetap * psi(2, 3)) / Dd))
        Dim lnrop As Decimal = Form1.Qp.Text * (1 - Math.Log(tetan
    * psi(1, 3) + tetam * psi(0, 3) + tetao * psi(2, 3) + tetap * psi(3, 3)) -
    ((tetan * psi(3, 1)) / Aa + (tetam * psi(3, 0)) / Bb + (tetao * psi(3, 2))

```

```
/ Cc + (tetap * psi(3, 3)) / Dd))
```

```
Dim tetam_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_m.Text /
(Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) * Form1.Qm.Text) /
(((Form1.Nbr_m.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) *
Form1.Qm.Text) + (Form1.Nbr_n.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text))
* Form1.Qn.Text)
```

```
Dim tetan_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_n.Text /
(Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) * Form1.Qn.Text) /
(((Form1.Nbr_m.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text)) *
Form1.Qm.Text) + (Form1.Nbr_n.Text / (Form1.Nbr_m.Text + Form1.Nbr_n.Text))
* Form1.Qn.Text)
```

```
Dim tetao_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_o.Text /
(Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text)) * Form1.Qo.Text) /
(((Form1.Nbr_p.Text / (Form1.Nbr_p.Text + Form1.Nbr_o.Text)) *
Form1.Qp.Text) + (Form1.Nbr_o.Text / (Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text))
* Form1.Qo.Text)
```

```
Dim tetap_1 As Decimal = ((Form1.Nbr_p.Text /
(Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text)) * Form1.Qp.Text) /
(((Form1.Nbr_p.Text / (Form1.Nbr_p.Text + Form1.Nbr_o.Text)) *
Form1.Qp.Text) + (Form1.Nbr_o.Text / (Form1.Nbr_o.Text + Form1.Nbr_p.Text))
* Form1.Qo.Text)
```

```
' Calcul des logarithmes des coefficients d'activité
résiduels de groupements de référence
```

```
Dim lnrom_1 As Decimal = Form1.Qm.Text * (1 -
Math.Log(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0)) - ((tetan_1 * psi(0,
1)) / (tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) + (tetam_1 * psi(0, 0)) /
(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0))))
```

```
Dim lnron_1 As Decimal = Form1.Qn.Text * (1 -
Math.Log(tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) - ((tetan_1 * psi(1,
1)) / (tetan_1 * psi(1, 1) + tetam_1 * psi(0, 1)) + (tetam_1 * psi(1, 0)) /
(tetan_1 * psi(1, 0) + tetam_1 * psi(0, 0))))
```

```
Dim lnroo_1 As Decimal = Form1.Qo.Text * (1 -
Math.Log(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2)) - ((tetap_1 * psi(2,
3)) / (tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) + (tetao_1 * psi(2, 2)) /
(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2))))
```

```
Dim lnrop_1 As Decimal = Form1.Qp.Text * (1 -
Math.Log(tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) - ((tetap_1 * psi(3,
3)) / (tetap_1 * psi(3, 3) + tetao_1 * psi(2, 3)) + (tetao_1 * psi(3, 2)) /
(tetap_1 * psi(3, 2) + tetao_1 * psi(2, 2))))
```

```
Dim lngamalresid As Decimal = Form1.Nbr_m.Text * (lnrom -
lnron_1) + Form1.Nbr_n.Text * (lnron - lnron_1)
```

```
Dim lngama2resid As Decimal = Form1.Nbr_o.Text * (lnroo -
lnroo_1) + Form1.Nbr_p.Text * (lnrop - lnrop_1)
```

```
Dim lngama1 As Decimal = lngama1comb + lngamalresid
```

```
Dim lngama2 As Decimal = lngama2comb + lngama2resid
```

```
Dim f2 As Decimal = (Form1.DHfi2.Text / R) * (1 /
Form1.Tf2p.Text - 1 / (Form1.T_min.Text + pas)) - lngama2
```

```
If (temperature + pas) = Form1.T_max.Text Or Math.Abs(f2 -
Math.Log(x2)) <= epsi Then
```

```
    If temperature + pas = Form1.T_max.Text Then
        tab4(1) = " "
```

```
    Else
        tab4(1) = temperature + pas & " "
```

```
    End If
```

```
        Exit While
    End If
    pas = pas + 0.1
End While

If x1 = 0.001 Then
    x1 = 0
End If
x1 = x1 + 0.05
x2 = 1 - x1

BackgroundWorker1.ReportProgress(x1)

If x1 = 1 Then
    x1 = 0.999
    x2 = 0.001
End If
l = l + 1

End While

End Sub

Private Sub BackgroundWorker1_ProgressChanged(sender As Object, e As
System.ComponentModel.ProgressChangedEventArgs) Handles
BackgroundWorker1.ProgressChanged
    If e.ProgressPercentage * 100 <= 100 Then
        ProgressBar1.Value = e.ProgressPercentage * 100
    End If
End Sub

Private Sub BackgroundWorker1_RunWorkerCompleted(sender As Object, e As
System.ComponentModel.RunWorkerCompletedEventArgs) Handles
BackgroundWorker1.RunWorkerCompleted
    For l As Integer = 0 To tab1.Length - 1
        Form1.TextBox2.Text = Form1.TextBox2.Text & tab1(l) & vbNewLine
        Form1.TextBox4.Text = Form1.TextBox4.Text & tab2(l) & vbNewLine
        Form1.TextBox3.Text = Form1.TextBox3.Text & tab3(l) & vbNewLine
        Form1.TextBox5.Text = Form1.TextBox5.Text & tab4(l) & vbNewLine
    Me.Close()
    Next
End Sub

Private Sub ProgressBar1_Click(sender As System.Object, e As
System.EventArgs) Handles ProgressBar1.Click

End Sub
End Class
```

- Application pour le calcul DISQUAC

Figure 13 : Interface d'introduction des volumes et surfaces relative, des paramètres d'inter échange, températures et enthalpies molaires de fusions, ainsi que la Température de travail.

Après avoir remplis tous les champs correspondant aux différents paramètres nécessaires au calcul les résultats s'affiche sur la première figure, et la touche [envoyer vers Excel], permet l'envoi direct des résultats dans un tableau Excel.

- Programme de l'application DISQUAC

```
Imports Excel = Microsoft.Office.Interop.Excel
```

```
Imports System.IO
```

```
Public Class Form1
```

```
    Dim T_0 As Decimal = 298.15
```

```
    Dim R As Decimal = 8.314
```

```
    Dim Z As Decimal = 4
```

```
    Dim x_1 As Decimal
```

```
    Dim x_2 As Decimal
```

```
    Dim err As Decimal = 0.001
```

```
    Dim errr As Decimal = 0.001
```

```
    Private Sub Button1_Click(sender As System.Object, e As System.EventArgs) Handles Button1.Click
```

```

Dim alpha_b1 As Decimal = TextBox1.Text
Dim alpha_c1 As Decimal = TextBox2.Text
Dim alpha_n1 As Decimal = TextBox4.Text
Dim alpha_b2 As Decimal = TextBox6.Text
Dim alpha_c2 As Decimal = TextBox3.Text
Dim alpha_n2 As Decimal = TextBox5.Text

x_1 = 0.001
x_2 = 0.999

While x_1 <= 1

    TextBox10.Text = TextBox10.Text & x_1 & " " & vbNewLine
'Math.Round(x1, 2)
    TextBox8.Text = TextBox8.Text & x_2 & " " & vbNewLine

    Dim psilon_1 As Decimal = (q_1.Text * x_1) / (q_1.Text * x_1 +
q_2.Text * x_2)
    Dim psilon_2 As Decimal = (q_2.Text * x_2) / (q_1.Text * x_1 +
q_2.Text * x_2)

    Dim fi_1 As Decimal = (r_1.Text * x_1) / (r_1.Text * x_1 +
r_2.Text * x_2)
    Dim fi_2 As Decimal = (r_2.Text * x_2) / (r_1.Text * x_1 +
r_2.Text * x_2)

    Dim alpha_b As Decimal = alpha_b1 * psilon_1 + alpha_b2 *
psilon_2
    Dim alpha_c As Decimal = alpha_c1 * psilon_1 + alpha_c2 *
psilon_2
    Dim alpha_n As Decimal = alpha_n1 * psilon_1 + alpha_n2 *
psilon_2

    Dim temperature As Decimal = T_min.Text
    Dim pas As Decimal = 0

    Dim trouve1 As Boolean = False
    Dim trouve2 As Boolean = False

    Dim g_bn_quac2 As Decimal = g_bn_quac.Text + h_bn_quac.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim g_bc_quac2 As Decimal = g_bc_quac.Text + h_bc_quac.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim g_cn_quac2 As Decimal = g_cn_quac.Text + h_cn_quac.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim g_bn_disp2 As Decimal = g_bn_disp.Text + h_bn_disp.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim g_bc_disp2 As Decimal = g_bc_disp.Text + h_bc_disp.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim g_cn_disp2 As Decimal = g_cn_disp.Text + h_cn_disp.Text *
((T_0 / Tze.Text) - 1)

    Dim h_bn_quac2 As Decimal = h_bn_quac.Text * (T_0 / Tze.Text)

```

```

Dim h_bc_quac2 As Decimal = h_bc_quac.Text * (T_0 / Tze.Text)
Dim h_cn_quac2 As Decimal = h_cn_quac.Text * (T_0 / Tze.Text)

Dim h_bn_disp2 As Decimal = h_bn_disp.Text * (T_0 / Tze.Text)
Dim h_bc_disp2 As Decimal = h_bc_disp.Text * (T_0 / Tze.Text)
Dim h_cn_disp2 As Decimal = h_cn_disp.Text * (T_0 / Tze.Text)

Dim N_bn As Decimal = Math.Exp(-g_bn_quac2 / (Z))
Dim N_bc As Decimal = Math.Exp(-g_bc_quac2 / (Z))
Dim N_cn As Decimal = Math.Exp(-g_cn_quac2 / (Z))

Dim X_b, X_b1, X_b2 As Decimal
Dim X_c, X_c1, X_c2 As Decimal
Dim X_n, X_n1, X_n2 As Decimal

For X_b = 0 To 1 Step 0.002
    For X_c = 0 To 1 Step 0.002
        For X_n = 0 To 1 Step 0.002
            If Math.Abs(alpha_b - (X_b * (X_b + X_c * N_bc +
X_n * N_bn))) <= err And Math.Abs(alpha_c - (X_c * (X_c + X_b * N_bc + X_n
* N_cn))) <= err And Math.Abs(alpha_n - (X_n * (X_n + X_b * N_bn + X_c *
N_cn))) <= err Then
                GoTo A
            End If
        Next
    Next
Next
A:
    For X_b1 = 0 To 1 Step 0.002
        For X_c1 = 0 To 1 Step 0.002
            For X_n1 = 0 To 1 Step 0.002
                If Math.Abs(alpha_b1 - (X_b1 * (X_b1 + X_c1 * N_bc
+ X_n1 * N_bn))) <= err And Math.Abs(alpha_c1 - (X_c1 * (X_c1 + X_n1 * N_cn
+ X_b1 * N_bc))) <= err And Math.Abs(alpha_n1 - (X_n1 * (X_n1 + X_b1 * N_bn
+ X_c1 * N_cn))) <= err Then
                    GoTo B
                End If
            Next
        Next
    Next
B:
    For X_b2 = 0 To 1 Step 0.002
        For X_c2 = 0 To 1 Step 0.002
            For X_n2 = 0 To 1 Step 0.002
                If Math.Abs(alpha_b2 - (X_b2 * (X_b2 + X_c2 * N_bc
+ X_n2 * N_bn))) <= err And Math.Abs(alpha_c2 - (X_c2 * (X_c2 + X_b2 * N_bc
+ X_n2 * N_cn))) <= err And Math.Abs(alpha_n2 - (X_n2 * (X_n2 + X_b2 * N_bn
+ X_c2 * N_cn))) <= err Then
                    GoTo C
                End If
            Next
        Next
    Next
C:

```

```

'' Calcule de la partie dispersive (he_disp/RT)''''
Dim A = (q_1.Text * x_1 + q_2.Text * x_2)
Dim A2 As Decimal = (alpha_c1 - alpha_c2) * (alpha_n1 -
alpha_n2) * h_cn_disp2
Dim A3 As Decimal = (alpha_c1 - alpha_c2) * (alpha_b1 -
alpha_b2) * h_bc_disp2
Dim A4 As Decimal = (alpha_n1 - alpha_n2) * (alpha_b1 -
alpha_b2) * h_bn_disp2
Dim h_12_disp As Decimal = -(A2 + A3 + A4)
Dim A1 As Decimal = (psilon_1 * psilon_2 * h_12_disp)
Dim h_e_disp As Decimal = A * A1

''Calcule de la partie Quasichimique (he_qua/RT)''''

Dim M1 As Decimal = (X_c * X_n - (psilon_1 * X_c1 * X_n1 +
psilon_2 * X_c2 * X_n2)) * N_cn * h_cn_quac2
Dim M2 As Decimal = (X_b * X_c - (psilon_1 * X_b1 * X_c1 +
psilon_2 * X_b2 * X_c2)) * N_bc * h_bc_quac2
Dim M3 As Decimal = (X_b * X_n - (psilon_1 * X_b1 * X_n1 +
psilon_2 * X_b2 * X_n2)) * N_bn * h_bn_quac2

Dim h_e_quac As Decimal = A * (M1 + M2 + M3)

Dim h_e As Decimal = (h_e_disp + h_e_quac) * R * ((Tze.Text))

TextBox11.Text = TextBox11.Text & h_e & " " & vbCrLf
'Math.Round(x1, 2)

'' Calcule de la partie dispersive (ge_disp/RT)''''

Dim A5 As Decimal = (alpha_b1 - alpha_b2) * (alpha_c1 -
alpha_c2) * g_bc_disp2
Dim A6 As Decimal = (alpha_b1 - alpha_b2) * (alpha_n1 -
alpha_n2) * g_bn_disp2
Dim A7 As Decimal = (alpha_n1 - alpha_n2) * (alpha_c1 -
alpha_c2) * g_cn_disp2
Dim g_12_disp As Decimal = -(A5 + A6 + A7)
Dim g_e1_disp As Decimal = q_1.Text * (psilon_1 * psilon_2 *
g_12_disp)
Dim g_e2_disp As Decimal = q_2.Text * (psilon_1 * psilon_2 *
g_12_disp)

' ' ' ' Calcule de la partie Quasichimique (he_disp/RT

Dim y1 As Decimal = (X_c * X_n - (psilon_1 * X_c1 * X_n1 +
psilon_2 * X_c2 * X_n2)) * N_cn * g_cn_quac2
Dim y2 As Decimal = (X_b * X_c - (psilon_1 * X_b1 * X_c1 +
psilon_2 * X_b2 * X_c2)) * N_bc * g_bc_quac2
Dim y3 As Decimal = (X_b * X_n - (psilon_1 * X_b1 * X_n1 +
psilon_2 * X_b2 * X_n2)) * N_bn * g_bn_quac2

Dim g_e1quac As Decimal = q_1.Text * (y1 + y2 + y3)
Dim g_e2quac As Decimal = q_2.Text * (y1 + y2 + y3)

```



```

        End If
    End While

End Sub

Private Sub Button2_Click(sender As System.Object, e As
System.EventArgs) Handles Button2.Click
    Dim x_1() As String = Split(TextBox2.Text, " ")
    Dim HE_() As String = Split(TextBox1.Text, " ")
    Dim TF_1() As String = Split(TextBox3.Text, " ")
    Dim x_2() As String = Split(TextBox4.Text, " ")
    Dim TF_2() As String = Split(TextBox5.Text, " ")

    For i As Integer = 0 To x_1.Length - 1
        x_1(i) = Replace(x_1(i), vbNewLine, "")
    Next
    For i As Integer = 0 To HE_.Length - 1
        HE_(i) = Replace(HE_(i), vbNewLine, "")
    Next
    For i As Integer = 0 To TF_1.Length - 1
        TF_1(i) = Replace(TF_1(i), vbNewLine, "")
    Next
    For i As Integer = 0 To x_2.Length - 1
        x_2(i) = Replace(x_2(i), vbNewLine, "")
    Next
    For i As Integer = 0 To TF_2.Length - 1
        TF_2(i) = Replace(TF_2(i), vbNewLine, "")
    Next

    Dim oXL As Excel.Application
    Dim oWB As Excel.Workbook
    Dim oSheet As Excel.Worksheet
    Dim oRng As Excel.Range

    ' Start Excel and get Application object.
    oXL = CreateObject("Excel.Application")
    oXL.Visible = True

    ' Get a new workbook.
    oWB = oXL.Workbooks.Add
    oSheet = oWB.ActiveSheet

    ' Add table headers going cell by cell.
    oSheet.Cells(1, 1).Value = "X1"
    oSheet.Cells(1, 2).Value = "HE"
    oSheet.Cells(1, 3).Value = "TF1"
    oSheet.Cells(1, 4).Value = "X2"
    oSheet.Cells(1, 5).Value = "TF2"

    ' Format A1:D1 as bold, vertical alignment = center.

    With oSheet.Range("A1", "E1")
        .Font.Bold = True
        .VerticalAlignment = Excel.XlVAlign.xlVAlignCenter
        .HorizontalAlignment = Excel.XlVAlign.xlVAlignCenter
    End With

    oSheet.Cells(1, 1).ColumnWidth = 7
    oSheet.Cells(1, 2).Cells.ColumnWidth = 20
    oSheet.Cells(1, 3).Cells.ColumnWidth = 10
    oSheet.Cells(1, 4).Cells.ColumnWidth = 7

```

```
oSheet.Cells(1, 5).Cells.ColumnWidth = 10
' Fill A2:B6 with an array of values (First and Last Names).

For i As Integer = 0 To x_1.Length - 1
    oSheet.Cells(i + 2, 1).Value = x_1(i)
Next
For i As Integer = 0 To HE_.Length - 1
    oSheet.Cells(i + 2, 2).Value = HE_(i)
Next
For i As Integer = 0 To TF_1.Length - 1
    oSheet.Cells(i + 2, 3).Value = TF_1(i)
Next
For i As Integer = 0 To x_2.Length - 1
    oSheet.Cells(i + 2, 4).Value = x_2(i)
Next
For i As Integer = 0 To TF_2.Length - 1
    oSheet.Cells(i + 2, 5).Value = TF_2(i)
Next

oRng = Nothing
oSheet = Nothing
oWB = Nothing
oXL = Nothing
End Sub
End Class
```


Annexe (2).1

Découpage en Groupe et sous groupe

No.	Main group name	Subgroups
1	CH2	[1] CH3 [2] CH2 [3] CH [4] C
2	C=C	[5] CH2=CH [6] CH=CH [7] CH2=C [8] CH=C [70] C=C
3	ACH	[9] ACH [10] AC
4	ACCH2	[11] ACCH3 [12] ACCH2 [13] ACCH
5	OH	[14] OH (P) [81] OH (S) [82] OH (T)
6	CH3OH	[15] CH3OH
7	H2O	[16] H2O
8	ACOH	[17] ACOH
9	CH2CO	[18] CH3CO [19] CH2CO
10	CHO	[20] CHO
11	CCOO	[21] CH3COO [22] CH2COO
12	HCOO	[23] HCOO
13	CH2O	[24] CH3O [25] CH2O [26] CHO
14	CH2NH2	[28] CH3NH2 [29] CH2NH2 [30] CHNH2 [85] CNH2
15	CH2NH	[31] CH3NH [32] CH2NH [33] CHNH
16	(C)3N	[34] CH3N [35] CH2N
17	ACNH2	[36] ACNH2
18	PYRIDINE	[37] AC2H2N [38] AC2HN [39] AC2N
19	CH2CN	[40] CH3CN [41] CH2CN
20	COOH	[42] COOH
21	CCL	[44] CH2CL [45] CHCL [46] CCL
22	CCL2	[47] CH2CL2 [48] CHCL2 [49] CCL2
23	CCL3	[51] CCL3
24	CCL4	[52] CCL4
25	ACCL	[53] ACCL
26	CNO2	[54] CH3NO2 [55] CH2NO2 [56] CHNO2
27	ACNO2	[57] ACNO2
28	CS2	[58] CS2
29	CH3SH	[59] CH3SH [60] CH2SH
30	FURFURAL	[61] FURFURAL
31	DOH	[62] DOH
32	I	[63] I
33	BR	[64] BR
34	C=-C	[65] CH=-C [66] C=-C
35	DMSO	[67] DMSO
36	ACRY	[68] ACRY
37	CLCC	[69] CL- (C=C)
38	ACF	[71] ACF
39	DMF	[72] DMF [73] HCON(..
40	CF2	[74] CF3 [75] CF2 [76] CF
41	COO	[77] COO
42	CY-CH2	[78] CY-CH2 [79] CY-CH [80] CY-C
43	CY-CH2O	[27] THF [83] CY-CH2O [84] TRIOXAN
44	HCOOH	[43] HCOOH
45	CHCL3	[50] CHCL3
46	CY-CONC	[86] NMP [87] NEP [88] NIPP [89] NTBP
47	CONR	[91] CONH2 [92] CONHCH3 [100] CONHCH2
48	CONR2	[101] AM(CH3)2 [102] AMCH3CH2 [103] AM(CH2)2
52	ACS	[104] AC2H2S [105] AC2HS [106] AC2S
53	EPOXIDES	[107] H2COCH [108] COCH [109] HCOCH [119] H2COCH2 [153] H2COC
55	CARBONAT	[112] (CH3)2CB [113] (CH2)2CB [114] CH2CH3CB
56	SULFONE	[110] (CH2)2SU [111] CH2SUCH
84	IMIDAZOL	[178] C3H2N2+ [184] C3H3N2+
85	BTI	[179] BTI-
87	PYRROL	[189] C4H8N+
89	BF4	[195] BF4-
90	PYRIDIN	[196] C5H5N+
91	OTF	[197] OTF-

Annexe (2).2 Paramètres géométriques

No.	Subgroup name	Main group	R	Q
1	CH3	[1] CH2	0.6325	1.0608
2	CH2	[1] CH2	0.6325	0.7081
3	CH	[1] CH2	0.6325	0.3554
4	C	[1] CH2	0.6325	0.0000
5	CH2=CH	[2] C=C	1.2832	1.6016
6	CH=CH	[2] C=C	1.2832	1.2489
7	CH2=C	[2] C=C	1.2832	1.2489
8	CH=C	[2] C=C	1.2832	0.8962
9	ACH	[3] ACH	0.3763	0.4321
10	AC	[3] ACH	0.3763	0.2113
11	ACCH3	[4] ACCH2	0.9100	0.9490
12	ACCH2	[4] ACCH2	0.9100	0.7962
13	ACCH	[4] ACCH2	0.9100	0.3769
14	OH (P)	[5] OH	1.2302	0.8927
15	CH3OH	[6] CH3OH	0.8585	0.9938
16	H2O	[7] H2O	1.7334	2.4561
17	ACOH	[8] ACOH	1.0800	0.9750
18	CH3CO	[9] CH2CO	1.7048	1.6700
19	CH2CO	[9] CH2CO	1.7048	1.5542
20	CHO	[10] CHO	0.7173	0.7710
21	CH3COO	[11] CCOO	1.2700	1.6286
22	CH2COO	[11] CCOO	1.2700	1.4228
23	HCOO	[12] HCOO	1.9000	1.8000
24	CH3O	[13] CH2O	1.1434	1.6022
25	CH2O	[13] CH2O	1.1434	1.2495
26	CHO	[13] CH2O	1.1434	0.8968
27	THF	[43] CY-CH2O	1.7023	1.8784
28	CH3NH2	[14] CH2NH2	1.6607	1.6904
29	CH2NH2	[14] CH2NH2	1.6607	1.3377
30	CHNH2	[14] CH2NH2	1.6607	0.9850
31	CH3NH	[15] CH2NH	1.3680	1.4332
32	CH2NH	[15] CH2NH	1.3680	1.0805
33	CHNH	[15] CH2NH	1.3680	0.7278
34	CH3N	[16] (C) 3N	1.0746	1.1760
35	CH2N	[16] (C) 3N	1.0746	0.8240
36	ACNH2	[17] ACNH2	1.1849	0.8067
37	AC2H2N	[18] PYRIDINE	1.4578	0.9022
38	AC2HN	[18] PYRIDINE	1.2393	0.6330
39	AC2N	[18] PYRIDINE	1.0731	0.3530
40	CH3CN	[19] CH2CN	1.5575	1.5193
41	CH2CN	[19] CH2CN	1.5575	1.1666
42	COOH	[20] COOH	0.8000	0.9215
43	HCOOH	[44] HCOOH	0.8000	1.2742
44	CH2CL	[21] CCL	0.9919	1.3654
45	CHCL	[21] CCL	0.9919	1.0127
46	CCL	[21] CCL	0.9919	0.6600
47	CH2CL2	[22] CCL2	1.8000	2.5000
48	CHCL2	[22] CCL2	1.8000	2.1473
49	CCL2	[22] CCL2	1.8000	1.7946
50	CHCL3	[45] CHCL3	2.4500	2.8912
51	CCL3	[23] CCL3	2.6500	2.3778
52	CCL4	[24] CCL4	2.6180	3.1836
53	ACCL	[25] ACCL	0.5365	0.3177
54	CH3NO2	[26] CNO2	2.6440	2.5000
55	CH2NO2	[26] CNO2	2.5000	2.3040
56	CHNO2	[26] CNO2	2.8870	2.2410
57	ACNO2	[27] ACNO2	0.4656	0.3589
58	CS2	[28] CS2	1.2400	1.0680
59	CH3SH	[29] CH3SH	1.2890	1.7620
60	CH2SH	[29] CH3SH	1.5350	1.3160
61	FURFURAL	[30] FURFURAL	1.2990	1.2890
62	DOH	[31] DOH	2.0880	2.4000
63	I	[32] I	1.0760	0.9169
64	BR	[33] BR	1.2090	1.4000
65	CH=C	[34] C=C	0.9214	1.3000
66	C=C	[34] C=C	1.3030	1.1320
67	DMSO	[35] DMSO	3.6000	2.6920
68	ACRY	[36] ACRY	1.0000	0.9200
69	CL- (C=C)	[37] CLCC	0.5229	0.7391
70	C=C	[2] C=C	1.2832	0.4582
71	ACF	[38] ACF	0.8814	0.7269
72	DMF	[39] DMF	2.0000	2.0930
73	HCON(...)	[39] DMF	2.3810	1.5220
74	CF3	[40] CF2	1.2840	1.2660
75	CF2	[40] CF2	1.2840	1.0980

76	CF	[40]	CF2	0.8215	0.5135
77	COO	[41]	COO	1.6000	0.9000
78	CY-CH2	[42]	CY-CH2	0.7136	0.8635
79	CY-CH	[42]	CY-CH2	0.3479	0.1071
80	CY-C	[42]	CY-CH2	0.3470	0.0000
81	OH (S)	[5]	OH	1.0630	0.8663
82	OH (T)	[5]	OH	0.6895	0.8345
83	CY-CH2O	[43]	CY-CH2O	1.4046	1.4000
84	TRIOXAN	[43]	CY-CH2O	1.0413	1.0116
85	CNH2	[14]	CH2NH2	1.6607	0.9850
86	NMP	[46]	CY-CONC	3.9810	3.2000
87	NEP	[46]	CY-CONC	3.7543	2.8920
88	NIPP	[46]	CY-CONC	3.5268	2.5800
89	NTBP	[46]	CY-CONC	3.2994	2.3520
91	CONH2	[47]	CONR	1.4515	1.2480
92	CONHCH3	[47]	CONR	1.5000	1.0800
100	CONHCH2	[47]	CONR	1.5000	1.0800
101	AM(CH3)2	[48]	CONR2	2.4748	1.9643
102	AMCH3CH2	[48]	CONR2	2.2739	1.5754
103	AM(CH2)2	[48]	CONR2	2.0767	1.1866
104	AC2H2S	[52]	ACS	1.7943	1.3400
105	AC2HS	[52]	ACS	1.6282	1.0600
106	AC2S	[52]	ACS	1.4621	0.7800
107	H2COCH	[53]	EPOXIDES	1.3601	1.8031
108	COCH	[53]	EPOXIDES	0.6830	0.3418
109	HCOCH	[53]	EPOXIDES	0.9104	0.6538
110	(CH2)2SU	[56]	SULFONE	2.6870	2.1200
111	CH2SUCH	[56]	SULFONE	2.4600	1.8080
112	(CH3)2CB	[55]	CARBONAT	2.4200	2.4976
113	(CH2)2CB	[55]	CARBONAT	2.4200	2.0018
114	CH2CH3CB	[55]	CARBONAT	2.4200	2.2497
119	H2COCH2	[53]	EPOXIDES	1.0630	1.1230
153	H2COC	[53]	EPOXIDES	0.9104	0.6538
178	C3H2N2+	[84]	IMIDAZOL	1.7989	0.6400
179	BTI-	[85]	BTI	5.8504	5.7513
184	C3H3N2+	[84]	IMIDAZOL	2.4110	2.4090
189	C4H8N+	[87]	PYRROL	2.7986	2.7744
195	BF4-	[89]	BF4	4.6200	1.1707
196	C5H5N+	[90]	PYRIDIN	2.4878	2.4740
197	OTF-	[91]	OTF	3.3854	2.0090

Annexe (2).3 Paramètres d'interaction

Group i	Group j	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	a_{ji}	b_{ji}	c_{ji}
1	2	189.6600	-0.2723		-95.4180	0.0617	
1	3	114.2000	0.0933		16.0700	-0.2998	
1	4	7.3390	-0.4538		47.2000	0.3575	
1	5	2777.0000	-4.6740	1.5510e-03	1606.0000	-4.7460	9.1810e-04
1	6	2409.4001	-3.0099		82.5930	-0.4857	
1	7	1391.3000	-3.6156	1.1440e-03	-17.2530	0.8389	9.0210e-04
1	8	1381.0000	-0.9977		1987.0000	-4.6150	
1	9	433.6000	0.1473		199.0000	-0.8709	
1	10	875.8500			256.2100		
1	11	98.6560	1.9294	-3.1331e-03	632.2200	-3.3912	3.9282e-03
1	12	508.4000	-0.6215		238.5000	-0.5358	
1	13	233.1000	-0.3155		-9.6540	-0.0324	
1	14	-164.0400	4.9683	-1.0252e-02	326.0400	-2.6348	3.3576e-03
1	15	350.5800	0.0667		207.2600	-1.0916	
1	16	-175.7000	1.8570		205.6500	-1.4436	
1	17	958.7400	-0.1484		2257.3000	-5.6676	
1	18	1802.3000	-17.1710	3.6000e-02	-436.1500	3.4225	-8.7000e-03
1	19	593.0700	0.7335		293.8100	-1.3979	
1	20	1182.2001	-3.2647	9.1980e-03	2017.7001	-9.0933	1.0238e-02
1	21	401.0000	-0.7277		-65.6850	0.0741	
1	22	-233.6600	1.2561		311.5500	-1.1856	
1	23	-653.7400	4.5311	-8.7350e-03	1302.6000	-8.4270	1.4417e-02
1	24	267.5100	-1.7109	3.3880e-03	-148.0700	1.0927	-2.4160e-03
1	25	-1385.0000	15.8900	-4.8310e-02	3264.0000	-20.8400	3.3170e-02
1	26	2345.0000	-13.2000	2.1560e-02	-396.5000	3.0920	-6.2660e-03
1	27	2383.0000	-2.6930		1744.0000	-4.0820	
1	28	24.3300	1.5210		72.1200	-1.1260	
1	29	465.9000	-0.8557		-59.9000	-0.0083	
1	30	577.7000	0.9384		210.5000	-1.0810	
1	31	897.7000			28.1700		
1	32	559.9000	-0.3564		166.0000	-0.7116	

1	33	527.7000	-0.4990		-62.0800	-0.3658	
1	34	477.5000	-0.6581		-22.0400	-0.1018	
1	35	-547.5000	3.4570		477.1000	-2.1750	
1	36	1662.0000			-291.9000		
1	37	334.5000	0.0091		3.2020	-0.6894	
1	38	468.5000	-1.0420		-160.3000	-0.0108	
1	39	406.2000	0.6525		151.0000	-0.9023	
1	40	342.0000	-1.6790		-484.3000	2.4670	
1	41	1312.0000	-3.6430		-314.6000	1.2870	
1	42	-117.1000	0.5481	-9.8000e-04	170.9000	-0.8062	1.2910e-03
1	43	79.5070	0.7089	-2.0983e-03	186.7100	-1.3546	2.4016e-03
1	44	1935.7001			-21.2300		
1	45	164.2500	-0.2683		-44.0690	0.0278	
1	46	677.3200	-2.0066		-249.8500	1.7054	
1	47	3150.8599	-3.1003		189.9110	-0.9413	
1	48	1529.5200	-6.2025	9.7500e-03	82.6000	-0.6150	-6.2300e-04
1	52	24.4320	0.2915		-16.0340	-0.5337	
1	53	269.6700			-41.0000		
1	55	407.4700	-0.2037	-1.6000e-04	-0.0670	-0.3935	4.0000e-05
1	56	1058.3099	-1.1856		438.7600	-1.2256	
1	84	64.2040	0.1029	4.7854e-04	817.0000	-0.0260	-1.9457e-04
1	85	1425.4000	-5.1928	7.5167e-03	204.1700	-1.0978	3.0870e-03
1	87	-406.7700	-1.3769	5.6821e-03	2872.6001	0.4875	-7.6983e-03
1	89	702.8600	-2.9127	9.5811e-03	-189.3400	1.8098	-4.2770e-03
1	90	-403.2800	-2.2550	-2.5863e-03	234.2400	1.5866	-5.1811e-03
1	91	350.0300	1.3905	-1.7443e-02	2214.6001	0.6341	2.2123e-04
2	3	174.1000	-0.5886		-157.2000	0.6166	
2	4	117.3000	-0.8552		-113.1000	1.1720	
2	5	2649.0000	-6.5080	4.8220e-03	1566.0000	-5.8090	5.1970e-03
2	6	-628.0700	10.0000	-1.4972e-02	-96.2970	0.6304	-1.8000e-03
2	7	778.3000	0.1482		-1301.0000	4.0720	
2	8	1207.0000	-1.9550		191.6000	0.4936	
2	9	179.8000	0.6991		91.8110	-0.7171	
2	10	476.2500			202.4900		
2	11	980.7400	-2.4224		-582.8200	1.6732	
2	12	309.8000			-28.6300		
2	13	733.3000	-2.5090		-844.3000	2.9450	
2	14	1857.0000	-8.6530	1.0880e-02	498.8000	-5.1480	1.0390e-02
2	15	224.8000			-124.3200		
2	16	165.3000			-131.5000		
2	17	2800.0000	-10.7200	1.3390e-02	3982.0000	-19.7200	2.7830e-02
2	18	13.5020			-13.3170		
2	19	634.8500			-181.9300		
2	20	-2026.1000	8.1549		-347.5000	1.2160	
2	21	498.9000	-1.4870		-359.6000	1.2380	
2	22	-44.9580			55.8810		
2	23	-204.5100			255.4100		
2	24	616.6200	-2.1164		-663.4500	2.3281	
2	25	-56.6900	9.8050		215.5000	-1.5190	
2	26	417.6000	0.0873		452.2000	-1.9970	
2	28	46.0600	1.5450		70.8800	-1.0900	
2	30	470.4000			-146.1000		
2	33	-19.8200	0.5941		160.4000	-0.5148	
2	34	642.2700	-3.8641	5.5000e-03	-197.0600	1.8723	-2.7000e-03
2	35	-174.6000	1.9600		154.0000	-1.3030	
2	36	179.7000			-113.8000		
2	37	967.9000	-0.0386		-300.6000	-0.0958	
2	38	141.1000	-0.3025		-139.5000	0.9076	
2	39	388.4000			-152.2000		
2	41	-339.8000	1.2970		698.5000	-2.1590	
2	42	2.4060	-0.1882		60.2000	0.1565	
2	43	-322.1000	-0.2037	4.5170e-03	1182.6000	-5.0000	3.7455e-03
2	45	389.2800			-174.4100		
2	46	491.2300	-1.8285		-734.8700	3.3463	
2	47	673.2271	1.9523		92.7000	-0.8135	
2	48	249.1800			-81.7900		
2	52	-86.2310			-39.3730		
2	53	9.3900			57.8600		
2	55	-456.0800	2.4334		298.5500	-1.4153	
2	56	775.5600			-65.6600		
2	84	312.3200	-1.7569	4.5472e-04	-226.6300	2.1755	2.0528e-03
2	85	598.8800	0.2260	-3.1693e-04	-573.1400	-0.1307	1.0003e-02
2	87	2825.8000	-2.6835	-5.1896e-03	-143.7300	0.3910	-2.4641e-03
2	90	1647.7001	-1.6714	-9.9510e-03	-162.4500	-0.0087	-2.3281e-03
2	91	-78.1770	0.3891	-8.2068e-03	116.4300	-0.5088	4.8832e-03
3	4	139.2000	-0.6500		-45.3300	0.4223	
3	5	3972.0000	-13.1600	1.2080e-02	3049.0000	-12.7700	1.4350e-02
3	6	1604.3000	-2.0299		13.7330	-0.1177	
3	7	792.0000	-1.7260		332.3000	1.1580	
3	8	1356.0000	-2.1180		2340.0000	-5.0430	

3	9	146.2000	-1.2370	4.2370e-03	-57.5300	1.2120	-3.7150e-03
3	10	-365.5000	1.8740		1011.0000	-2.1670	
3	11	-274.5400	0.9149		622.7300	-1.7605	
3	12	170.5000	-0.0239		108.3000	-0.2620	
3	13	-87.0800	-0.1859		179.0000	0.0561	
3	14	2036.0000	-8.7290	8.1380e-03	-121.0000	-1.9010	6.9990e-03
3	15	139.6700	0.0377		105.6300	-0.6067	
3	16	-71.4000	0.7078		16.2900	-0.6022	
3	17	1044.7001	-1.7112		154.3900	1.2458	
3	18	-1553.9000	0.1615	8.2000e-03	1810.8000	-5.7594	2.3000e-03
3	19	-17.4400	0.9437		111.8000	-0.5959	
3	20	69.5610	1.8881		613.3200	-1.5950	
3	21	73.0460	-0.2132		-58.9720	0.1046	
3	22	133.6600	-0.4614		-142.2000	0.3966	
3	23	66.2140	-0.6363		-78.1160	0.6998	
3	24	269.0000	-1.7760	2.6450e-03	-305.5000	2.1200	-3.2390e-03
3	25	595.2000	3.3090	-2.8440e-02	1885.0000	-10.9800	1.6610e-02
3	26	134.1000	-0.8156	1.4500e-03	-330.0000	3.0660	-5.3760e-03
3	27	746.9000			36.4500		
3	28	3736.0000	-25.0000	4.5930e-02	574.6000	-3.7020	3.6820e-03
3	29	59.2300			-41.7700		
3	30	331.6000	0.3778		0.4086	-0.4601	
3	31	-148.1400	2.2658	-3.5300e-03	-93.1900	1.5036	-1.4100e-03
3	32	-82.2800	0.5677		298.9000	-0.8374	
3	33	-248.2000	1.2140		187.5000	-0.9020	
3	35	347.6000	-1.4300		-345.6000	1.5450	
3	37	602.1000	-7.7980	1.9660e-02	1887.0000	-8.7070	7.8130e-03
3	38	808.0000	-5.3310	6.0770e-03	-1367.0000	7.8830	-7.7540e-03
3	39	-81.6900	1.1229	-1.0500e-03	58.7600	-0.6263	6.6800e-04
3	40	123.2600	-0.6133		419.0400	-0.1703	
3	41	-126.2000	0.3860		670.8000	-1.8070	
3	42	134.6000	-1.2310	1.4880e-03	-2.6190	1.0940	-1.5570e-03
3	43	-26.8520	-0.4421		47.2300	0.6404	
3	44	-1172.0000	10.1060	-1.4280e-02	-1141.6000	8.6562	-1.5439e-02
3	45	380.0200	-0.2333		-201.5200	-0.0688	
3	46	313.7900	-1.1552		-258.1200	1.4084	
3	47	1083.6300	0.9144	-2.1410e-03	160.1300	-1.3578	1.3310e-03
3	48	92.5000	1.4186	1.8000e-05	-14.8900	-0.8126	2.0000e-06
3	52	1412.0000	-3.9917		-660.2500	1.4602	
3	53	392.5600			-260.2200		
3	55	849.0800	-6.5044	1.2190e-02	-358.0600	3.6831	-7.8200e-03
3	56	-522.3200	3.8856	-4.2120e-03	562.7200	-2.4316	2.4200e-03
3	84	841.1200	-0.0266	5.8321e-03	110.3900	-1.1544	3.2571e-04
3	85	119.5000	-1.1438	3.2359e-03	610.1000	-1.9167	2.6120e-02
3	87	-193.8500	0.0874	1.0329e-02	354.9400	-2.3649	2.3368e-03
4	5	3989.0000	-14.0900	1.5300e-02	2673.0000	-5.7650	-3.3200e-04
4	6	436.2100	1.9094		145.5400	-0.4880	
4	7	1050.2001	-1.9939		24.1440	1.6504	
4	8	1375.0000	-1.7020		1825.0000	-3.7430	
4	9	1001.0000	-1.8710	2.3900e-04	-146.6000	0.2419	1.1330e-04
4	10	683.6000	-1.0200	8.6900e-04	1963.0000	2.6560	-1.3550e-02
4	11	-242.5000	2.7200	-3.4490e-03	1624.0000	-9.4090	1.3380e-02
4	12	78.9400			732.0000		
4	13	-595.1000	2.9780		375.0000	-1.5700	
4	14	2977.0000	-19.1600	3.3330e-02	-45.4400	5.1410	-1.4200e-02
4	15	1250.0000			-316.2200		
4	16	-2631.0000	13.5600	-7.0360e-03	978.3000	-6.4810	7.0880e-03
4	17	4000.0000	-16.6800	2.1120e-02	3969.0000	8.4970	-5.9450e-03
4	18	135.3000	-2.3690	3.9000e-03	1698.1000	-9.8887	1.5300e-02
4	19	208.1000	1.3330		170.1000	-0.8218	
4	20	1352.5000			29.7470		
4	21	-46.9940	0.3044		113.0700	-0.5957	
4	22	213.8500	0.2000		-75.0100	-0.4268	
4	23	192.5200	-0.2536		-38.9390	-0.1938	
4	24	-106.2000	0.6081		107.8000	-0.6785	
4	25	-113.6000	19.7200		-69.2300	-0.7359	
4	26	1358.0000	-9.9680	2.0930e-02	1014.0000	-4.7020	4.3810e-03
4	27	-2345.0000	12.2900		1567.0000	-2.6780	
4	28	2586.0000	-9.5000	8.8190e-03	-1494.0000	7.6790	-1.2250e-02
4	30	157.9000	1.4080		181.2000	-1.0810	
4	31	1856.4500	5.9959	-1.8620e-02	1041.3300	-5.2068	7.1700e-03
4	32	69.0000	0.4317		448.8000	-0.9919	
4	33	277.0000	-0.5955		-156.7000	0.1221	
4	35	88.9300	0.2236		178.6000	-0.7113	
4	37	234.2000	-0.2311		-115.9000	-0.0292	
4	38	-172.2000	0.2257		-13.1500	0.0018	
4	39	444.2900	0.1947		64.2800	-0.5839	
4	40	29.5700			153.3200		
4	41	2303.0000	-6.3460		-736.8000	3.3320	
4	42	-107.1000	0.2564		191.5000	-0.5561	

4	43	-26.4860	-0.2952		199.4800	0.0337	
4	44	-514.7900	4.9372		291.6500	-1.2039	
4	45	297.7300	-0.2420		-248.3000	0.2547	
4	46	72.2600	-0.1919		763.5700	-1.3961	
4	47	1696.9600	-0.7064		340.9100	-1.0080	
4	48	76.7300	0.9394	-4.5000e-04	246.0800	-0.8198	-1.3700e-04
4	52	1000.8000	-2.5194		-139.7800	0.1146	
4	53	164.0500			102.0400		
4	55	558.0800	0.5650	-3.3100e-03	562.3400	-3.4373	6.3300e-03
4	56	-307.4200	4.1819	-7.7230e-03	1661.2600	-8.6970	1.4240e-02
4	84	1092.5000	0.0753	-3.9264e-03	-89.0450	0.0919	-2.1175e-04
4	85	2894.6001	-0.0708	-2.8592e-03	-126.5500	0.0131	1.1824e-03
4	87	2324.1001	-0.8425	-7.8609e-03	-612.5000	0.9602	4.2032e-04
5	6	346.3100	-2.4583	2.9287e-03	-1218.2001	9.7928	-1.6158e-02
5	7	-801.9000	3.8240	-7.5140e-03	1460.0000	-8.6730	1.6410e-02
5	8	83.9100	-1.2620		465.4000	-1.8410	
5	9	-250.0000	2.8570	-6.0220e-03	653.3000	-1.4120	9.5400e-04
5	10	-281.4000	2.3790	-6.6680e-03	1590.0000	-24.5700	6.2120e-02
5	11	973.8000	-5.6330	7.6900e-03	310.4000	1.5380	-4.8850e-03
5	12	235.9000	-0.5874		839.6000	-1.2150	
5	13	816.7000	-5.0920	6.0650e-03	650.9000	-0.7132	8.1500e-04
5	14	-923.7000	2.4680		-75.6300	-0.1511	
5	15	-355.1000	0.5800		-660.2000	1.7430	
5	16	104.6000	-5.0140	8.8540e-03	1876.0000	11.5000	9.0000e-02
5	17	-1114.0000	5.9160	-7.1260e-03	1325.0000	-6.2630	7.5840e-03
5	18	-3061.2000	9.5413	1.8420e-01	-643.0900	2.9346	-5.5000e-03
5	19	123.5000	0.8503	-2.4780e-03	-46.0000	4.4150	-8.7800e-03
5	20	-1295.0000	4.3634		1525.8000	-4.9155	
5	21	238.1000	-0.7077		2177.0000	-4.3630	
5	22	-126.0000	0.1322		2389.0000	-4.5090	
5	23	1314.8000			963.3700		
5	24	925.6000	-2.0270		3139.0000	-5.9640	
5	25	1862.0000	32.0700	-9.3970e-03	3664.0000	34.1300	2.9870e-03
5	26	741.8000	-2.0980		1091.0000	-1.2740	
5	27	2100.0000			316.6000		
5	30	738.4000	-1.7710		616.5000	-0.1457	
5	31	499.8000	-2.4100		-468.8000	2.4210	
5	32	838.8000			774.7000		
5	33	699.7000	-1.7670		1439.0000	-1.6730	
5	34	-148.9000	1.0340		1255.0000	-2.5380	
5	35	190.4000	-1.2000		-452.3000	1.9560	
5	36	1117.0000	-2.1960		1072.0000	-1.2480	
5	37	439.4000			959.3000		
5	38	848.6000			1253.0000		
5	39	1036.0000	-2.9950		-366.4000	1.1290	
5	41	403.8000	-0.9346		703.4000	-1.3830	
5	42	3121.0000	-13.6900	1.4460e-02	2601.0000	-1.2500	-6.3090e-03
5	43	401.8900	-0.4363	-2.0040e-03	-238.3600	5.0000	-8.1865e-03
5	45	-32.6430	-0.0104		2985.8000	-6.2270	
5	46	1201.3000	-4.6803		-516.9900	2.1888	
5	47	186.2400	-3.1349	7.7370e-03	1460.8199	-5.9620	4.6910e-03
5	48	1627.8099	-5.8598	5.4970e-03	-808.4000	3.8321	-5.8770e-03
5	52	-3745.0000	4.5137	6.3600e-02	7712.2002	-7.6896	-3.5000e-02
5	53	495.2800	-2.6496	1.5900e-03	700.0500	0.2237	-2.4400e-03
5	56	34.9400	1.0075	-2.5470e-03	942.2200	-2.3183	1.1880e-03
5	84	391.7600	-0.4597	-2.5387e-03	938.7400	-0.1560	1.2388e-02
5	85	99.2150	-0.9145	1.6099e-03	799.6200	-1.8660	1.9558e-03
6	7	-328.5000	1.0823	-2.2000e-03	-524.3000	4.6065	-4.0000e-03
6	8	-867.0000	-1.2580	2.9980e-02	265.5000	-2.9050	2.2830e-03
6	9	86.4390	-0.4650		394.7800	-0.3605	
6	10	-392.5000	2.2560		-158.4000	-0.6469	
6	11	299.2300	-1.2702		294.7600	0.3745	
6	12	220.7000	-0.6402		444.7000	-0.0682	
6	13	-87.4800	-0.5522		475.2000	0.1198	
6	14	-495.2500	1.0807		-467.9500	0.6574	
6	15	-1508.5000	4.4917		-278.0900	-0.3989	
6	16	-1039.0000	5.6030	-6.5510e-03	39.3300	-3.3540	6.7140e-03
6	17	-2012.0000	13.4600	-2.0040e-02	251.2000	-1.2740	2.2140e-03
6	18	-341.3400	-5.8042	1.4100e-02	-230.3800	-0.3825	2.3000e-03
6	19	97.9730	-0.2867		615.0100	-0.9444	
6	20	-733.0700	2.3351		1075.5000	-3.4339	
6	21	-16.5210	-0.2814		1831.2001	-2.9694	
6	22	-85.9260	-0.2637		1904.4000	-2.7981	
6	23	-139.5800			893.3800		
6	24	-40.1300	-0.0671		2150.0000	-2.8130	
6	25	3000.0000	-11.8100		2955.0000	-6.3830	
6	26	374.2000	-2.2120	2.6880e-03	1079.0000	-1.7660	1.2380e-03
6	28	-332.4000	4.4190	-7.7970e-03	2645.0000	-9.1720	1.1770e-02
6	29	75.7100	-0.3753		1334.0000	-1.8630	
6	30	-369.8000	2.2030		662.0000	-1.9030	

6	31	33.1900	-0.2074		-3.4280	0.4830	
6	32	180.5000	0.3161		1965.0000	-3.8580	
6	33	28.9500	-0.3303		648.8000	0.8050	
6	35	-185.9000	0.0391		145.0000	-0.6343	
6	36	164.0000			135.9000		
6	37	-43.8800			2421.0000		
6	38	-99.5800			1235.0000		
6	39	101.2000	-1.0780		-269.7000	1.7320	
6	41	308.7000	-1.1750		678.1000	-1.3350	
6	42	68.9720	-0.4200		2540.7000	-3.5236	
6	43	-308.7000	1.7454	-3.3500e-03	952.2400	-3.3287	5.3598e-03
6	45	-242.6000	0.2956	-9.0055e-05	4519.3003	-19.4560	2.5981e-02
6	47	-119.0800	0.9938		-52.6900	-0.7465	
6	48	210.9100	-2.4953	4.8000e-03	-132.9300	0.6584	-2.0800e-03
6	52	673.7200	-2.3567		2676.7000	-5.4899	
6	53	137.9500	-1.4112	1.7200e-03	524.5200	0.4314	-1.6600e-03
6	56	166.4200	0.9940	-3.3460e-03	1683.4800	-8.0031	1.1590e-02
6	84	-393.2300	0.2773	5.4360e-03	3194.5000	0.4636	-1.0288e-02
6	85	5.5091	-0.1592	8.2134e-04	727.3600	-0.9176	-9.0493e-04
6	90	-41.3250	-3.2769	-2.0706e-03	4499.2002	2.2858	-1.6310e-04
7	8	-2686.0000	19.4400	-2.7020e-02	148.4000	-2.7570	2.3290e-03
7	9	190.5000	-3.6690	8.8380e-03	770.6000	-0.5873	-3.2520e-03
7	10	-1545.0000	6.5120		512.6000	-2.1450	
7	11	-675.5000	3.6090		322.3000	-1.3050	
7	12	140.7100			53.2800		
7	13	-197.5000	0.1766		140.7000	0.0568	
7	14	798.5000	-5.8690	1.0320e-02	-980.6000	3.6710	-5.9080e-03
7	15	1524.0000	-2.5310		-851.0000	1.0340	
7	16	274.5000	-0.5905	2.2050e-03	-446.0000	-0.7738	2.6340e-03
7	17	158.4000	0.5246		-131.0000	-0.7957	
7	18	-3178.5000	9.8213	-3.4000e-03	-393.1800	0.5546	-2.9000e-03
7	19	-634.1000	3.5900		509.6000	-1.9160	
7	20	-1795.2001	12.7080	-1.5455e-02	624.9700	-4.6878	5.2371e-03
7	21	86.6900	1.5920		313.3000	-0.5041	
7	22	134.1000	0.9495		748.2000	-1.3190	
7	24	1008.0000	-1.7950		1282.0000	-2.8150	
7	25	-1895.0000	9.3030		591.6000	-3.0800	
7	26	-595.7000	2.6340		882.6000	-2.6060	
7	30	-123.8000	3.8470		501.4000	-1.9390	
7	31	372.5000	-0.9091		-368.8000	0.7775	
7	33	822.2000			-17.9900		
7	35	117.0000	-0.6110		-370.8000	0.1043	
7	36	419.8000	2.4360		276.9000	-0.9948	
7	39	-494.2000	2.8260		-121.8000	-0.6029	
7	41	676.0000	-0.9909		808.4000	-2.9290	
7	42	274.3700	-0.5861	-3.0011e-04	1632.9000	-2.8719	3.4550e-03
7	43	54.9620	-2.5850	8.2177e-03	843.0900	-2.6350	7.0404e-04
7	44	-804.2800	2.8280		594.4500	-2.2535	
7	45	509.3000	-0.2900		-523.8000	3.1580	
7	46	659.2200	-1.8841		-588.2100	0.9707	
7	47	934.6700	-4.4232	6.0540e-03	-649.3100	1.3487	-1.5860e-03
7	48	64.4400	-0.0094		-439.5800	0.3142	
7	53	499.4400	-6.6553	1.6560e-02	952.5700	-0.8437	-4.8000e-03
7	56	-302.9300	0.5975		652.8600	-1.8013	
7	84	620.1000	0.9286	2.9528e-04	150.3100	0.3649	2.5373e-03
7	85	58.3720	-0.1352	1.1873e-03	275.1500	-1.0843	-4.9256e-05
8	9	-145.2000	-0.7380		-666.8000	1.9180	
8	10	5.6040			-410.2100		
8	11	-212.9000			-224.4000		
8	13	-329.3000			-80.5800		
8	17	542.0000	-6.7920	1.6550e-02	-131.1000	-0.9399	4.6900e-04
8	18	-4080.9001	12.8590	-1.0100e-02	-41.5940	-3.5887	4.0000e-03
8	20	401.8800			281.0800		
8	24	2356.0000	-3.3470		2157.0000	-3.7180	
8	25	555.5000			1554.0000		
8	31	-309.0000			191.7000		
8	42	391.2000	-0.8799		3630.0000	-6.2300	
8	52	4911.3999	9.8501		2332.5000	-4.0832	
9	10	197.6000			-93.0800		
9	11	-16.4860	-0.2792		33.4150	0.2191	
9	12	-83.5700			101.3000		
9	13	3645.0000	-26.9100	4.7570e-02	695.8000	-0.9619	-2.4620e-03
9	15	-47.9700			119.5000		
9	16	-389.6000	0.1944	1.8630e-03	2831.0000	-13.0100	1.5580e-02
9	17	1732.0000	-9.8960	1.4100e-02	1460.0000	-13.7300	2.9170e-02
9	18	-1908.7001	4.1057		307.1600	-0.8161	
9	19	-191.0000	0.6835		79.0800	-0.3808	
9	20	-109.5100	0.9689		178.2200	-0.9168	
9	21	-99.9760			55.2700		
9	22	-18.6950	-0.5261		-218.9400	1.0749	

9	23	810.1700	-3.2209	2.1443e-03	-48.6410	-0.7950	3.7129e-03
9	24	-208.7100	0.8293	-1.4000e-03	155.7300	1.4412	-2.5000e-03
9	25	1297.0000	-1.3650	-2.2530e-02	1375.0000	2.4990	6.3090e-03
9	26	-35.8900	-0.1009		-32.6000	0.0847	
9	27	-169.6000	2.9860		-328.1000	0.3045	
9	28	419.9000	0.0977		315.3000	-0.5617	
9	29	2.7140			64.4100		
9	30	-986.0000	3.8470		277.0000	-1.3570	
9	31	478.5000	-1.1480		-72.5800	0.4909	
9	32	346.6000	-0.7017		-182.0000	0.7905	
9	33	-717.7600	2.9431		319.6900	-1.4362	
9	34	-62.4300	-0.8977		-481.2000	9.6040	
9	35	-76.8700	0.5372		38.0600	-0.5189	
9	37	64.0100	-1.0770		-153.4000	3.1430	
9	39	80.7920	-3.7020	1.1586e-02	1955.5000	-10.0000	1.1386e-02
9	41	64.2100			-148.3000		
9	42	168.2000	-0.8197		464.5000	0.1542	
9	43	-62.8570	0.2898		80.0380	-0.1012	
9	45	-497.9800	0.7971	2.9817e-04	945.1400	-3.8168	4.5351e-03
9	47	502.1000	0.3401		141.0100	-0.9829	
9	48	37.3700			-116.4000		
9	52	-153.7000	0.2420		2311.5000	-6.6054	
9	84	-114.2700	0.5575	6.8995e-04	1749.2001	0.5498	2.6881e-03
9	85	135.7800	-0.7131	1.4226e-03	-270.7500	0.5709	-1.1312e-04
9	90	-766.0000	2.3523	-1.2229e-02	262.3300	-1.9056	4.8927e-03
10	11	-208.4000			389.7000		
10	12	-160.7000			226.6000		
10	13	209.0000	-0.6241		235.7000	0.1314	
10	20	435.6400			-188.0000		
10	21	985.7000	-2.9860		-888.3000	3.4260	
10	22	-41.5370			354.7100		
10	29	-373.7000			-397.5000		
10	30	-742.7000			-214.8000		
10	32	114.3000			293.5000		
10	34	236.6000			-93.0660		
10	37	-43.5600			945.6000		
10	39	2371.0000			-225.3000		
10	42	716.7000	-1.5160		1161.0000	-0.5724	
11	12	342.4000			-251.7000		
11	13	195.3000	-9.7500	4.0510e-02	824.2000	-6.0090	8.2710e-03
11	15	3168.0000	-24.0700	4.3030e-02	3329.0000	-13.7800	1.1930e-02
11	16	152.8000	-1.0990		160.8000	0.8719	
11	17	-1355.0000	7.6830	-1.0120e-02	3499.0000	-22.9600	3.5430e-02
11	18	87.6000	1.4109		45.3090	-1.4281	
11	19	-193.2300	0.4301		139.5500	-0.4366	
11	20	62.0310	1.0567		59.5940	-0.7120	
11	21	-49.3390			48.8520		
11	22	168.1700	-1.0536		-461.3500	1.8569	
11	24	-5.7100	-0.2724		223.4000	0.1237	
11	25	3351.0000	-14.5400		-788.6000	1.6930	
11	26	9.2220	-0.3292		-50.3600	0.0245	
11	28	861.1000	-1.6930		280.0000	-0.9491	
11	30	80.6900			-136.3000		
11	31	-72.0700			69.2500		
11	32	82.9600			11.6200		
11	33	-386.3000	1.8920		248.3000	-1.1980	
11	35	296.8000	-1.2640		-337.1000	0.8843	
11	36	-92.1200	0.9031		503.5000	-1.7920	
11	37	-201.4000	0.5487		-320.0000	1.0520	
11	39	96.7700	0.4827		16.6900	-0.5966	
11	41	-338.8000	1.8370		3.9240	-1.1740	
11	42	374.1000	-1.9760	1.6820e-03	460.8000	-0.0621	4.1000e-05
11	43	-28.2310			36.9480		
11	44	745.4000			-447.0400		
11	45	-579.1100	0.9455		966.3500	-2.1861	
11	47	758.1300	-0.2593		32.7100	-0.8641	
11	48	611.4700	-2.4783		-1031.7800	3.9906	
12	18	-9.2978			-123.7300		
12	19	92.2100			-33.6400		
12	24	-142.2000	0.5720		465.8000	-0.7730	
12	25	1894.0000			18.7900		
12	29	161.8000			13.9700		
12	37	745.4000	-0.6220		-479.1000	0.8031	
12	39	580.3000			-285.5000		
12	42	227.6000	-0.7762		509.0000	-0.2248	
12	44	489.1500			-441.0100		
12	45	260.6400	-1.2868		-597.0900	2.5295	
13	18	-199.9400	-6.9867	1.9300e-02	-430.4900	-0.7280	4.0000e-03
13	19	1987.0000	-8.0220	1.0650e-02	-588.8000	1.4810	-2.6360e-03
13	20	521.4800			-310.8200		

13	21	-208.6000	-0.2571	2.4180e-03	872.0000	-2.9390	1.2690e-03
13	22	492.9000	-6.4750	1.8060e-02	215.3000	-2.4820	2.7450e-03
13	23	-607.3500	2.3467		97.1280	-0.6439	
13	24	-425.4000	0.9514		641.2000	-1.4860	
13	25	974.0000	-1.3680	-1.9830e-02	381.1000	-5.6820	1.6750e-02
13	26	-305.1000	0.7063		319.6000	-1.3680	
13	28	35.0200	1.7020		198.5000	-1.4340	
13	29	102.6000			-210.1000		
13	30	513.7000			-299.6000		
13	32	-104.8000			464.0000		
13	34	-137.8700			169.2700		
13	37	-422.7000	2.2300		-326.4000	0.2400	
13	38	155.7000	-1.5780		-528.8000	2.8220	
13	42	397.0000	-1.3790		-214.1000	1.1340	
13	43	-124.3300	-0.2940		561.1400	-0.7058	
13	44	-454.9200			310.7500		
13	45	-515.9300	0.3835		1368.0000	-2.6254	
13	48	1321.5200			-361.2500		
14	15	1517.0000	-12.7200	2.5570e-02	-1074.0000	9.0000	-1.7950e-02
14	16	-472.4000	-0.2051	1.0580e-02	836.6000	-5.2080	4.8010e-03
14	19	-412.3800	-0.4909	6.2553e-03	2412.2000	-10.4950	9.7411e-03
14	24	-65.7600	-0.3148		333.9000	-0.1415	
14	25	2553.0000	-11.9000		3873.0000	-9.3150	
14	29	-205.1000			244.4000		
14	39	162.1400			-112.7600		
14	42	124.3000	-1.1470		621.9000	0.2580	
14	43	-143.0700			182.5800		
14	47	413.1100			-293.9300		
15	16	402.6000	-1.6140		-639.9000	2.5610	
15	19	242.2000			-131.9000		
15	24	-3.2800			43.8300		
15	25	3888.0000	-16.2600		-868.8000	2.9480	
15	38	-330.2000			904.1000		
15	39	-88.4900			-230.5500		
15	42	-131.9000	-0.0074		1248.0000	-2.7900	
15	43	-186.9800			295.0700		
15	47	444.6700	0.8351		-196.2300	-0.0511	
16	22	-473.0000	0.8883		406.8000	-1.5240	
16	24	215.9000	-1.3990		-825.9000	3.1500	
16	25	1622.0000	-4.8120	-1.8560e-02	-94.8700	-9.6120	3.7220e-02
16	38	-7.5320	-0.8077		35.1600	0.0972	
16	39	965.0000			-311.9000		
16	45	-420.2400	0.2632		-1035.8000	3.0780	
16	47	-729.5000	6.2811		-66.6100	-0.6960	
16	48	2111.2400			-235.6100		
17	18	74.2850	14.6130	-2.8300e-02	-558.3900	1.2436	-7.0000e-04
17	19	393.9000	-4.7030	9.0030e-03	2987.0000	-9.3360	7.1470e-03
17	21	582.1000	-2.3300	3.7700e-04	-338.0000	3.3720	-3.6760e-03
17	24	3986.0000	-16.1500	1.6350e-02	2626.0000	-10.5900	1.4660e-02
17	25	3709.2000			1583.8000		
17	27	3770.0000	1.6860		1.6550	-1.1640	
17	31	1268.0000	-3.0420		-818.8000	3.2290	
17	39	-391.9000			650.7000		
17	42	1371.0000	-3.3230		1091.0000	-0.2657	
17	47	1271.4199	-6.4373	6.4510e-03	-2476.1799	10.9894	-9.6170e-03
18	19	746.1200	-2.1937		-2307.8000	5.8186	
18	20	-451.4900	-0.4031		-2617.7000	4.6140	
18	21	-67.1060	-0.4933		-1592.8000	2.8397	
18	22	-978.2500	2.1884		946.7900	-4.9886	
18	24	229.6600	-1.5005		-2111.0000	6.3625	
18	33	-713.6500	1.9191		-763.1900	0.6030	
18	38	197.9500	-0.3316	-4.0000e-04	-1052.5000	1.6854	2.7000e-03
18	42	130.6100	-1.0823		-492.3800	1.6501	
18	43	-250.2500	0.3811		-1269.7001	2.6335	
18	45	-516.3100	1.6943		-1646.8000	2.7237	
18	47	489.9300	-0.5591	-1.0200e-03	-2250.6399	5.4638	-1.5000e-04
18	52	-674.0000	1.8854		4998.6001	1.1962	
19	21	176.5000	-1.2370		-368.7000	1.9920	
19	22	-78.9600			14.7600		
19	24	65.8200	-0.6265		357.6000	0.7676	
19	25	1283.0000	3.3610	-2.9780e-02	2331.0000	-9.2380	1.1580e-02
19	26	117.5300	-0.4469		-128.2100	0.5035	
19	28	468.8000			434.8000		
19	29	-18.8000	-0.3652		41.5400	0.6460	
19	31	506.6000	-1.2630		11.7200	0.7004	
19	33	-211.2000			362.6000		
19	34	11.6500	-1.2290		-1428.0000	7.6980	
19	36	267.1000			-144.7000		
19	37	61.9600	-0.4161		-19.1000	1.1950	
19	39	57.0800	-0.7417		-160.4800	1.0644	

19	41	-75.6700			26.8000			
19	42	256.2000	-1.5260	1.1180e-03	1336.0000	-3.3950	4.5860e-03	
19	43	-28.6530	-0.4815		56.7540	0.8978		
19	45	237.4200	-1.2928		-642.4400	2.8574		
20	21	27.6180			702.4000			
20	22	94.6060			425.9700			
20	24	701.9500	-1.7576		213.3400	2.1861		
20	25	-1398.7001			1000.0000			
20	32	146.0600			780.7100			
20	33	-18.3280			753.2100			
20	37	-447.9500	1.5141		283.6400	1.5491		
20	39	-421.2100			93.7730			
20	41	-271.1760	1.4107		218.9740	-0.8061		
20	42	1060.0000	-2.8220		578.3000	1.4930		
20	43	720.4500	-1.5187		-140.7700	0.3090		
20	44	-65.6310			-14.0160			
20	45	508.7200	-1.4005		-386.9300	2.3961		
20	47	-369.3100			-0.2900			
20	48	-400.8600			-244.6900			
21	22	70.7900			-66.2100			
21	23	592.4000	-4.2459	6.9046e-03	603.2900	-3.9770	6.2484e-03	
21	24	16.3400	0.0729		95.0500	-0.2348		
21	25	3985.0000	-15.7000		15.6200	-1.0990		
21	26	24.4400	-0.4713		142.1000	-0.1530		
21	27	1248.0000	-2.0400		1295.0000	-4.2240		
21	28	295.9000			-137.7000			
21	30	666.0000			-390.6000			
21	33	128.8000	-0.2077		-92.6800	-0.0131		
21	37	280.0000			-207.3000			
21	39	-70.4500			-59.2900			
21	42	-31.4200	-0.2480		370.6000	-0.3220		
21	43	-325.7700	2.0412		70.0750	-1.1490		
21	44	530.3000			17.0520			
21	45	207.1200	-0.4396		-175.2900	0.3274		
22	23	187.4300	-3.4460	6.7179e-03	1468.9000	-5.0000	3.7010e-03	
22	24	46.2900	-0.2115		46.0300	0.0539		
22	25	3353.0000	-14.2000		368.6000	-1.7480		
22	26	822.4000	-2.0500		-423.1000	0.8154		
22	30	-174.6000			106.3000			
22	32	132.7000	-0.1183		-23.8100	-0.0920		
22	33	-139.6000	1.0220		96.4000	-0.7760		
22	35	-178.3000	0.7426		-39.4500	-0.8556		
22	37	160.7000			-135.9000			
22	39	-147.6400			75.4500			
22	42	10.7000	-0.2702		224.4000	-0.1399		
22	43	108.8300	-0.8606		-358.5700	1.3307		
22	45	7.3664	0.4046		-1.6641	-0.3783		
22	48	102.8000	-0.0879		-446.8600	0.4276		
23	24	-323.1700	1.1973		350.9200	-1.3456		
23	33	599.8200			-364.7600			
23	37	325.8100			-199.8700			
24	25	-131.8000	9.8020	-3.5820e-02	972.1000	-6.8200	9.2190e-03	
24	26	441.5000	-0.5353		-65.7400	0.0967		
24	27	3286.0000			167.5000			
24	28	9.3620	1.0330		52.0100	-0.9095		
24	30	750.2000	0.8165		100.5000	-0.8269		
24	32	49.5100	0.6829		186.4000	-0.7294		
24	33	203.2000	-1.3280		-1360.0000	7.4020		
24	35	325.2000	0.4405		-60.8900	-0.6321		
24	36	902.0000			-194.9000			
24	37	220.6000	0.3756		-134.4000	-0.3226		
24	38	197.4000	-0.4858		-98.9800	-0.0213		
24	39	512.7000	0.0270		-168.4000	-0.1230		
24	42	-37.1830	-0.0478		60.7800	0.0243		
24	43	190.4500	0.0127		-131.8700	-0.0142		
24	45	22.7790	0.0421		14.9470	-0.1109		
24	52	1366.3000	-3.8385		-580.4600	1.1653		
24	56	120.5900	1.2816		261.1500	-0.8815		
25	26	3986.0000	25.0000		3638.0000	-14.2500		
25	27	-184.5000	2.2806		2926.0200	-1.8141		
25	33	-69.8800			981.5000			
25	39	-12.7100	-0.4758		472.4900	-0.5503		
25	42	1326.0000	-3.9260		2698.0000	-12.4300		
25	43	96.8550	-1.2993		2991.9001	-9.3959		
25	45	-27.1610	0.6110		4235.3003	-16.9540		
26	27	85.6000			986.0000			
26	28	68.8700	3.2170		655.7000	-2.2030		
26	32	643.8000	-0.7376		17.8100	-0.2245		
26	33	9.2580	-0.1079		121.4000	0.0540		
26	34	-70.2400			132.2000			

26	37	159.0000			108.4000		
26	39	606.9000			-340.9000		
26	42	119.3000	-0.5691		522.9000	-0.2485	
26	43	53.7500			-47.0890		
26	52	324.6200	-1.1828		11.4420	0.7866	
27	33	505.4000			81.4450		
27	42	2004.0000	-4.5000		2600.0000	-4.8000	
28	32	212.4000	-0.3692		200.6000	-0.2280	
28	37	-93.3100	-0.1286		319.4000	0.0342	
28	42	29.4500	-0.9194		92.4000	1.1910	
28	43	166.5600	-1.0407		1.0902	1.5927	
28	45	89.7440	-1.0122		40.9870	1.1526	
29	35	467.1000			-360.0000		
29	39	356.6000			-247.6000		
29	42	-7.4650	-0.4151		439.7300	-0.2619	
30	37	-277.6000			1168.0000		
30	42	96.5900	-0.7691		846.7000	0.2545	
30	44	778.7800			-384.2900		
31	35	-228.4000			-47.8100		
31	39	373.8000			-231.6000		
31	47	-210.3400	0.9103		106.7900	-0.9537	
32	33	-536.2000	1.9950		558.0000	-1.9240	
32	45	-47.7720	-0.0092		92.4290	0.1744	
33	35	-83.7000	0.1436		-116.7000	-0.0677	
33	41	-378.1000	2.5600		13.7800	-0.9360	
33	42	-122.5000	0.0913		476.9000	-0.6100	
33	43	-186.4000			265.4200		
34	39	1025.0000			-416.5000		
35	39	-133.3500	0.1022		221.7400	-0.5021	
35	45	-322.4600	-0.0208		67.0690	0.2396	
36	37	-74.8800			1004.0000		
36	39	-110.3400			97.3600		
37	39	967.7400			-306.2200		
37	41	-211.1000			516.5000		
37	42	-24.8200	-0.5324		81.5600	0.7293	
37	43	321.6200	-4.9963	1.3871e-02	713.9000	-2.7759	9.1722e-04
37	45	185.8200			-139.0000		
38	39	190.0600			-229.9700		
38	40	-57.3800			110.4000		
38	42	112.7000	-0.4103		21.0400	-0.1288	
38	43	-22.5720			-7.5600		
39	42	141.2000	-0.8783		666.5000	-0.1555	
39	43	53.8710	-0.6775		-54.2600	1.0612	
39	44	-310.1300			-367.4800		
40	42	165.6000			-109.0000		
41	42	683.3000	6.3210		865.0000	-2.8900	
42	43	242.4900	-0.0383		20.8340	-0.3472	
42	45	183.7900	-0.1518		-61.9220	-0.0594	
42	46	298.4600	-0.6823		499.5900	-0.8158	
42	47	2187.6699	-1.0570		165.6600	-0.9151	
42	48	499.1900	0.5131		148.6600	-1.0328	
42	52	790.7600	-2.3895		-368.5000	0.8497	
42	55	373.4900	0.0647		75.4500	-0.6572	
42	56	-581.1600	4.1194		660.4700	-2.0132	
42	84	33.4730	-0.1519	2.0973e-03	-682.8600	2.1434	8.5548e-03
42	85	163.6600	-0.3619	4.7832e-03	300.0200	-0.4801	-6.3582e-04
42	87	-745.2700	0.1815	4.7031e-03	2558.7000	-1.5793	4.6001e-02
43	45	-523.9600	0.4945		1414.0000	-2.8776	
43	56	19.2210	0.4413		117.2080	-0.3946	
43	84	-486.2800	0.4016	4.6834e-03	-320.6600	0.3878	-7.0595e-04
43	85	689.7200	0.0125	-1.8453e-03	49.5200	-1.3694	2.8283e-03
46	52	-1423.7001	3.9162		1738.5000	-3.9729	
47	48	-91.6500	-0.3411		117.5700	0.7114	
84	85	-1525.4000	0.1381	2.7725e-02	-1374.0000	3.0560	1.2304e-02
84	89	-2083.1001	0.1221	-1.0519e-02	-3977.9001	4.6909	2.6013e-02
84	91	-151.9300	0.4920	-1.3482e-02	-317.7100	-0.5363	-2.3631e-03
85	87	-1147.6000	1.0679	7.0619e-03	3383.4001	0.5092	3.1805e-03
85	90	-678.9200	0.3752	-7.2179e-03	2497.7000	-0.2646	-4.9762e-03