

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Calcul sur Ordinateur des
Equilibres Liquide - Vapeur &
Liquide - Liquide (étude du modele NRTL)

Proposé Par :
W. YAICI

Etudié par :
M. N. SAHMOUNE

Dirigé par :
W. YAICI

PROMOTION : JUIN 1987

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Calcul sur Ordinateur des
Equilibres Liquide - Vapeur &
Liquide - Liquide (étude du modele NRTL)

Proposé Par :

W. YAICI

Etudié par :

M. N. SAHMOUNE

Dirigé par :

W. YAICI

PROMOTION : JUIN 1987

A mon père
A ma mère
En témoignage de reconnaissance
A RACHID
A SALEHA
A MALIKA
A ceux qui me sont chers

Avant propos

Le present travail a été effectué à L'ecole - NATIONALE polytechnique, sous La direction bienveillante de M^{lle} YAICI, maitre assistante à L'ENP.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour la riche documentation qu'elle a mise à ma disposition.

Je voudrais la remercier également pour ses précieux conseils qui m'ont permis d'acquérir une interessante formation à la recherche sur ordinateur grace à L'esprit critique et au dynamisme scientifique dont elle m'a fait preuve.

Je remercie M^{me} DJELLAS pour L'honneur qu'elle me fait en presidant ce jury et qu'elle recoive mes remerciements les plus anticipés.

Je suis touché par la prescence de M^{re}. A. TYCZKOWSKI, M^{re}. A. CIESLAK et M^{re}. M. LOUNES et je les remercie pour L'interet qu'ils temoignent à mon travail.

Je ne saurais oublier mes amis pour leur apport moral.

MEMBRES DU JURY

Presidente:

M^{me} T. DJELLAS

charge de cours

EXAMINATEURS:

M^R A. TYCZKOWSKI

maitre de conference

M^R A. CIESLAK.

maitre de conference

M^R M. LOUNES

maitre assistant

M^{elle} W. YAICI

maitre assistante

الموضوع: الحساب على الإعلام الآلي لتوازنات مسائل- بخار

و مسائل - مسائل :- دراسة نموذج NRTL .

ملخص : في أول الأمر درسنا مختلف النماذج الإستقرائية ثم

اختارنا استعمال النموذج NRTL وذلك لما لهذا الأخير من فوائد .

الهدف من عملنا هذا هو تنفيذ برنامج NRTL على VAX 220 وذلك لكي يستعمل من قبل الباحثين لدراسة التوازنات مسائل- بخار ، مسائل مسائل

Titre : CALCUL SUR ORDINATEUR DES EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR et LIQUIDE-LIQUIDE. etude du modèle NRTL

Résumé : En premier lieu nous avons étudié les différents modèles prédictifs et par la suite on a choisi de travailler sur le modèle NRTL du fait des avantages qu'il présente.

Le but de ce travail est d'exécuter le programme NRTL sur le VAX220 qui sera très utile pour l'étude des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide d'un mélange binaire.

subject : COMPUTER CALCULATION FOR MULTICOMPONENT VAPOR-LIQUID AND LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA.

SUBSTRACT : We have studied different predictive models and then we have chosen to work with NRTL model.

the object of this work was to execute the NRTL program in computer VAX220 in order that seekers will use this program to calculate vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.

TABLE DES MATIERES



INTRODUCTION GENERALE

1 BASES THERMODYNAMIQUES DES EQUILIBRES

Liquide - VAPEUR

1-1 Equation de GIBBS-DUHEM

1-2 Equation de l'enthalpie Libre d'excès

1-3 Calcul d'équilibre Liquide-vapeur pour un binaire

1-3-1 Equilibre liquide-vapeur isotherme

1-3-2 Equilibre Liquide-vapeur isobare

2 ETUDE DES MODELES DE L'ENTHALPIE

LIBRE D'EXCES

2-1 quelques modèles de l'enthalpie Libre d'excès et coefficients d'activités.

2-1-1 Equation de MARGULES

2-1-2 Equation de REDLICH et KISTER

2-1-2-1 Binaire

2-1-2-2 Multicomposants

2-1-3 Equation de VAN LAAR

2-1-4 Equation de WILSON

2-1-4-1. Binaire

2-1-4-2 Multicomposants

2-1-5 Equation NRTL

2-1-5-1 Binaire

2-1-5-2 Multicomposants

2-1-6 Equation UNIQUAC

2-2 Application des différents modèles aux équilibres de phase

3 CHOIX DU MODELE NRTL

3-1 Etude du modèle NRTL

3-2 Algorithme ou expressions de calcul utilisées dans le programme NRTL B

3-2-1 Fugacité en phase vapeur

3-2-2 Fugacité en phase liquide

3-2-3 Calcul des équilibres

3-2-4 Calcul des enthalpies liquide et vapeur

4 METHODES MATHEMATIQUES UTILISEES DANS LE PROGRAMME NRTL B

4-1 Méthode des moindres carrés.

4-2 Méthode de NEWTON

4-3 Méthode de sous relaxation

4-3-1 sous relaxation mathématique

4-3-2 Sous relaxation physique

4-3-3 Arrêt des itérations

5 ETUDE DU PROGRAMME NRTL B

5-1 programme NRTL B

5-2 Organigramme du programme NRTL B

5-2-1 Organigramme

5-2-2 interpretation de l'organigramme

6 PARTIE PRATIQUE

7 CONCLUSION

NOMENCLATURE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Le perfectionnement de l'industrie chimique requiert de plus en plus la connaissance précise des propriétés thermodynamiques des composés.

Ces propriétés dépendent des propriétés moléculaires et intermoléculaires de ces composés pour lesquelles aucune théorie d'ensemble satisfaisante n'a pu encore être mise au point.

L'expérimentation reste certainement le moyen le plus sûr d'atteindre aux propriétés intimes de la matière, mais il est préférable de disposer d'un "arsenal" de modèles thermodynamiques prédictifs qui présenteront l'avantage immense de résumer un ensemble souvent abondant de mesures, et d'en permettre l'interpolation et parfois l'extrapolation.

Les modèles thermodynamiques les plus connus sont ceux :

— MARGULES

— NRTL

— VAN LAAR

— REDLICH et KISTER

— WILSON

— UNIQUAC

Dans le cadre de notre étude on a choisi de travailler sur le modèle NRTL du fait des avantages qu'il présente.

Ce modèle a servi à l'étude d'un grand nombre de systèmes binaires et il a permis de fournir avec la meilleure précision possible les propriétés thermodynamiques de ces mélanges nécessaires dans l'étude des séparations industrielles.

Les méthodes de calcul qui utilisent le modèle NRTL ont été écrites

Sous Formes de programmes en FORTRAN IV et ne sont adaptées qu'à l'ordinateur CDC 6400 des services de la société FRANLAB.

Le but de ce travail est d'essayer de faire exécuter le programme NRTL B sur le VAX 220 du centre de calcul afin de permettre aux chercheurs d'utiliser ce programme qui leur sera très utile pour l'étude des équilibres Liquide-vapeur ou Liquide-Liquide d'un mélange binaire.

1. BASES THERMODYNAMIQUES DES ÉQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

C'est à T. W. GIBBS que l'on doit le critère thermodynamique fondamental pour obtenir un équilibre entre phases : il démontra qu'à l'équilibre les potentiels chimiques de chaque constituant sont comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence. L'intérêt du potentiel chimique est qu'on sait pour chaque phase relier ses variations à celles de variables mesurables expérimentalement.

On utilise pratiquement une autre grandeur dérivée du potentiel chimique et introduite par G. N. LEWIS : La Fugacité qui exprime la tendance d'un soluté à s'échapper d'une solution mais qui tout en gardant les mêmes propriétés fondamentales que le potentiel chimique a l'avantage d'avoir la dimension d'une pression.

Si un constituant est en équilibre thermodynamique on aura :

$$F_i^V = F_i^L \quad (1-1)$$

où F_i^j désigne la fugacité du constituant i dans la phase j .

Les manières de calculer les fugacités seront différentes pour les phases Liquide et vapeur.

1-1 équation de GIBBS-DUHEM

Dans un mélange les coefficients d'activités γ_i des constituants ne sont pas indépendants mais qu'ils sont reliés par une équation différentielle, pour un mélange binaire on a:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (1-2-a)$$

Cette équation a beaucoup d'applications importantes

- 1- si nous avons des données expérimentales de γ_1 en fonction de x_1 , on peut intégrer et trouver γ_2 en fonction de x_2 , cela se faisant pour un mélange binaire.
- 2- si nous avons des données expérimentales pour γ_1 et γ_2 en fonction des fractions molaires, on pourra tester ces données en voyant si elles obéissent à l'équation (1-2-a).

En pratique l'utilité de l'équation de GIBBS-DUHEM est mieux réalisée à travers le concept de l'enthalpie libre d'excès (1).

Pour un mélange à i constituants, l'équation de GIBBS-DUHEM s'écrit:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (1-2-b)$$

1-2 Equation de l'enthalpie Libre d'excès

L'enthalpie Libre d'excès est la différence entre l'enthalpie du mélange et l'enthalpie du mélange dans le cas où il est idéal (dans les mêmes conditions de température et de pression).

$$g^E = g - g^{(id)} \quad (1-3)$$

L'enthalpie libre d'excès pour un binaire en solution contenant n_1 moles de constituant 1 et n_2 moles de constituant 2 est défini par :

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$$

On voit que G^E est une fonction de γ_1 et γ_2 , par application de l'équation de GIBBS-DUHEM on peut relier l'activité de chaque constituant par différen

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad (1-5)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

les trois équations précédentes sont très utiles du fait qu'on peut faire une extrapolation ou une interpolation des données tout en respectant la composition (1).

Pour un binaire on peut aussi écrire :

$$G^E = (n_1 + n_2) g^E \quad (1-7)$$

g^E : enthalpie libre d'excès par mole de mélange.

1-3 Calcul d'équilibre Liquide-vapeur pour un binaire

L'équation fondamentale utilisée dans les calculs d'équilibre Liquide

$$y_i P = \gamma_i x_i F_i P_{vp_i} \quad (1-8) \quad \text{où} \quad F_i = \frac{\phi_i^s}{\phi_i} \exp \int_{P_{vp_i}}^P \frac{v_i^L dP}{RT}$$

A quelques exceptions près le facteur correctif est proche de 1 lorsque la pression est faible.

1-3-1 Equilibre Liquide-vapeur isotherme (1)

A une température constante nous souhaitons construire deux diagrammes

$$y = f(x) \quad \text{et} \quad P = f(x)$$

Si on suppose que la pression est basse on aura $F_i = 1$

1° trouver les pressions de vapeur des Liquides Purs P_{vp_1} et P_{vp_2} à la température T.

2° on suppose que les points expérimentaux du mélange sont valables à la température T et pour chacun de ces points, on calcule:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_{vp_1}} \quad (1-9)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_{vp_2}} \quad (1-10)$$

3° Pour chacun des points on calcule l'enthalpie libre d'excès de G^E

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

4° on choisit l'une des équations de g^E qu'on verra par la suite on ajustera les constantes de cette équation en minimisant la déviation entre g^E calculée par l'équation et g^E trouvé expérimentalement dans le pas 3.

5° En utilisant les équations (1-5) et (1-6) on trouve γ_1 et γ_2 pour une sélection arbitraire des valeurs de x_1 , $x_1 = 0 \text{ à } x_1 = 1$

6° pour chaque valeur de x_1 sélectionnée, on trouve le y correspondant et P en résolvant les équations (1-10) et (1-11) couplées avec les relations $x_2 = 1 - x_1$ et $y_2 = 1 - y_1$
Les résultats obtenus nous donne:

$$y = f(x) \quad \text{et} \quad P = f(x)$$

Les 6 étapes fournissent un résultat rationnel,
Thermodynamiquement cette procédure consiste en une interpolation et extrapolation en respectant la composition.

L'étape cruciale est l'étape 4. Un Jugement est exigé pour obtenir la meilleure représentation.

1-3-2 Equilibre liquide vapeur isobare (1)

A. une pression P nous souhaitons tracer:

$$y = f(x) \quad \text{et} \quad P = f(x)$$

si la pression est faible, on peut encore utiliser l'équation (1-8) avec $F_i = 1$

Les étapes pour construire ce diagramme sont:

1° trouver les pressions de vapeur de deux constituants

P_{VP1} et P_{VP2} on prépare un plan (ou obtenir une représentation analytique) Pour P_{VP1} et P_{VP2} en fonction de la température dans la région où $P_{VP1} = P$ et $P_{VP2} = P$

2° on suppose qu'on a des données expérimentales valables
Pour le mélange à la pression P .

Pour chaque point, on a une valeur de x à laquelle correspond une valeur expérimentale de y à la pression P .

Pour chacun des points, on calcule:

$$\boxed{\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_{VP1}}} \quad (1-12) \quad \boxed{\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_{VP2}}} \quad (1-13)$$

Pour chaque point les pressions de vapeur P_{VP1} et P_{VP2} sont évaluées expérimentalement.

la pression totale est mesurée expérimentalement, elle n'est pas nécessairement égale à la pression pour laquelle on veut construire le diagramme.

3° Pour chacun des points, on calcule l'enthalpie molaire d'excès.

$$\boxed{g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)} \quad (1-14)$$

4° on choisit l'une des équations de g^E qu'on verra par la suite
On ajuste les constantes de cette équation en minimisant
la déviation entre g^E calculée par l'équation et g^E trouvée
expérimentalement en 3, il est plus judicieux de choisir une expression de g^E qui contient la température dans

une des variables explicites.

Un tel choix complique cependant les calculs dans l'étape 6

5° En utilisant les équations (1-10) et (1-9) on trouve γ_1 et γ_2 pour une sélection arbitraire de x_1 .

$$x_1 = 0 \text{ à } x_1 = 1.$$

6° Pour chaque valeur de x_1 sélectionnée, on trouve le y correspondant et T . Pour chaque x_1 par itération on résoud simultanément les deux équations d'équilibre de phases (1-12) et (1-13) pour les inconnues y et T .

Les équations (1-12) et (1-13) exigent un calcul par tâtonnement parce que pour une valeur de x donnée, y et T sont inconnus et les pressions de vapeur P_{v1} et P_{v2} sont élevées et ne sont pas linéaires avec la température T .

De plus γ_1 et γ_2 varient également avec T et aussi bien avec x et dépend aussi de l'expression de γ^E choisie à l'étape 4.

Pour des solutions simultanées des 2 équations d'équilibre, la meilleure procédure est de supposer une température raisonnable pour chaque valeur de x_1 choisie.

En utilisant la température T supposée, on calcule y_1 et y_2 des équations (1-12) et (1-13), puis on vérifie

Si $y_1 + y_2 = 1$. Si ce n'est pas le cas, on suppose une autre température T , de cette façon pour fixer P et pour chaque valeur de x on trouve des valeurs correspondantes de y et T .

Les calculs d'équilibre Liquide - vapeur dans le cas isotherme ou isobare peuvent être exécutés efficacement avec un ordinateur (2).

De plus il est possible dans chaque calcul d'inclure le coefficient correctif F_i de l'équation (1-8) quand c'est nécessaire.

Dans ce cas les calculs sont plus complexes dans les détails mais pas dans le principe.

Des programmes ont été publiés par J.M. PRAUSNITZ et C. A. Eckert quand les procédures précédentes ont été appliquées (3).

2. ETUDE DES MODELES DE L'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES (1, 13, 14)

2-1 quelques modèles de l'enthalpie Libre d'excès et coefficients d'activités

2.1-1 Equation de MARGULES (4)

sous sa forme initiale ce développement est relatif

au binaire 1-2 et ne comporte que deux termes A_{12} et A_{21} .

$$g^E/RT = x_1 x_2 (A_{12} x_1 + A_{21} x_2) \quad (2.1)$$

A_{12} et A_{21} sont deux paramètres indépendants de la composition ajustée sur un ensemble de résultats expérimentaux :

on en déduit les coefficients d'activités :

$$\ln \gamma_1 = \left| A_{12} + 2(A_{12} - A_{21})x_1 \right| x_2^2 \quad (2.2)$$

$$\ln \gamma_2 = \left| A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 \right| x_1^2 \quad (2.3)$$

A_{12} et A_{21} peuvent dépendre de la température : certains auteurs continuent d'appeler développement de MARGULES le développement obtenu en ajoutant des paramètres coefficients de termes de x degrés supérieurs, on obtient alors plutôt le développement de REDLICH et KISTER appliqué au binaire.

2.4.2 Equation de REDLICH et KISTER (5)

2.4.2.1 Binaire :

$$g^E = x_1 x_2 \left| A_0 + A_1 (x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2)^2 + \dots \right| \quad (2.7)$$

on introduit autant de termes en $(x_1 - x_2)^n$ qu'on juge nécessaire et les paramètres ajustables A_0, A_1, A_2 etc. on en déduit les coefficients d'activités :

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \left| A_0 + A_1 (3x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2) (5x_1 - x_2) \dots \right|$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 \left| A_0 + A_1 (x_1 - 3x_2) + A_2 (x_1 - x_2) (x_1 - 5x_2) \dots \right|$$

2.1.2.2 Multicomposants:

pour un ternaire dont les constituants sont 1, 2 et 3 on écrit

$$(2-7) \quad g_{123}^E = g_{12}^E + g_{23}^E + g_{31}^E + x_1 x_2 x_3 \left| D_0 + D_1 (x_1 - x_2) + D_2 (x_2 - x_1) \right|$$

où g_{12}^E, g_{23}^E et g_{31}^E sont les développements des binaires frontières du ternaire, développements dont la forme est identique à celle vue précédemment, par exemple

$$g_{12}^E = x_1 x_2 \left| A_0 + A_1 (x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2)^2 + \dots \right| \quad (2.8)$$

on remarque que le terme ternaire en $x_1 x_2 x_3$ qui complète la représentation s'annule sur chacun des binaires front

Quand on souhaite représenter une solution dans un grand domaine de température on a intérêt à chercher un développement pour l'enthalpie d'excès et un développement pour l'entropie d'excès, l'hypothèse souvent justifiée selon laquelle ces grandeurs sont indépendantes de la température permet d'écrire l'énergie de GIBBS :

$$g^E = h^E - Ts^E \quad (2-9)$$

ce qui revient à donner pour chacun des coefficients du développement de REDLICH et KISTER une expression linéaire.

2.1.3 Equation de VAN LAAR (6)

$$g^E = \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \quad (2-10)$$

A_{12} et A_{21} sont deux coefficients dépendants de la température et à ajuster sur des résultats expérimentaux à une température donnée ; Les coefficients d'activités s'en déduisent :

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} \left[\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right]^2 \quad (2-11)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{21} \left[\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right] \quad (2-18)$$

2.1.4 Equation de WILSON (7)

Cette équation ainsi que les suivantes, cherche à rendre compte de ce que la composition locale est différente de la composition globale, autrement dit que l'arrangement des molécules entre elles est différent de celui que donnerait le seul hasard.

2.1.4.1 Binaire

$$g^E/RT = x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (2-13)$$

Les deux paramètres Λ_{12} et Λ_{21} sont ajustables.

On en déduit les coefficients d'activités :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (2-14)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (2-15)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[-\frac{\bar{a}_{12} - \bar{a}_{11}}{RT} \right] \quad (2-16)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \left[- \frac{\alpha_{12} - \alpha_{22}}{RT} \right] \quad (2-17)$$

α_{11} , α_{22} et α_{12} étant les énergies d'interactions entre les molécules repérées selon les indices doubles :
en pratique l'ajustement des paramètres peut alors être réduit aux deux termes $(\alpha_{12} - \alpha_{11})$ et $(\alpha_{12} - \alpha_{22})$.

On obtient alors une représentation de la solution à l'aide de deux paramètres indépendants de la température.

Il existe bien un certain nombre de solutions bien représentées par l'équation de WILSON sous cette dernière forme.

2.1.42. Multicomposants :

L'équation de WILSON peut être étendue sans modification ni adjonction à un nombre quelconque de constituants en solution.

De plus les paramètres ajustés sur un binaire donné sont théoriquement toujours représentatifs des interactions dans une solution plus complexe.

$$g^E/RT = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left| \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right| \quad (2-18)$$

Les Λ_{ij} peuvent être soit ajustés, soit calculés comme précédemment.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(- \frac{\alpha_{ij} - \alpha_{ii}}{RT} \right) \quad (2-19)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i}{V_j} \exp\left(\frac{-\alpha_{ij} - \alpha_{ji}}{RT}\right) \quad (2-20)$$

2-1-5 Equation NRTL (8)

2-1-5-1 Binaire:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (2-21)$$

avec $\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$ et $\tau_{21} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT}$ (2-22)

$$G_{12} = e^{-\alpha_{12} \tau_{12}} \quad G_{21} = e^{-\alpha_{12} \tau_{21}} \quad (2-23)$$

g_{12} , g_{11} et g_{22} caractérisent l'interaction des molécules.
 α_{12} est un paramètre dont les valeurs numériques sont comprises entre 0,2 et 0,5.

On en déduit l'expression suivante des coefficients d'activité:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2-24)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left[\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2-25)$$

2-1.5.2 Multicomposants

L'avantage de l'équation NRTL est semblable à celui de l'équation de WILSON, en ce sens qu'aucune modification de forme n'est nécessaire pour passer du binaire au multicomposant, et de plus les paramètres déterminés expérimentalement sur les binaires restent utilisables.

On obtient l'équation générale suivante:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} \quad (2-26)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2-27a)$$

$$G_{ji} = e^{-\alpha_{ji} \tau_{ji}} \quad (2-27b)$$

2.1.6 Equation UNIQUAC: (9)

L'énergie de GIBBS d'excès est considérée comme la somme de deux termes, l'un g_c^E (c = combinatoire) est représentatif des possibilités d'arrangement des molécules dans la solution compte tenu de leurs dimensions, l'autre g_r^E (r = résiduelle) est représentatif des interactions entre les molécules

$$g^E = g_c^E + g_r^E \quad (2-28)$$

Pour un binaire ces termes se développent ainsi

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left[q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \quad (2-28)$$

$$\frac{g^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (2-29)$$

avec

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2-30-a) \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2-30-b)$$

$$\tau_{21} = \exp \left(\frac{-U_{21} - U_{11}}{RT} \right) \quad (2-31-a) \quad \tau_{12} = \exp \left(\frac{-U_{12} - U_{22}}{RT} \right) \quad (2-31-b)$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (2-32-a) \quad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (2-32-b)$$

r_1 et r_2 ainsi que q_1 et q_2 sont des paramètres structuraux des constituants purs, respectivement représentatifs de l'encombrement et de la surface de contact des molécules. z est le nombre de coordination du quasi-réseau, ce paramètre a peu d'influence et les auteurs prennent $z = 10$.

Les paramètres $(U_{21} - U_{11})$ et $(U_{12} - U_{22})$ caractérisent les interactions des molécules dans la solution et sont les seuls paramètres qu'on doit chercher à ajuster aux

résultats expérimentaux.

L'exposé fait ci-dessus pour un binaire se transpose sans modification de forme au cas d'un multicomposant.

On doit aussi signaler l'existence de UNI FA (Unique Functional group activity) : c'est une méthode de contribution de groupe qui permet de prévoir le terme combinatoire g_c^E sous la forme ci-dessus ainsi que le terme résiduel g_r^E sous une forme modifiée, à partir de la connaissance des groupes fonctionnels constituant les molécules organiques (10).

2-2 Application des différents modèles aux équilibres de phase

Pour les mélanges binaires non idéaux toutes les équations de g^E contiennent 2 ou 3 paramètres qui conduisent à de bons résultats.

Mais il y a une raison de choisir quelques équations de g^E au lieu d'autres.

Généralement on préfère choisir une équation de MARGULES ou VAN LAAR qui sont mathématiquement plus faciles à manier que les autres équations (WILSON, NRTL, UNIQUAC).

L'équation de MARGULES est applicable uniquement pour les mélanges simples où les composés sont similaires de point de vue nature chimique ou grandeur moléculaire.
Pour les grands mélanges binaires non idéaux, tel que mélanges alcool et hydrocarbure L'équation de WILSON est la plus utilisée.

On voit que pour un mélange binaire, cette équation ne contient que 2 paramètres ajustables à une température donnée: $(\alpha_{12} - \alpha_{11})$ et $(\alpha_{21} - \alpha_{22})$.

Elle permet cependant de représenter les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-vapeur avec une excellente précision et par ailleurs ne fait pas intervenir de terme ternaire dans la représentation des mélanges complexes.
L'équation de WILSON n'est pas applicable à un mélange qui présente une lacune de solubilité (1); il est fondamentalement impossible de représenter une démixion sans l'introduction d'un troisième paramètre.

Néanmoins, L'équation de WILSON peut être utile pour les mélanges à miscibilité incomplète pourvu que l'on se confine strictement aux régions à une phase liquide, si les phases du mélange sont bien séparées (1).

L'intérêt de ce modèle est qu'il est simple et qu'il permet d'excellents ajustements liquide-vapeur au moyen de deux paramètres.

Les équations NRTL et UNIQUAC sont applicables en même temps pour les équilibres Liquide - vapeur et les équilibres Liquide - Liquide.

Mais l'équation de l'UNIQUAC est plus complexe que l'équation NRTL, seulement l'équation de l'UNIQUAC a trois avantages :

- 1° elle a 2 paramètres à ajuster au lieu de 3 pour NRTL.
- 2° elle a de bonnes bases théoriques, Les paramètres de l'UNIQUAC n'ont qu'une petite dépendance de la température.
- 3° la variable de base est la fraction de surface plutôt que la fraction molaire.

UNIQUAC est applicable pour les solutions contenant des petites ou grandes molécules même pour les polymères

3. CHOIX DU MODELE NRTL

L'équation NRTL choisie pour représenter l'enthalpie libre a été retenue en raison des avantages que les développements des chapitres suivants vont mettre en évidence (11).

— La souplesse fournie par les six paramètres, quoiqu'ils ne soient pas toujours ajustables tous les six.

— La représentation de l'enthalpie de mélange.

— Le fait qu'elle ne contient que des paramètres binaires de sorte que la prévision des équilibres Liquide-vapeur à plus de deux constitutions est possible à partir d'information limitées aux binaires.

Elle permet la représentation des équilibres Liquide-Liquide à n constituants.

Dans ce cas cependant, il est nécessaire de disposer de données expérimentales portant sur les équilibres Liquide-Liquide ternaires pour déterminer sans ambiguïtés les coefficients binaires.

3-1 Etude du modèle NRTL (2, 12)

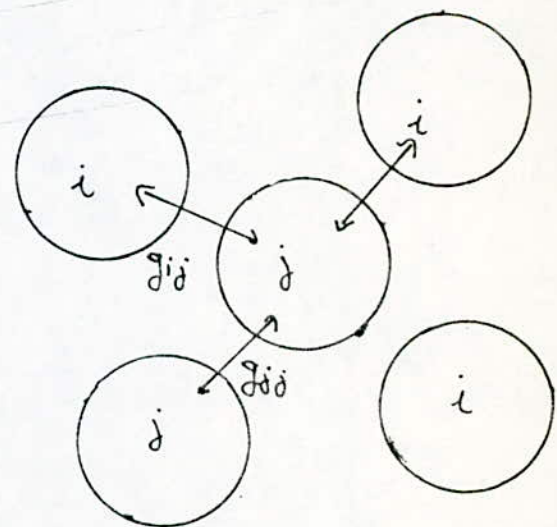
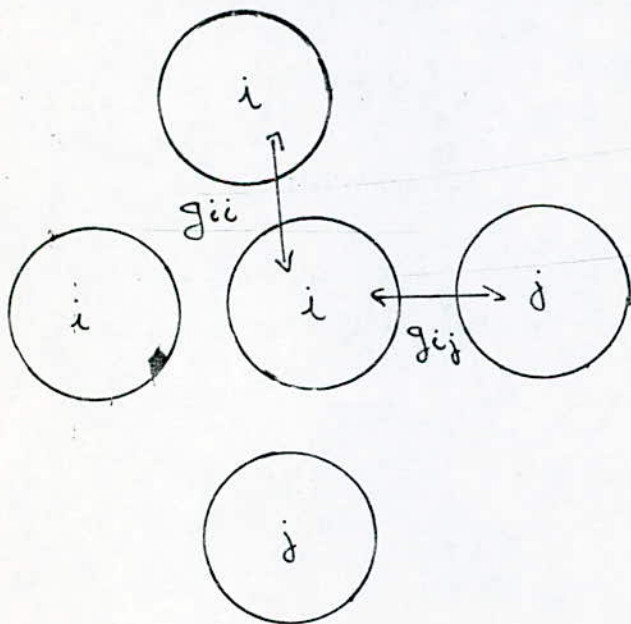
L'équation NRTL introduit le concept de la composition locale; L'idée centrale de ce concept repose sur le fait

que regardé microscopiquement, un mélange liquide n'est pas homogène: La composition en un point du mélange n'est pas nécessairement la même qu'à un autre endroit.

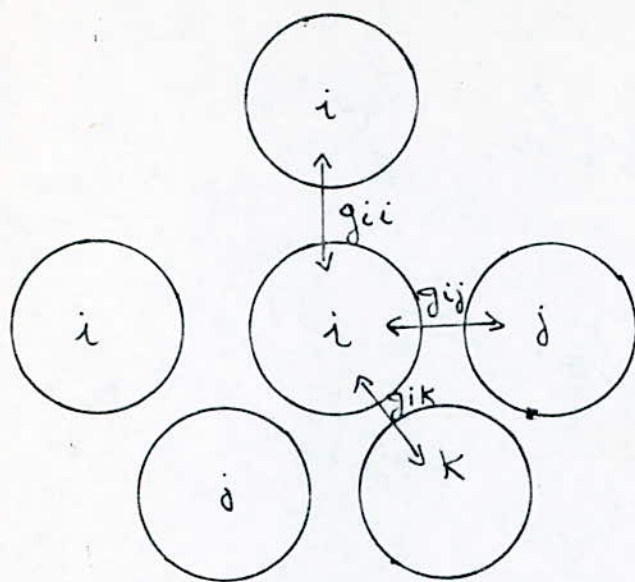
Dans les applications pratiques, seule la composition globale importe, mais pour construire un modèle de la phase liquide il apparaît que la composition locale est une variable plus réaliste que la composition globale.

Ce modèle assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants.

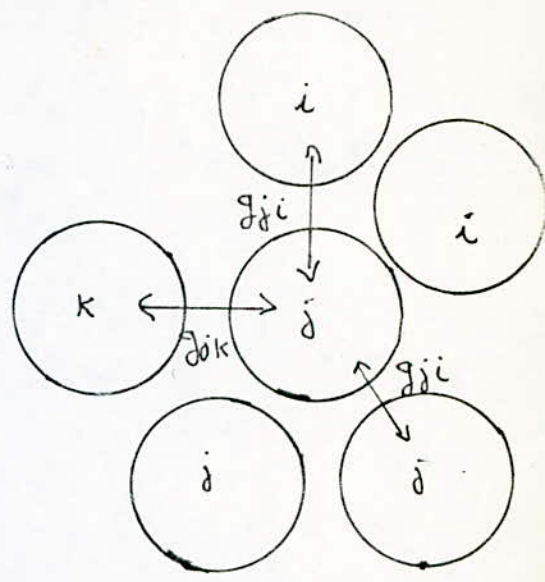
Elle tient ^{compte} du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire en fonction des interactions moléculaires, et introduit ainsi des fractions molaires locales.



Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur $\bar{n} \geq 2$



cellule i



cellule j

Désignant: par x_{ii}, x_{ji}, x_{ki} Les Fractions molaires locales des constituants i, j, k, \dots, n autour d'une molécule centrale i on suppose qu'elles sont liées par la relation

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp\left(-d_{ij} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \exp\left(-d_{ij} \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (3-1)$$

Dans laquelle x_j et x_i sont les fractions molaires de j et i dans le mélange, g_{ji} et g_{ii} des paramètres d'enthalpie Libre caractérisant les interactions $j-i$ et d_{ij} caractérise la répartition non aléatoire des molécules de j autour du centre i .

On a évidemment:

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (3-2)$$

et on pose

$$d_{ji} = d_{ij} \quad (3,3)$$

La relation (3-1) peut s'écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(\frac{-\alpha_{ij}(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right) \quad (3.4)$$

et compte tenu du fait que

$$\sum_{i=1}^n x_{ji} = 1 \quad (3.5)$$

On a :

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij}(g_{ji} - g_{ii})/RT)}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-\alpha_{ki}(g_{ki} - g_{ii})/RT)} \quad (3.6)$$

Les fractions molaires locales étant ainsi déterminées, on calcule l'enthalpie libre molaire de cohésion d'une cellule i

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} g_{ji} \quad (3.7)$$

Dans i pur cette enthalpie libre molaire est égale \bar{g} :

$$g^{(i)}_{\text{pur}} = g_{ii} \quad (3.8)$$

L'enthalpie libre d'excès se déduit de la sommation des variations d'enthalpies libres :

$$g^E = \sum_{i=1}^n x_i (g^{(i)} - g^{(i)}_{\text{pur}}) = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_{ji} (g_{ji} - g_{ii}) \quad (3.9)$$

Et selon l'expression établie pour les fractions molaires locales:

$$g^E = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j \exp(-\alpha_{ij}(g_{ji}-g_{ii})/RT) (g_{ji}-g_{ii})}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-\alpha_{ki}(g_{ki}-g_{ii})/RT)} \quad (3-10)$$

On pose $C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$ (3-11)

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (3-12)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (3-13)$$

afin d'aboutir à :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \quad (3-14)$$

de cette expression de l'enthalpie libre d'excès molaire. On peut déduire les valeurs des coefficients d'activités :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \frac{\sum_j x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{il} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (3-15)$$

ou pour un mélange binaire :

$$g^E = RTx_1x_2 \left[\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})} \right] \quad (3-16)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right] \quad (3-17)$$

A une température donnée et pour chaque couple de constituants trois paramètres entrent dans les expressions qui précèdent:

$C_{ij}, C_{ji}, \alpha_{ij}$

Si l'équation doit être utilisée dans un domaine de température étendu, ces paramètres seront considérés comme fonctions linéaires de la température, ce qui porte à 6 le nombre de paramètres ajustables:

$$C_{ij} = C_{ij}^c + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (3-18)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^c + \alpha_{ij}^T (T - 273.15) \quad (3-19)$$

Les paramètres C_{ji}^c et α_{ij}^c la valeur des paramètres à 0°C et les paramètres C_{ji}^T et α_{ij}^T leur dépendance avec la température.

Les enthalpies molaires ou chaleurs intégrales de mélange sont définies par l'équation de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\frac{h^M}{R} = \left[\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial (1/T)} \right]_{x_i} \quad (3-20)$$

Par application de la relation de GIBBS-HELMOLTZ

L'équation NRTL conduit à une expression de l'enthalpie d'excès. $h^E = h^E(T, x_i, C_{ij}, C_{ji}, \alpha_{ij})$.

Le nombre de paramètre qu'il convient d'ajuster dépend de l'importance des déviations à l'idéalité.

Si celles ci sont modérées ($g_{\max}^E < 0,3RT$), comme par exemple pour les mélanges d'hydrocarbures, on pourra fixer a priori la valeur du paramètre α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = 0,2 \quad \text{si } g_{\max}^E < 0,3RT$$

3-2 Algorithmes ou expressions de calcul utilisées dans le programme NRTL B (2)

3.2.1 Fugacité en phase vapeur

On se sert pour le calcul de la fugacité en phase vapeur f_i^v du coefficient de fugacité ψ_i qui est défini par l'équation

$$\psi_i(T, P, y) = \frac{f_i^v(T, P, y)}{P y_i} \quad (3-21)$$

avec

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.22)$$

On obtient le volume molaire partiel \bar{v}_i du constituant i par différentiation de l'équation d'état du mélange gazeux qui est de la forme $V = V(T, P, N_i)$

où V désigne le volume occupé à la température T et la pression P par N_i molécules.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (3.23)$$

L'équation d'état de la phase vapeur choisie dans le programme NRTL-B est l'équation du viriel

$$Pv = RT + B^M P \quad (3.24)$$

où B^M est le second coefficient du viriel du mélange gazeux

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.25)$$

La corrélation utilisée pour le calcul des B_{ij} est due à J. P. O'CONNELL et J. M. PRAUSNITZ (1967)

$$B_{ii} = \frac{RTc_i}{Pc_i} f(M^P) (T_{Ri}, w_i)$$

$$\text{avec } \boxed{TR_i = \frac{I}{Tc_i}} \quad (3.27)$$

$$\boxed{f^{(NP)}(TR_i, w_i) = 0,1445 - \frac{0,330}{TR_i} - \frac{0,1385}{TR_i^2} - \frac{0,0121}{TR_i^3} + w_i \left(0,073 + \frac{0,46}{TR_i} - \frac{0,50}{TR_i^2} - \frac{0,097}{TR_i^3} - \frac{0,0073}{TR_i^4} \right)} \quad (3.28)$$

Une autre équation de B_{ii} est prévue pour les gaz purs polaires.

$$\boxed{B_{ii} = \frac{RTc_i}{Pc_i} \left[f^{(NP)}(TR_i, w_i^H) + f^J(TR_i, \mu_{ri}) + f^{(AS)}(TR_i, m_i) \right]} \quad (3.29a)$$

$$\boxed{f^{(AS)}(TR_i, m_i) = m_i \exp[6,60(0,7 - TR_i)]} \quad (3.29-b)$$

$$\text{Si } \mu_{ri} < 4 \quad f^J(TR_i, \mu_{ri}) = f^{(AS)}(TR_i, m_i) = 0$$

$$\boxed{f^J(TR_i, \mu_{ri}) = -5,237220 + 5,665807 \ln \mu_{ri} - 2,133816 (\ln \mu_{ri})^2 + 0,2525373 (\ln \mu_{ri})^3 + \frac{1}{TR_i} \left[5,769770 - 6,181427 \ln \mu_{ri} + 2,283270 (\ln \mu_{ri})^2 - 0,2649047 (\ln \mu_{ri})^3 \right]} \quad (3-30)$$

μ_{ri} étant le moment dipolaire réduit.

$$\boxed{\mu_{ri} = \frac{10^5 \mu_i^2 Pc_i}{Tc_i^2}} \quad (3-31)$$

3-2-2 Fugacité en phase Liquide (2)

Pour les calculs des Fugacités en phase Liquide, on utilise la relation thermodynamique classique

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L^*}(T, x_i) \exp \int_0^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad (3-32)$$

f_i^L est la fugacité du constituant i dans le mélange liquide à la pression P .

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

\bar{v}_i^L : Le volume molaire partiel dans le mélange liquide du constituant i .

Pour calculer le terme correctif de pression, on utilise pour l'équation d'état du mélange Liquide:

$$V = \sum N_i v_i^{ol}(T) \quad (3.33)$$

où v_i^{ol} est une donnée qu'on trouve facilement dans la littérature.

Le coefficient d'activité indépendant de la pression $\gamma_i(T, x_i)$ du constituant i dans le mélange est défini par

$$\gamma_i(T, x_i) = \frac{f_i^{L^*}(T, x_i)}{x_i f_i^{ol}(T)} \quad (3.34)$$

En appliquant (3.33) l'équation (3.32) devient

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{0L}(T, P_i^s) \exp\left(\frac{v_i^{0L} P}{RT}\right) \quad (3.32a)$$

$$f_i^{0L} = P_i^s(T) \varphi_i^s(T, P_i^s) \exp\left(\frac{-v_i^{0L} P_i^s}{RT}\right) \quad (3.35)$$

Avec f_i^{0L} : fugacité de référence ramenée à pression nulle du constituant i .

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

$$\ln \varphi_i^s = \frac{P_i^s B_{ii}}{RT} \quad (3.36)$$

On obtient finalement pour le coefficient d'activité tel qu'il est défini dans le programme:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i P_i^s \exp\left(\frac{B_{ii} P_i^s + v_i^{0L} (P - P_i^s)}{RT}\right)} \quad (3.37)$$

3.2.3 Calcul des équilibres

Il est toujours basé sur l'égalité des fugacités.

L'équation (1-1) prend pour les équilibres Liquide-vapeur la forme suivante en substituant à P_i^v et P_i^L leurs

expressions tirées des équations (3.21), (3.32a) et (3.34)

$$P y_i \varphi_i = \gamma_i x_i f_i^{0L*} \exp\left(\frac{v_i^{0L} P}{RT}\right) \quad (3-38)$$

et on utilise les activités définies par

$$a_i^{(j)} = \gamma_i^{(j)} x_i^{(j)} = \frac{f_i^L}{P_i^S \exp\left(\frac{B_{ii} P_i^S + v_i^{0L} (P - P_i^S)}{RT}\right)} \quad (3-39)$$

où $a_i^{(j)}$ est l'activité du constituant i dans une phase Liquide (j).

3-4-2 Calcul des enthalpies Liquide et vapeur

Pour la phase vapeur l'enthalpie molaire h^V est telle que :

$$h^V = \sum_i y_i h_i^* + \left(B^M - T \frac{dB^M}{dT} \right) \frac{P}{J} \quad (3-40)$$

où B^M est le second coefficient du viriel pour le mélange et J un facteur dépendant des unités choisies (2).

h_i^* : enthalpie molaire des corps purs.

$$h_i^* = h_0^* + c_1^* T + \frac{10^{-2}}{2} c_2^* T^2 + \frac{10^{-4}}{3} c_3^* T^3 + \frac{10^{-6}}{4} c_4^* T^4 + c_5^* T^5 \quad (3.41)$$

Les coefficients c^* sont disponibles dans la littérature.

Pour la phase liquide, l'enthalpie molaire du mélange liquide est:

$$h^L = \sum z_i h_i^* + h^M + \sum z_i \left[-\frac{I}{J} \left(B_{ii} + \frac{RT}{P} - v_i^{ol} \right) \frac{dP_i^s}{dT} + \left(B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \frac{P_i^s}{J} + \left(v_i^{ol} - T \frac{dv_i^{ol}}{dT} \right) \frac{P - P_i^s}{J} \right]$$

Avec h^M : enthalpie molaire de mélange

$$h^M = \sum \frac{z_i}{\sum_k z_k G_{ki}} \sum z_j G_{ji} \left[(c_{ji}^L - 273,15 c_{ji}^T) \left(1 - \alpha_{ij} \left(z_{ji} - \frac{\sum_k z_{ki} G_{ki} \alpha_{ik}}{\sum_k G_{ki} \alpha_{ik}} \right) \right) + RT^2 \alpha_{ij}^T \left(z_{ji} - \frac{\sum_k z_{ki} G_{ki} \alpha_{ik}}{\sum_k G_{ki} \alpha_{ik}} \right) \right]$$

4. METHODES MATHEMATIQUES UTILISEES DANS LE PROGRAMME NRTL B

Le traitement de l'information expérimentale fait appel systématiquement à la méthode des moindres carrés.

Pour la résolution des systèmes non linéaires on utilise la méthode de NEWTON.

Pour obtenir une convergence sûre, on utilise la méthode de sous relaxation.

4-1 Méthode des moindres carrés (2)

La méthode des moindres carrés consiste à trouver le jeu de paramètres du modèle qui rend minimale la somme des carrés des écarts entre valeurs mesurées et valeurs calculées.

Partant d'une donnée expérimentale, on choisit d'abord les variables indépendantes et les variables liées.

La minimalisation se fait sur les variables liées.

Soit $S\phi$ la fonction à minimaliser :

$$S\phi = \sum_i \pi_i \sum_j e_j (\gamma_j^c - \gamma_j^{EX})^2$$

π_i : coefficient de pondération disponible dans la littérature

généralement égal à 1.

ρ_j : coefficient de pondération individuel caractéristique des variables liées.

$y_{e_j}^c$: variable liée calculée

$y_{e_j}^{EX}$: variable liée expérimentale

— Pour les équilibres Liquide - vapeur:

Les variables liées sont y et P , Les variables indépendantes sont x et T

— Pour les équilibres Liquide - Liquide:

Les variables liées sont x_1 et x_2 , la variable indépendante est la température T .

— Pour les chaleurs de mélange:

La variable liée est l'enthalpie h^M ; Les variables indépendantes sont x et T

— Pour les coefficients d'activités à dilution infinie:

Les variables liées sont γ_{i2}^∞ et γ_{i1}^∞ , la variable indépendante est la température.

Dans le programme NRTL-B l'expression adoptée pour la somme des carrés des écarts entre grandeurs mesurées et calculées $S\varphi$:

$$\begin{aligned}
S\varphi(c_{12}^c, c_{21}^c, d_{12}^c, c_{12}^T, c_{21}^T, d_{12}^T) = & \pi_1 \sum (100)^2 (y_1^c - y_1^{ex})^2 + \pi_2 \sum \left(\frac{100}{p^{ex}}\right)^2 (p^c - p^{ex})^2 \\
+ \pi_3 \sum (100)^2 (x_1^c - x_1^{ex})^2 + \pi_3 \sum (100)^2 (x_1^c - x_1^{ex})^2 + \pi_4 \sum \left(\frac{10}{(\delta_{21}^{\infty})^{ex}}\right)^2 & \left[(\delta_{21}^{\infty})^c - (\delta_{21}^{\infty})^{ex} \right]^2 \\
+ \pi_4 \sum \left(\frac{10}{(\delta_{21}^{\infty})^{ex}}\right)^2 \left[(\delta_{21}^{\infty})^c - (\delta_{21}^{\infty})^{ex} \right]^2 + \pi_5 \sum \left(\frac{1}{S}\right)^2 & \left[(h^M)^c - (h^M)^{ex} \right]^2
\end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres qui donnent à $S\varphi$ sa valeur minimale satisfont le système d'équation :

$$\left(\frac{\partial S\varphi}{\partial c_i} \right)_{c_j \neq i} = 0 \quad i = 1 \dots p \quad (4.3)$$

La fonction $S\varphi$ est une fonction non linéaire des paramètres c_i , néanmoins le système (4.3) a autant d'équations que l'on désire obtenir de paramètres.

Mais il ne peut être résolu directement, on utilise pour cela une méthode itérative.

Remarquons seulement que ce serait un système linéaire si les $y_j^c (c_1 \dots c_j \dots)$ étaient des fonctions linéaires des c_i .

4.2 Méthode de NEWTON (2)

La méthode de NEWTON est d'une part appliquée aux systèmes d'équations non linéaires utiles pour le calcul des équilibres Liquide - Liquide et d'autre part pour la résolution du système (4.3).

La méthode de NEWTON consiste à remplacer le système d'équation non linéaire par un système linéaire qui lui est équivalent au voisinage d'un jeu initial de paramètres c_{i0} ($i = 1, \dots, p$).

En résolvant ce système on cherche à obtenir un nouveau jeu de paramètres plus proche de la solution.

Le système linéaire équivalent à (4.3) est obtenu de la manière suivante : on fait un développement limité au premier ordre de la variable liée y_{lj}^c calculée en fonction des différences $c_i - c_{i0} = \Delta c_i$.

Pour chaque variable liée calculée on a :

$$y_{lj}^c(c_i) = y_{lj}^c(c_{i0}) + \sum_i \Delta c_i \left(\frac{\partial y_{lj}^c}{\partial c_i} \right)_{c_{k+i}} \quad (4.4)$$

$\frac{\partial y_{lj}^c}{\partial c_i}$: dérivée partielle prise pour les valeurs initiales des paramètres.

La substitution de (4.4) dans (4.1) donne une fonction quadratique des Δc_i .

$$\Phi = \sum \pi_e \sum_j e_j \left[y_{lj}^c(c_{i0}) - y_{lj}^{ex} + \sum_i \Delta c_i \left(\frac{\partial y_{lj}^c}{\partial c_i} \right)_{c_{k+i}} \right]^2 \quad (4.5)$$

Après différentiation, par rapport aux Δc_k on obtient à la place du système (4.3) un système linéaire où les inconnues sont les incrémentes des paramètres Δc_i

$$\sum_i A_{ik} \Delta c_i = B_k \quad (k=1, \dots, p) \quad (4.6)$$

$$A_{ik} = \sum_e \pi_e \sum_j e_j \left(\frac{\partial \gamma_{e_j}^c}{\partial c_i} \right) \left(\frac{\partial \gamma_{e_j}^c}{\partial c_k} \right) \quad (4.6.a)$$

$$B_k = - \sum_e \pi_e \sum_j e_j \left(\frac{\partial \gamma_{e_j}^c}{\partial c_k} \right) \left(\gamma_{e_j}^c(c_i^0) - \gamma_{e_j}^{EX} \right) \quad (4.6.b)$$

La résolution du système (4.6) se fait par inversion de matrice
dans le sous programme MATRIX

4.3 Méthode de sous relaxation

Pour obtenir une convergence sûre, on utilise une méthode
de sous relaxation qui consiste à multiplier les Δc_i des
paramètres NRTL par un nombre $\bar{\alpha}$ inférieur à l'unité.
Ainsi les nouvelles valeurs des paramètres sont $c_i^0 + \bar{\alpha} \Delta c_i$
qui serviront pour le calcul de la fonction $S\phi$ à minimiser.

4.3.1 Sous relaxation mathématique:

A chaque itération on vérifie le sens de variation de la
fonction $S\phi$ à minimiser, il est possible qu'à cause de la non
linéarité des variables liées $\gamma_{e_j}^c$ calculées avec les
paramètres NRTL les Δc_i soient trop grands et que
 $S\phi(c_i^0 + \Delta c_i)$ soit supérieur à $S\phi(c_i^0)$, donc au lieu de
minimiser la fonction $S\phi$ on l'agrandit !.

Pour remédier à cela, on multiplie les Δc_i par le même coefficient α (0,5 dans notre programme).

On calcule $S\varphi(c_{i0} + \alpha \Delta c_i)$. Si $S\varphi(c_{i0} + \alpha \Delta c_i)$ est supérieur à $S\varphi(c_{i0})$ on répète la réduction des incréments en les multipliant de nouveau par α jusqu'à ce que $S\varphi(c_{i0} + \alpha^n \Delta c_i)$ soit inférieur à $S\varphi(c_{i0})$.

4.3.2 Sous relaxation physique

La sous relaxation physique consiste à limiter le domaine de variation des paramètres NRTL pour éviter des solutions sans signification physique...

Si $c_{i0} + \Delta c_i$ sort du domaine choisi de variation, on applique la méthode de sous relaxation jusqu'à ce que les valeurs $(c_{i0} + \alpha^n \Delta c_i)$ soient rentrées dans le domaine fixé (ce qui suppose toutefois que les c_{i0} initiaux soient bien dans ce domaine).

4.3.3 Arrêt des itérations

On arrête les itérations si l'on se trouve dans un des cas suivants

- (La quantité) La quantité $S\varphi$ varie de moins d'un dix-millième entre deux itérations.
- Le nombre de sous relaxation, c'est à dire l'exposant n dans la valeur des nouveaux paramètres $c_{i0} + \alpha^n \Delta c_i$ est trop grand
- Le nombre d'itération dépasse une limite fixée à l'avance

5. ETUDE DU PROGRAMME NRTL B

5.1 Programme NRTL B

Son objet est de déterminer les paramètres du modèle pour un système binaire par la méthode des moindres carrés appliquée à toute l'information expérimentale disponible : équilibre liquide-vapeur, liquide-liquide, coefficient d'activité à dilution infinie et chaleurs de mélange.

Le programme permet la détermination des paramètres par minimalisation de la fonction SQ vu précédemment, il se compose d'un programme principal et de douze sous programmes

Les différents sous programmes sont :

- | | |
|---------------------|---------------------|
| — SUBROUTINE SDLVP | — SUBROUTINE SPHIMB |
| — SUBROUTINE SDLVB | — SUBROUTINE MATRIX |
| — SUBROUTINE PARSOL | — SUBROUTINE GAMLIM |
| — SUBROUTINE SCSQM | — SUBROUTINE SGAMMA |
| — SUBROUTINE BUBLPB | — SUBROUTINE SPRINT |
| — SUBROUTINE SMIXP | — SUBROUTINE SPUNCH |

Ces différents sous programmes sont contactés grâce à des variables codées qui sont lues dans le programme principal.

Chaque sous programme a un rôle bien particulier, il dépend du programme principal et parfois des autres sous programmes

- SUBROUTINE S D L V P

Ce sous programme fournit les propriétés physiques des corps purs utilisées pour le calcul du deuxième coefficient du viriel de la phase vapeur, les coefficients de l'équation de tension de vapeur, il calcule les constantes de l'équation.

$$v_i^{ol} = F_{i1} + F_{i2}T + F_{i3}T^2$$

donnant le volume liquide molaire \bar{v} à la température T .

- SUBROUTINE S D L V B

Ce sous programme permet la lecture des données thermo
dynamique expérimentales dont la nature est indiquée par
la variable codée II.

II=1 Données liquide - vapeur

II=2 Données enthalpiques

II=3 Données liquide - liquide

II=4 Données coefficients d'activités

Les données doivent obligatoirement être lues dans cet
ordre pour permettre:

- le comptage et le rangement correct des points.
- leur conversion dans les unités de calcul fixées pour le sous programme SCSQM.
- en fraction molaire pour les compositions des phases
- en atmosphère pour les pressions
- en °K pour les températures.

De plus il y'a d'autres variables codées qui nous renseignent

sur la façon d'introduire les données ainsi que les unités de mesure utilisées (voir le fichier nomenclature des données). De même pour connaître la signification conventionnelle des données expérimentales (DATA(I,J)) il faut voir les définitions dans les commentaires de la Liste FORTRAN du sous programme SDLVB.

SUBROUTINE SCSQM

Ce sous programme traite en séquence les données expérimentales:

- d'équilibre liquide - liquide
- de chaleurs de mélange
- de coefficients d'activités à dilution infinie
- d'équilibre liquide - vapeur

IL calcule les éléments A(I,J) et S(I) de la matrice qui permet de déterminer les incréments à donner aux paramètres NRTL et la valeur de la fonction $S\phi$ à minimiser

Ce sous programme fait appel à plusieurs sous programmes, les plus importants sont les sous programmes : SOLUB, BUBLPB, SGAMMA et SMIXP.

SUBROUTINE PARSOL

Ce sous programme consiste à chercher à température donnée Les deux paramètres NRTL C_{12} et C_{21} à du donné qui satisfont les deux équations

$$\gamma'_i (C_{12}, C_{21}) x'_i = \gamma''_i (C_{12}, C_{21}) x''_i$$

$$\gamma_2'(C_{12}, C_{21}) (1-x'_1) = \gamma_2''(C_{12}, C_{21}) (1-x''_1)$$

où x'_1 et x''_1 , les solubilités mutuelles à la température T sont connues.

La méthode de convergence utilisée est la méthode de NEWTON linéarisée.

SUBROUTINE SGAMMA

Ce sous programme calcule: \bar{a} température T et fraction molaire en phase liquide x et paramètres NRTL $C(I)$ donnés
L'enthalpie molaire d'excès H^M .

si $IGAM=0$ il calcule les dérivées de L'enthalpie d'excès par rapport aux constantes NRTL $DHDC(I)$

si $IGAM=1$ il calcule les coefficients d'activités en phase liquide $GAMMA(I)$ de l'équation NRTL.

SUBROUTINE SMIXP:

Ce sous programme calcule:

— Les propriétés des corps purs et des mélanges vapeur ne dépendant que de la température, ce sont si:

$IDAL=0$ Les coefficients du viriel $B(I,J)$ selon la corrélation de O'CONNELL

$IDAL=1$ La phase gazeuse est supposée parfaite

— les tensions de vapeur $PSAT(I)$ définies par:

si $NPSAT=1$ on introduit les tensions de vapeurs auquel ont été réalisées les expériences

si $NPSAT=0$ on utilise une forme analytique des tables

de PITZER.

— Une équation d'ANTOINE ou de RIEDEL.

Le choix de l'équation de tension de vapeur se fait suivant les données expérimentales utilisées.

Ce sous programme calcule aussi :

- Le coefficient de fugacité en phase gazeuse du constituant i sous la pression de saturation P_i^s
- Le volume molaire liquide de i et la fugacité de référence à pression nulle.

SUBROUTINE SPHIMB

Ce sous programme calcule à pression P et fraction molaire en phase vapeur y et paramètres NRTL $C(I)$ donnés.

Le coefficient du viriel du mélange gazeux B^M .

Le volume molaire de cette phase et les coefficients de fugacité en phase vapeur f_i^V .

SUBROUTINE MATRIX

Ce sous programme résoud le système à i inconnues

$$\sum_i A_{ik} x_i = B_k \quad (k=1, \dots, p)$$

par la méthode de JORDAN

c'est à dire que l'inversion de la matrice se fait par la méthode de JORDAN.

SUBROUTINE GAMLIM.

Ce sous programme calcule à température T et paramètres NRTL $C(I)$ donnés, Le coefficient d'activité

d'un constituant et ses dérivées, par rapport aux paramètres NRTL.

SUBROUTINE BUBLPB

Ce sous programme calcule \bar{a} , T , x et $C(I)$ donnés, La composition y de la vapeur en équilibre et la pression d'ébullition.

SUBROUTINE SPRINT

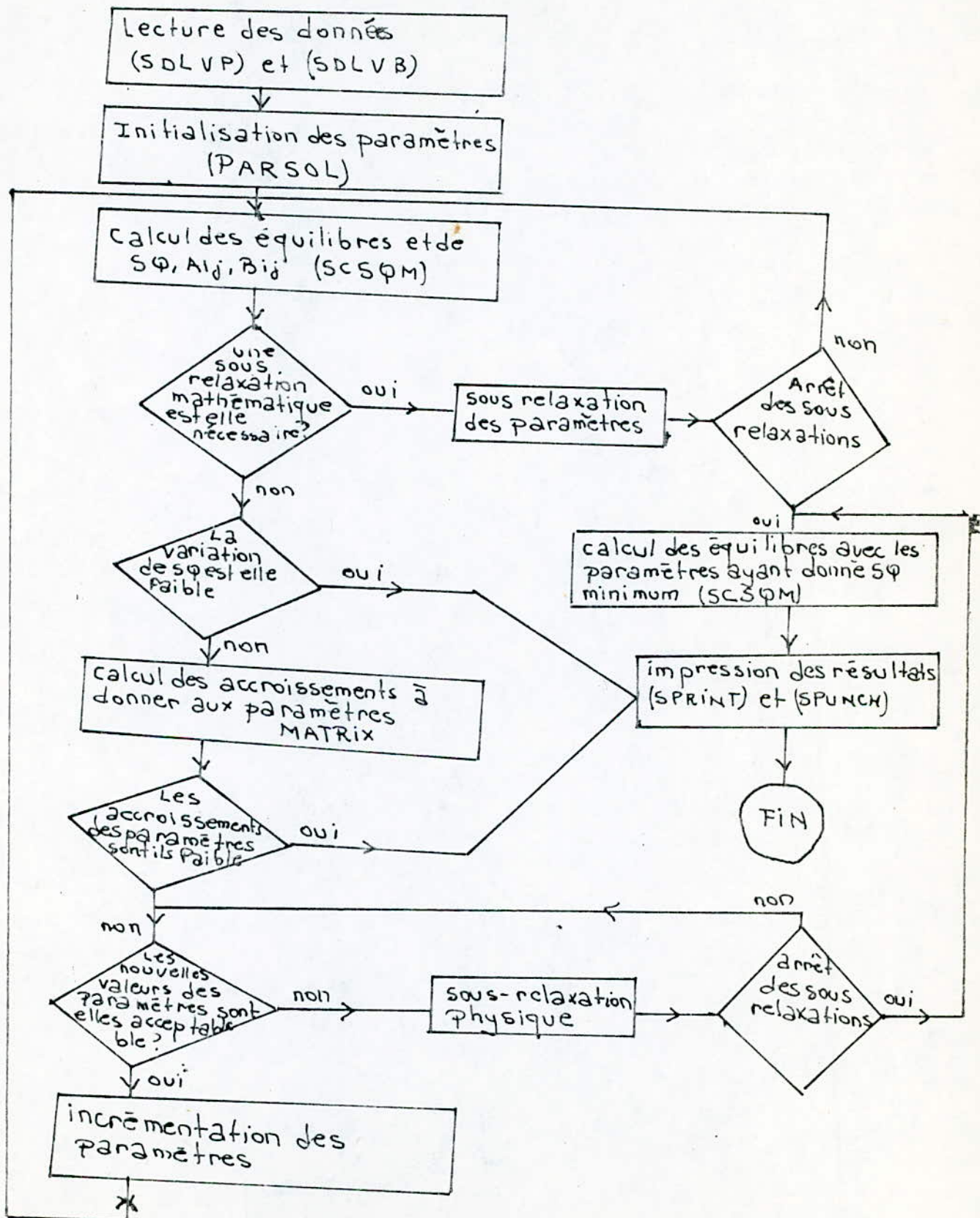
Ce sous programme assure l'impression détaillée des résultats et calcule les écarts types résultants.

SUBROUTINE SPUNCH

Ce sous programme assure l'impression des constantes NRTL déterminées dans un format permettant leur introduction directe dans les programmes de calcul \bar{a} n constituants.

5.2 Organigramme du programme NRTL B

5.2.1 Organigramme



5.2.2 Interprétation de L'organigramme

Les sous programmes SDLVP et SDLVB permettent respectivement la lecture des données relatives aux corps purs et aux mélanges binaires.

Par la suite on passe au programme principal pour lire des variables codées définissant la manière de traiter le problème et on lit aussi les valeurs initiales $c(k_0)$ des paramètres NRTL.

Les variables codées utilisées sont telles qu'on passe directement au sous programme SCSQM pour calculer $S\varphi_0$ (valeur initiale de la fonction $S\varphi$ à minimiser).

Dans ce sous programme on effectue des calculs d'équilibre pour un nouveau jeu de paramètre $c(k)$ et on calcule la nouvelle valeur de $S\varphi$.

On passe en sous-relaxation et cela pour avoir une convergence sûre.

Dans ce test de sous relaxation on vérifie le sens de variation de la fonction $S\varphi$ (sous relaxation mathématique), on répétera la réduction des incréments jusqu'à ce que $S\varphi(c_{i0} + \Delta^p \Delta c_i)$ soit inférieure à $S\varphi_0$ (voir paragraphe 4.3.1).

Mais il se peut que les nouveaux paramètres NRTL conduisent à des solutions sans signification physique.

Par exemple on trouve à partir de ces paramètres des

Fractions molaires supérieures à l'unité ou des coefficients d'activités très élevés... etc...)

Pour remédier à cela, on limite le domaine de variation des paramètres et on applique la sous-relaxation physique jusqu'à ce que $c_i^0 + \Delta c_i$ soient rentrés dans le domaine (voir paragraphe (4.3.2))

Avec les paramètres NRTL trouvés par sous relaxation mathématique et sous relaxation physique on effectue les calculs de tous les équilibres dans le sous programme SCSPM et par la suite on imprime les résultats (SPRINT et SPUNCH).

Si maintenant $s\phi$ est inférieur à $s\phi_0$ et que $s\phi - s\phi_0 < 10^{-6}$ qui signifie que la valeur de $s\phi$ est faible, on effectue des calculs des calculs d'équilibre et on imprime les résultats.

Si la variation de $s\phi$ n'est pas faible on calcule les accroissements à donner aux paramètres pour obtenir un meilleur ajustement (MATRIX).

Si les accroissements de ces paramètres sont faibles on imprime les résultats trouvés, à l'aide de ces paramètres.

Si les accroissements des paramètres ne sont pas acceptables on passe en sous relaxation pour que les paramètres NRTL permettent le calcul des équilibres dans le sous

programme SCSQM.

si les paramètres ne permettent pas le calcul on passe
au programme principal pour imprimer un message :
Les données ne sont pas conformes ou que le premier
résultat ne représente pas l'ensemble des points
expérimentaux.

6. PARTIE PRATIQUE

Comme on l'a dit au paravant le programme NRTL B a été exécuté sur le CDC 6400 des services de la société Franlab et n'est exécutable que sur cet ordinateur.

En premier lieu on a écrit le programme intégralement sur le VAX220 et à la première compilation l'ordinateur a signalé un millier d'erreurs environ.

Parmi ces erreurs il y'a des erreurs qui sont imputables à nous (mauvaise écriture des instructions du programme).

Ces erreurs sont minimales, mais les autres erreurs sont dues à ce que l'ordinateur ne comprend pas les instructions du programme d'origine et à chaque fois qu'il ne comprend pas une instruction il considère que c'est une erreur.

Car chaque ordinateur possède son propre langage machine, les ordres doivent être donnés dans ce langage puis qu'il est le seul qui soit effectivement compris par la machine.

Les programmes écrits en langage-machine sont donc liés à une machine donnée et ne conviennent qu'à cette machine.

Pour remédier à cela, la première étape de notre travail

à consisté à bien comprendre le programme et de remplacer les instructions qui ne sont pas acceptées par d'autres instructions.

Pour cela nous avons dû faire appel à des Livres de programmation FORTRAN (15) et (16).

Il a fallu un mois et demi pour corriger les erreurs de compilation.

Par la suite on est passé à la 2^{ème} étape pour voir si il y'a des erreurs de logique.

Dans cette 2^{ème} étape l'ordinateur n'a pas signalé d'erreurs.

On est donc passé à la troisième étape qui est l'exécution.

Dans cette étape il y'a eu beaucoup d'erreurs qui sont dues à une mauvaise lecture des données expérimentales et une mauvaise utilisation des variables codées nécessaires pour l'utilisation des sous programmes de calculs.

Il a fallu un mois et demi pour que le programme soit opérationel sur le VAX 220.

Nous donnons ci-après la liste FORTRAN du programme NRTL B, Le "listing" des données et les résultats pour le système ACETONE-HEXANE.

Nous avons calculé Les déviations quadratiques moyennes σ des écarts entre les valeurs calculées y_i^c et expérimentales

y_i^{ex} de chacune des grandeurs mesurées selon les données utilisées pour la détermination des six paramètres par la méthode des moindres carrés :

déviatiOn quadratiQue absolue :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum (y_i^c - y_i^{ex})^2}{n_i}}$$

déviatiOn quadratiQue relative :

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{y_i^c - y_i^{ex}}{y_i^{ex}} \right)^2}{n_i}}$$

y_i^c : grandeur calculée

y_i^{ex} : grandeur expérimentale

n_i : nombre de points expérimentaux.

pour le système acétone-hexane on réalise le tableau de résultats suivant :

variable Liée	La pression P	La Fraction molaire y	L'enthalpie de mélange h^m	solubilité mutuelle α'	coefficient d'activité à dilution infinie (γ^∞)
$\sigma_a \times 100$	—	0.91509	0.959675	1.23831	—
$\sigma_r \times 100$	1.55576	—	—	—	0.802110

Puisque les déviations quadratiques moyennes sont de l'ordre de 1%, on conclue que le système acetone-nhexane obeit au modèle NRTL.

De plus le programme NRTL B permet un test de la cohérence générale des données thermodynamiques expérimentales.

La lecture des résultats imprimés dans le "Listing" permet de reconnaître Les données incohérentes ou erronées.

Pour le système acetone-nhexane toutes les grandeurs calculées sont très proches des valeurs mesurées.

Les déviations quadratiques moyennes qui sont de l'ordre de 1% peuvent être interprétées par le fait que les données expérimentales sont de sources diverses et que la qualité des travaux (impurété des produits, erreur de mesure, qualité des appareils utilisés) diffère d'un expérimentateur à un autre.

7. CONCLUSION

Le but qu'on s'est fixé au début a été atteint à rappeler que c'est l'exécution du programme NRTL B sur le VAX-220. Ce programme peut être utilisé efficacement par une personne qui fait de la recherche approfondie.

Dans le cadre de sa recherche dans un système d'équilibre liquide-vapeur ou liquide-liquide il peut savoir si les données expérimentales qu'il a trouvées obéissent au modèle NRTL.

De plus le programme tel qu'il est écrit peut être utilisé si on dispose des données liquide-vapeur seulement. C'est à dire qu'on peut trouver un jeu de paramètres NRTL avec la seule donnée d'équilibre liquide-vapeur.

NOMENCLATURE

$a_i^{(j)}$: activité du constituant i dans la phase liquide (j), sans dimension.

A_{ix} : coefficient du système linéaire (4.6) défini par l'équation (4.6.d).

B^M : deuxième coefficient du viriel d'un mélange (cm^3/mole).

B_{ij} : deuxième coefficient du viriel pour l'interaction entre les molécules i et j (cm^3/mole).

B_k : terme constant du système linéaire (4.6) défini par l'équation (4.6.b).

C_i : un des paramètres de l'équation NRTL étendue, $C_{12}^C, C_{21}^C, \alpha_{12}^C, C_{12}^T, C_{21}^T, \alpha_{12}^T$.

C_i^0 : valeur actuelle du paramètre C_i .

C_i^* : coefficient du polynôme donnant h_i^* (3, 41).

C_{ji} : paramètre NRTL (cal/mole).

C_{ji}^C : paramètre de l'équation NRTL étendue (cal/mole).

C_{ji}^T : paramètre de l'équation NRTL étendue ($\text{cal}/\text{mole}/^\circ\text{C}$).

D_M : borne supérieure assignée à $\left| (C_{12} - C_{21}) / RT \right|$ dans la détermination des paramètres NRTL.

$f^{(AS)}(T_{Ri}, m_i)$: fonction définie par l'équation (3, 29, b)

$f_i^{(j)}$: fugacité du constituant i dans une phase (j), atm.

f_i^{L*} : fugacité du corps i dans un mélange liquide ramenée à pression nulle, atm.

f_i^{oL*} : fugacité du corps i pur ramenée à pression nulle, atm.

- $f^{(NP)}(T_{RC}, w_i)$: fonction définie par l'équation (3.28)
 $f^U(T_{RC}, p_{RC})$: fonction définie par l'équation (3.30)
 g^E : enthalpie libre d'excès (de Gibbs) (cal/mole).
 g_{ij} : paramètre d'enthalpie libre pour l'interaction $i-j$ (cal/mole).
 $g^{(i)}$: enthalpie libre molaire associée à une cellule ayant une molécule i en son centre (cal/mole).
 h^M : enthalpie molaire de mélange ou d'excès (cal/mole).
 h_o^* : terme constant du polynôme donnant h_i^* (3.41).
 h_i^* : enthalpie molaire du corps pur i à la température T et à l'état de gaz parfait (cal/mole).
 J : facteur de conversion d'unités = 41,3
 n : nombre de constituants.
 P : pression, atm.
 P_{ci} : pression critique du corps i , atm.
 P_i^s : pression de saturation du corps i à la température T .
 SQ : fonction à minimiser, somme des carrés des écarts.
 R : constante des gaz parfaits.
 S_M : borne supérieure assignée à $\left| \frac{(C_{12} + C_{21})}{RT} \right|$ dans la détermination des paramètres NRTL.
 T : température (K)
 T_{ci} : température critique du corps i (°K).
 T_{ri} : température réduite du corps i , sans dimension.
 V : volume occupé par n moles (cm³).
 v : volume molaire (cm³/mole).
 v_{ci} : volume critique du constituant i (cm³/mole)

v_i^{0L} : volume molaire du corps i , \bar{v} saturation (cm^3/mole).

x_i : fraction molaire du constituant i dans un mélange à l'état liquide.

x_i^s, x_i^v : solubilités mutuelles du constituant i .

y_i : fraction molaire du constituant i dans un mélange à l'état vapeur.

γ_i, γ_{ij} : variable liée.

X_i : variable cherchée (fraction molaire, température ou pression) dans un calcul d'équilibre.

d_{ij} : paramètre NRTL de répartition non aléatoire ($d_{ji} = d_{ij}$) sans dimension.

d_{ij}^c : paramètre de l'équation NRTL étendue, sans dimension.

d_{ij}^T : paramètre de l'équation NRTL étendue ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).

γ_i : coefficient d'activité du corps i

γ_i^{∞} : coefficient d'activité à dilution infinie du corps i dans le mélange binaire $i-j$.

$$\Delta c_i = c_i - c_{i0}$$

η_i : constante d'association dans la corrélation de O'Connell, sans dimension

η_{ij} : constante d'association définie par l'équation

$$\eta_{ij} = \frac{\eta_i + \eta_j}{2}$$

α : coefficient de sous relaxation.

μ_i : moment dipolaire du corps i (debyes).

μ_{ri} : moment dipolaire réduit du corps i définie par l'équation

(3,31) sans dimension

π_i : coefficient de pondération pour la variable liée y_e .

p_j : coefficient de pondération pour le point expérimental j .

φ_i : coefficient de fugacité du constituant i dans un mélange à l'état vapeur.

τ_{ij} : défini par $\tau_{ij} = \frac{C_{ij}}{RT}$, sans dimension.

w_i : facteur acentrique du corps i , sans dimension

Exposants

C: quantité calculée

E: fonction d'excès.

Ex: quantité mesurée expérimentalement.

L: Liquide

V ou v: vapeur

Indices

pur: corps pur

max: maximum

min: minimum.

X REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.M. PRAUSNITZ, T.K. SHERWOOD, R.C. REID; "the properties of Gases and Liquids", MCGRAW-HILL, Third édition, 1977.
- (2) H. RENON, L. ASSELINEAU, G. COHEN, C. RAIMBAULT: "calcul sur ordinateur des équilibres Liquide-vapeur et Liquide-Liquide", édition technip, 1971.
- (3) J.M. PRAUSNITZ, C.A. Eckert, R.V. Or y e and J.P. O'connel: "computer calculation for multicomponent vapor-Liquid equilibria", Prentice-Hall, Englewood cliffs. NG, 1967.
- (4) Sitzber, Akad. Wiss. wiew, "match naturew", Klasse II, 104, 1895.
- (5) Redlich et Kister, Ind, eng, chem, 43, 345-348, 1948.
- (6) van Laar, "Z. Physik chem, 72, 273, 1910.
- (7) G.M. WILSON, J. Am. chem. Soc., 86, 127, 1964.
- (8) H. RENON et J.M. PRAUSNITZ, A.I. Ch.E. Journal, 14, 135, 1968.
- (9) D.S. Abrahams et J.M. PRAUSNITZ, A.I. Ch.E. Journal, 21, 116, 1975.
- (10) A. Fredenslund, R.L. Jones et J.M. PRAUSNITZ, A.I. Ch.E. Journal, 21, 1086, 1975.
- (11) B. KALITVENTZEFF, R. GOSSET, G. HEYEN, P. VAN DENDAELE "Thermodynamique et banque de donnée pour l'industrie chimique" Polycopié ENSIC-CPIC, 1978.
- (12) J. VIDAL: "Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", TOME 1, édition technip, 1973.
- (13) J.M. PRAUSNITZ, "molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", Prentice Hall, 1969.

- (14) H. RENON, "Qualities of models for evaluation, representation and prediction of fluid phase equilibrium data", 2, 101-118, 1978 -
- (15) S. LIPSCHUTZ, A. POE, "Programmation Fortran" Mc GRAW HILL, 1983.
- (16) C. DELANOY, "Apprendre à programmer en FORTRAN", troisième édition, EYROLLS, 1985.

