



REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

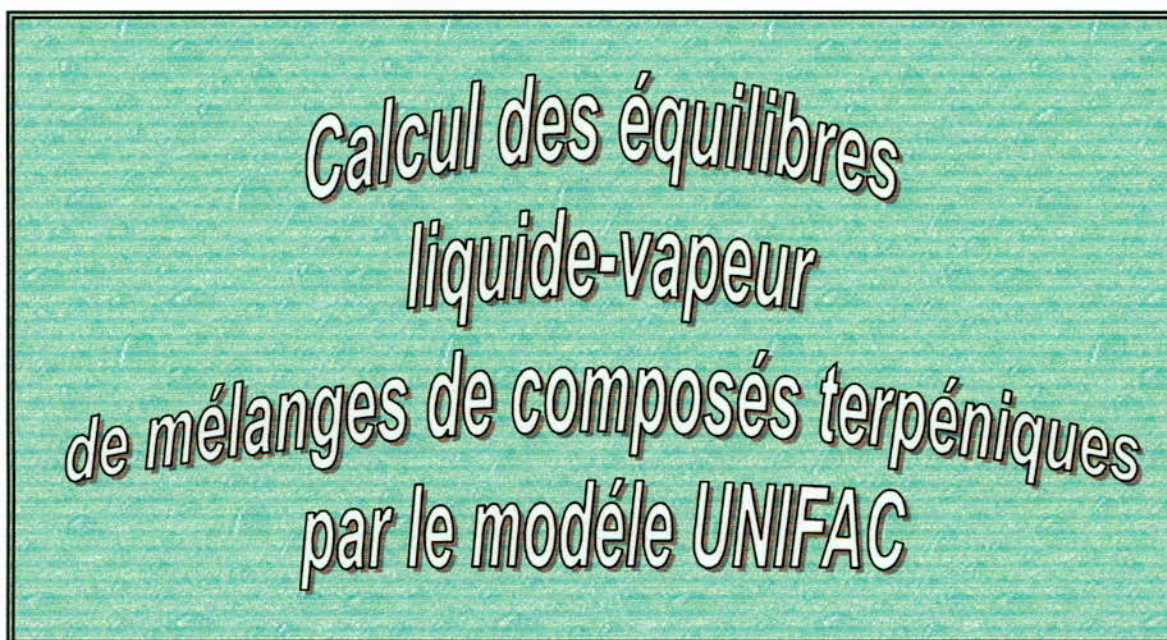
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE



Projet de fin d'études

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE



Etudié par :

Melle. **KHALI AMINA**

Proposé et dirigé par :

Mme. **DERRICHE R.**

Promotion juin 2000

الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو تطبيق مثال ترموديناميكي يعتمد على طريقة مساهمة الزمر لحساب التوازن بخار - سائل، المثال المختار هو المثال التنبئي أونيفاك (UNIFAC) المطبق في إصداره الأخير.

هذه الدراسة خصت خليط تربيئي ثلاثي من الألفاينان (α -pinène) ، الليمونان (limonène) و(1,8 cinéole) الموجودة في الزيوت الأساسية.

المفاتيح : توازن بخار - سائل، مثال أونيفاك، مركب تربيئي.

Résumé :

L'objectif principal de cette étude est l'application d'un modèle thermodynamique basé sur la méthode de contribution de groupes, pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

Le modèle choisi, est modèle prédictif UNIFAC appliqué dans sa version modifiée.

Cette étude a concerné trois mélanges binaires terpéniques des α -pinéné, limonène et 1,8 cinéole, présents dans les huiles essentielles.

Mots clés : équilibre liquide-vapeur, modèle UNIFAC , système trpéniques.

Abstract :

The main purpose of this suvey is the application of a thermodynamic model based on the group contribution methods, in the reckoning of the liquid-vapor equilibria.

The chosen model, is the UNIFAC foreseeing model in his last modified version.

This study has concerned three binary terpenic mixtures of α -pinene, limonene and 1,8-cineole, wich are present in the essential oils.

Keywords : Vapor-liquide equilibria, UNIFAC model, terpenic systems

Dédicaces Dédicaces



*A la mémoire de mon père,
A ma très chère mère, que je ne remercierai jamais assez,
A ma sœur Nafissa et ses enfants,
A ma nièce adorable Souad,
A mon cousin Nabil,
A toute ma famille,
A tous mes amis de l'université de Blida.*

Amina

Remerciements

Ce travail a été mené sous la direction de Madame R. DERRICHE, je la remercie d'avoir accepté de m'encadrer et je tiens à lui exprimer vivement toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés ainsi que pour sa disponibilité.

Je tiens aussi à remercier Monsieur A. DAHMANI maître de conférence à l'U.S.T.H.B, de m'avoir apporté une aide et des conseils inestimables. Qu'il soit assuré de ma plus profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à l'adresse de Monsieur C.E CHITOUR pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de mon projet de fin d'études.

Je remercie vivement tous les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence, et pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail.

Je ne saurais oublier mes camarades du génie chimique ainsi que tout mes amis, Kahina, Fella, Nadia, Leila, Sihem, Badreddine, Elmida, Mourad. . .

Enfin, que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I- Introduction.....	3
II- Notions et conditions d'équilibre.....	3
III- Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur.....	7
III.1- Diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare.....	7
III.2- Diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme.....	8
III.3- Cas particulier : systèmes azéotropiques.....	9

CHAPITRE II : MODELES THERMODYNAMIQUES

I- Introduction.....	12
II- Les grandeurs d'excès.....	12
III- L'enthalpie libre d'excès et le coefficient d'activité.....	12
IV- Les modèles thermodynamiques.....	13
IV-1 Les modèles semi-prédictifs.....	14
IV-2 Les modèles prédictifs.....	21

CHAPITRE III : MODELE DE CONTRIBUTION DE GROUPE UNIFAC

I- Introduction.....	27
II- Modèle UNIFAC.....	27
II-1. La version originale.....	28
II-2. La version modifiée(Lyngby).....	31
II-3. La version modifiée(Dortmund).....	33

CHAPITRE IV : GENERALITES SUR LES COMPOSES TERPENIQUES

I- Introduction.....	36
II- Classification des terpènes.....	36

CHAPITRE V : DESCRIPTION DES STRUCTURES DU PROGRAMME

I- Introduction.....	43
II- Les programmes élaborés.....	43
II-1 Programme principal de calcul de la température de bulle.....	43
II-2 Sous- programme UNIFAC	47

CHAPITRE VI : Application du modèle UNIFAC au calcul des équilibres liquide-vapeur

I- Introduction.....	50
II- Les systèmes étudiés.....	51
II- 1 Propriétés des corps purs.....	51
III- Choix de décomposition	52
III- 1 Application au système α -pinène(1)- limonène(2).....	53
III- 2 Application au système α -pinène(1)- 1,8-cinéole(2).....	56
III- 3 Application au système limonène(1)- 1,8-cinéole(2).....	58
IV- Calcul des équilibres liquide-vapeur	60
IV-1 Etude du système α -pinène(1)-limonène (2).....	62
IV-2 Etude du système α -pinène(1)- 1,8-cinéole(2).....	63
IV-3 Etude du système limonène(1)- 1,8-cinéole(2).....	65
IV-4 Discussion des résultats.....	67
CONCLUSION GENERALE.....	68

INTRODUCTION GENERALE

La conception des procédés de séparation telles que la distillation, l'absorption et l'extraction nécessite la connaissance des données quantitatives des phases en équilibre, ces données sont le plus souvent rares, éparpillés ou totalement absents. Cependant, il est important d'estimer ces données de manière aussi précise que possible par l'application des modèles thermodynamiques. C'est dans cette perspective que s'insère notre étude pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires.

L'objectif principal de cette étude est en premier lieu, l'application d'un modèle thermodynamique basé sur la méthode de contribution de groupes pour prédire les coefficients d'activité ; ensuite de tester la validité et la généralité de ce modèle pour le calcul des équilibres liquide-vapeur de trois binaires terpéniques présents dans les huiles essentielles et dont les données thermodynamiques sont très peu courantes dans la littérature.

Le présent mémoire comporte six chapitres répartis comme suit :

Le premier chapitre est consacré essentiellement, à des rappels théoriques de la thermodynamique des phases en équilibre liquide-vapeur ainsi qu'à la représentation graphique de ces équilibres.

Le second développe les différents modèles prédictifs et semi-prédictifs utilisés dans le calcul des équilibres liquide-vapeur.


Dans le chapitre trois, nous développerons la présentation du modèle thermodynamique UNIFAC dans ses différentes versions.

Le quatrième chapitre traite des généralités sur les composés terpéniques.


La description détaillée des structures du programme et les calculs effectués sur des binaires terpéniques feront l'objet, respectivement, des chapitres cinq et six.

Enfin nous terminerons par une conclusion renfermant une synthèse des résultats.

Chapitre 1



Equilibres



liquide-vapeur

I- INTRODUCTION

A la différence des corps purs, selon les conditions de température et de pression, un mélange peut se répartir en plusieurs phases de compositions différentes ; il serait donc nécessaire de représenter les équilibres de phases, notamment les équilibres liquide-vapeur qui font l'objet de notre étude.

Dans l'industrie du raffinage, les équilibres liquide-vapeur ont une grande importance pratique, ils permettent la séparation des constituants d'un mélange par distillation. La connaissance de ces équilibres constitue ainsi une condition nécessaire à la simulation et à l'optimisation des opérations de génie chimique.

II- NOTIONS ET CONDITIONS D'EQUILIBRE [1,2,3]

Le calcul des équilibres de phase est basé sur le concept de potentiel chimique dû à J. W. Gibbs cité par [1]. 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.

Les conditions nécessaires d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange de n composants, qu'il soit idéal ou non, seront ainsi exprimées par :

$$\left\{ \begin{array}{l} T^l = T^v \\ P^l = P^v \\ \mu_i^l = \mu_i^v \text{ (avec } 1 \leq i \leq n) \end{array} \right. \quad (1.1)$$

Généralement, pour exprimer la condition d'équilibre entre deux phases on utilise une autre grandeur, dérivée du potentiel chimique et introduite par G. N. Lewis cité par [1], appelée *fugacité*.

La *fugacité* 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 et d'être, pour les corps purs sous pression modérée, voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide[1].

Par conséquent, un équilibre liquide-vapeur peut être exprimé en terme de fugacité par l'égalité :

$$f_i^v = f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.2)$$

où : f_i^v désigne la fugacité du constituant i dans la phase vapeur.

f_i^l désigne la fugacité du constituant i dans la phase liquide.

la fugacité de la phase vapeur est fonction de la température T , de la pression totale P et de la fraction molaire y_i et peut être exprimée par la relation :

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (1.3)$$

où φ_i^v représente le coefficient de fugacité de la phase vapeur, fonction de la température, de la pression et de la composition.

De même pour la phase liquide, la fugacité sera fonction de la pression P et de la composition molaire x_i en introduisant un coefficient de fugacité φ_i^l .

$$f_i^l = \varphi_i^l x_i P \quad (1.4)$$

A partir de ces deux dernières équations, l'équation d'équilibre (1. 1) devient :

$$\varphi_i^v y_i = \varphi_i^l x_i \quad (1.5)$$

La condition d'équilibre fait souvent apparaître une constante appelée *constante d'équilibre*, rapport des fractions molaires en phase liquide et vapeur :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} \quad (1.6)$$

□ **CALCUL DES COEFFICIENTS DE FUGACITE [2,3]**

Les coefficients de fugacité peuvent être exprimés par l'équation suivante :

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{y_i P} \right) = RT \ln \varphi_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dp = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,V,N_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (1.7)$$

Le calcul des coefficients de fugacité en mélange est donc fondé, d'après cette relation, sur la connaissance des volumes molaires partiels \bar{v}_i qui doivent être déterminés à partir d'équations d'état :

- Pour des pressions inférieures à 10 bars on peut utiliser l'équation d'état du viriel tronquée à l'ordre deux ;
- Pour des pressions plus élevées, on utilise d'autres types d'équations d'état comme celle de Soave-Redlich-Kwong ou Peng Robinson.

Dans le cas où l'état liquide est représenté par un liquide quasi incompressible et une vapeur quasi parfaite, il est préférable d'utiliser pour la phase liquide le coefficient d'activité γ_i^l lié à la fugacité par la relation :

$$f_i^l = \gamma_i^l x_i f_i^{ol} \quad (1.8)$$

où f_i^{ol} est la fugacité du composé i dans un état de référence.

Cet état de référence est défini arbitrairement et permettra de lier la fugacité et le coefficient d'activité, comme le montre la relation suivante :

$$\gamma_i^l x_i f_i^{ol} = \varphi_i^v y_i P \quad (1.9)$$

avec $i = 1, 2, \dots, n$

Il existe une convention symétrique dans laquelle toutes les fugacités f_i^o sont prises comme fugacité du liquide pur i à la température T et à la pression P de la solution ; on a alors : $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$.

Cette définition est utile pour des mélanges de liquides à faible pression, la fugacité f_i^{ol} du liquide pur est liée à la pression de vapeur saturante P_i^o par la relation :

$$f_i^o = P_i^o \varphi_i^o \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P v_{mi}^l dP\right) \quad (1.10)$$

le facteur $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P v_{mi}^l dP\right)$ est appelé *correction de Poynting*.

Le coefficient de fugacité φ_i^o du corps pur (vapeur saturante) à la température T est à la pression P_i^o est égal à :

$$\varphi_i^o = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^{P_i^o} v_{mi}^v - \frac{RT}{P}\right) \quad (1.11)$$

L'équation d'équilibre devient :

$$\varphi_i^v y_i P = x_i \gamma_i^l P_i^o \varphi_i^o \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P v_{mi}^l dP\right) \quad (1.12)$$

Aux faibles pressions, les coefficients de fugacité peuvent s'éliminer mutuellement et la correction de Poynting est voisine de 1.

La dernière équation se simplifie et devient la loi de Raoult :

$$y_i P = x_i P_i^o \quad (1.13)$$

D'où la constante d'équilibre s'exprime par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P} \quad (1.14)$$

III- LES DIAGRAMMES D'EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR [2,4]

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, le système est situé dans une région du diagramme $P-T-x-y$ où coexistent les deux phases. Afin de représenter graphiquement les changements de phase, nous considérons d'abord les mélanges binaires évoluant à pression constante puis à température constante.

III.1- DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR ISOBARE

La **Figure (1.1)** est un diagramme $T-x$ pour l'équilibre liquide-vapeur, elle repère en abscisses la fraction molaire de l'un des constituants, z_1 dans le mélange global, x_1 en phase liquide et y_1 en phase vapeur¹. En ordonnées, nous porterons la température, en particulier sur les axes d'abscisse 1 et 0, nous porterons les températures d'ébullition du premier et du second constituant respectivement, sous la pression considérée.

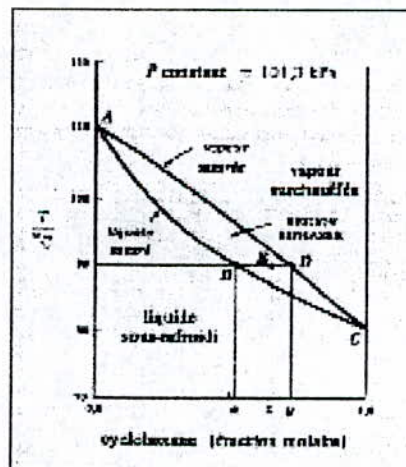


Figure (1.1) : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à pression constante.

¹généralement, l'indice 1 sera attribué au constituant le plus volatil, de plus faible température d'ébullition ou de tension de vapeur plus élevée.

Sur cette figure la courbe ABC représente l'état où le mélange est formé de liquide saturé : si, à pression constante on fournit de la chaleur au système, on provoquera d'abord un réchauffement du liquide et on atteindra la température de bulle, à laquelle apparaît une première bulle de vapeur ; pour un ensemble de compositions de ce mélange binaire, les points de bulle décriraient la **courbe de bulle**.

Si, on poursuit l'apport de chaleur, on observe généralement que la température s'élève, et que la phase vapeur se développe aux dépens de la phase liquide : le système se répartit entre deux phases, dont les compositions x_1 et y_1 diffèrent de celle du mélange global. Ces phases sont liées par les conditions d'équilibre, égalité des potentiels chimiques, de la pression et de la température.

La courbe ADC , **courbe de rosée**, correspond à l'état de vapeur saturée : généralement, la vaporisation du mélange se poursuit jusqu'à l'apparition de la première goutte de liquide, qui correspond à son point de rosée. Le mélange vérifie encore les conditions d'équilibre, mais la phase liquide se disparaît.

Si on continue à apporter de la chaleur au système, alors il devient homogène et on dira qu'on a affaire à une vapeur *surchauffée*.

Au-dessous de la courbe de bulle se situe le domaine représentant la phase liquide homogène, dite *sous-refroidie* ; au-dessus de la courbe de rosée s'étend la zone de la phase vapeur surchauffée. A l'intérieur de la région située entre les courbes ABC et ADC , le système est en état de vaporisation partielle ; il n'est ni à son point de bulle, ni à son point de rosée.

III.2- DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR ISOTHERME

La présentation du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme d'un mélange binaire est semblable à celle que nous venons de faire du diagramme isobare, comme le montre la **Figure (1.2)**.

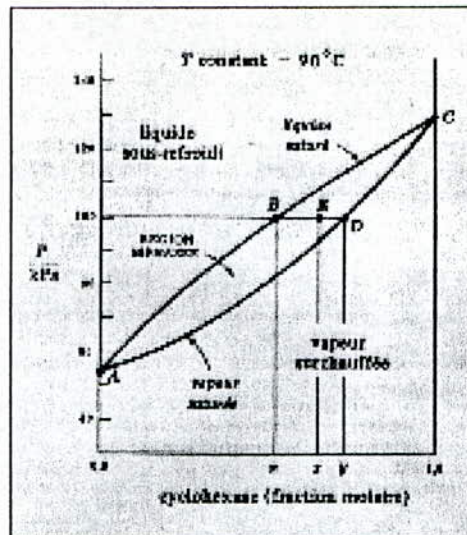


Figure (1.2) : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à température constante.

Sur cette figure les pressions sont représentées en ordonnées et sur les axes représentant les corps purs, on porte les tensions de vapeur des deux constituants du système.

A faible densité le mélange est à l'état vapeur et la pression est faible ; une diminution de volume entraînera successivement une augmentation de pression par trois étapes : tout d'abord, l'apparition d'une première goutte de liquide qui correspond à la *pression de rosée*, puis la condensation partielle du mélange qui se répartit en deux phases liquide et vapeur, enfin la disparition de la dernière bulle de vapeur, on est alors à la *pression de bulle*, et la compression d'une phase liquide homogène.

Les courbes *ABC* et *ADC* représentent, respectivement, les courbes de bulle et de rosée, ces deux courbes qui délimitent le domaine biphasique se rejoignent sur les axes représentatifs des corps purs. On observe que les positions des domaines liquide et vapeur, des courbes de bulle et de rosée, sont inversées par rapport à celles décrites sur un diagramme isobare.

III.3- CAS PARTICULIER : SYSTEMES AZEOTROPIQUES

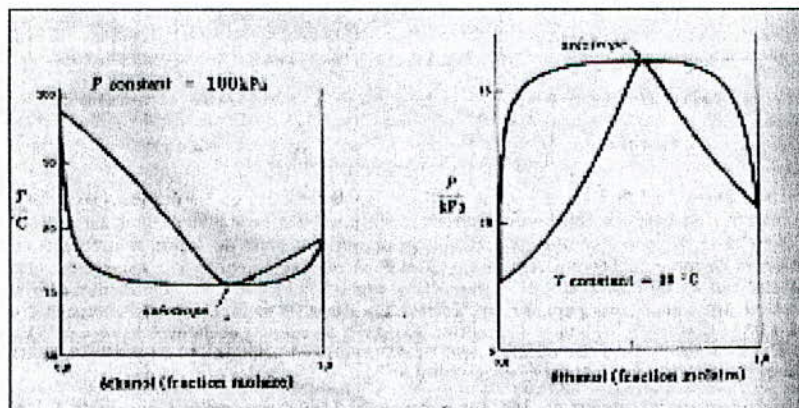
Dans la description que nous venons de présenter sur les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur, les températures de bulle et de rosée, pour un système à pression constante, et les pressions de bulle et de rosée, pour un système à température constante, étaient des

fonctions monotones de la composition. Ce n'est nullement une règle, car celles-ci peuvent présenter un minimum ou un maximum ; on dit qu'il y a *azéotrope*.

L'apparition d'un extremum sur un diagramme d'équilibre liquide-vapeur est généralement provoquée par deux types de propriétés distinctes :

- ✓ *Volatilités voisines des deux constituants du mélange.*
- ✓ *Et / ou déviations à l'idéalité.*

Dans ce cas, si la courbe de bulle possède un extremum il en est de même, et pour la même composition, de la courbe de rosée. La **Figure (1.3)** présente ce phénomène d'azéotropie. On note que pour des compositions en constituant le plus volatil inférieures à la composition azéotrope, la phase vapeur est plus riche en ce composé que la phase liquide, ce qui est en accord à ce qui était noté dans le cas des diagrammes normaux. Par contre, au-delà de la composition azéotrope, c'est l'inverse qui se produit.



Figure(1.3) : Diagrammes d'équilibre azéotropiques.

La correspondance entre les diagrammes azéotropiques isotherme et isobare d'un système donné est observée sur la **figure (1.3)**, on remarque que pour la même composition azéotrope, un maximum de pression correspond à un minimum de température

Chapitre 2



Modèles



thermodynamiques

I- INTRODUCTION

Le calcul des équilibres liquide-vapeur repose sur la détermination d'un ensemble de propriétés thermodynamiques, évaluées soit à partir de données expérimentales soit par l'application des modèles thermodynamiques.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux modèles d'estimation des propriétés thermodynamiques, leurs qualités et leur domaine d'application au calcul des équilibres liquide-vapeur. Généralement, ces modèles sont sous forme analytique et permettent le calcul des propriétés d'une manière cohérente en utilisant des relations thermodynamique classiques bien établies.

II- LES GRANDEURS D'EXCES [2,3]

Pratiquement, le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés thermodynamique d'un mélange. Pour cela, il serait nécessaire de définir des termes qui décrivent la différence entre les propriétés de mélange réel et celles du mélange idéal, dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition. Ces termes sont appelés *grandeurs d'excès*.

Ainsi se trouvent définis le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès et enfin l'enthalpie libre d'excès par :

$$V^E = V - V^{id} \quad ; \quad H^E = H - H^{id} \quad ; \quad S^E = S - S^{id} \quad ; \quad G^E = G - G^{id}$$

III- L'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES ET LE COEFFICIENT D'ACTIVITE [2]

Les modèles que nous allons présenter portent généralement sur l'enthalpie libre d'excès, lié aux coefficients d'activité γ_i et au potentiel chimique d'excès μ_i^E par les relations :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left[\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_j} \quad (2.1)$$

$$G^E = \sum_i N_i RT \ln \gamma_i \quad (2.2)$$

Mais le plus souvent, ces modèles thermodynamiques concernent les coefficients d'activité car l'impact pratique des déviations à l'idéalité sur les équilibres liquide-vapeur se juge en termes de coefficients d'activité.

Les coefficients d'activité dépendent de la composition, et c'est en milieu dilué que le comportement d'un constituant diffère le plus de ses propriétés en solution idéale ; les coefficients d'activité à dilution infinie représentent donc *une échelle de non-idéalité* [2].

IV- LES MODELES THERMODYNAMIQUES [2,3,5]

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non-idéaux. Ces modèles diffèrent par la forme des paramètres ajustables qu'ils contiennent.

Le choix d'un modèle reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

Selon que ces modèles nécessitent des données expérimentales ou non, ils se divisent en deux catégories :

- Les modèles semi-prédictifs ;

- Les modèles prédictifs.

IV-1. LES MODELES SEMI-PREDICTIFS[3,5,7]

Les modèles semi-prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales pour déterminer des constantes ajustables par paire de composés. Dans la majorité de ces modèles, le nombre de constantes ajustables varie entre 2 et 3.

IV-1.1. Le modèle de Van Laar

Pour sa flexibilité, sa simplicité et son habilité à s'adapter à certains systèmes, le modèle de Van Laar est largement utilisé en pratique. Il permet de décrire les systèmes binaires par une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs, proposée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir de données expérimentales (plus précisément à dilution infinie).

❖ L'énergie libre d'excès de Gibbs s'exprime par la relation :

$$G^E = RT (A_{12} A_{21} x_1 x_2 / (A_{12} x_1 + A_{21} x_2)) \quad (2.3)$$

❖ L'expression résultante pour le coefficient d'activité sera :

$$\ln \gamma_i = A_{ij} (A_{ij} x_j / (A_{ij} x_i + A_{ji} x_j))^2 \quad (2.4)$$

avec : $i \neq j$ et $i = 1, 2$

IV-1.2. Le modèle de Margules

Ce modèle possède les mêmes caractéristiques que le modèle de Van Laar, c'est à dire, qu'il est applicable aux mélanges binaires non idéaux.

❖ L'énergie libre d'excès de Gibbs s'exprime par :

$$G^E = RT x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (2.5)$$

- ❖ La variation des coefficients d'activité avec la composition sera décrite par la relation :

$$\ln \gamma_i = [A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij}) x_i] x_j^2 \quad (2.6)$$

avec : $i \neq j$ et $i = 1, 2$

REMARQUE : L'application des modèles de Van Laar et de Margules est limitée aux systèmes binaires et il est recommandé d'utiliser le modèle de Van Laar.

IV-1.3. Les modèles fondés sur le concept de composition locale

Ces modèles, qui présentent l'avantage de s'appliquer aux mélanges contenant des constituants polaires ou non polaires, reposent sur le concept de composition locale.

Pour une molécule appartenant à un mélange, la composition de l'environnement immédiat, qui détermine les interactions moléculaires qu'elle subit, peut considérablement différer de celle du mélange : ainsi, dans un mélange d'hydrocarbures et d'alcool, les molécules d'alcool auront tendance à s'entourer préférentiellement d'autres molécules d'alcool ; cette tendance peut aller jusqu'à la séparation du mélange en deux phases liquides.

Énoncé et appliqué par G.M. Wilson (1964), ce concept a donné naissance à plusieurs modèles qui se caractérisent par des expressions de l'enthalpie libre d'excès contenant des paramètres binaires, dont la valeur doit être déterminée à partir de données expérimentales relatives aux équilibres liquide-vapeur. On retrouve principalement :

- Le modèle de Wilson ;
- Le modèle NRTL (*Non Random Two Liquids*) ;
- Le modèle UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*) ;

IV-1.3.1 Le modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson (1964), est un modèle dans lequel les effets de taille des molécules et des forces intermoléculaires sont incorporés en une extension de la relation de Flory et Huggins[5]. Ce modèle, s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité et il n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire.

❖ L'enthalpie libre molaire d'excès est donné par :

$$G^E = -RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \Lambda_{i,j} x_j \right) \quad (2.7)$$

avec

$$\Lambda_{i,j} = \frac{V_j^l}{V_i} \exp [-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT]$$

et $\Lambda_{i,i} = 1$ quelque soit la valeur de i .

V_i^l représente le volume molaire liquide du composant i pur.

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ est un terme d'énergie déterminé empiriquement, et, en première approximation, indépendant de la température ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\lambda_{ji} < 0$).

❖ Les coefficients d'activité s'expriment par la relation :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.8)$$

L'écart des paramètres Λ_{ij} par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution :

- ♦ si $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$, la solution est idéale ;
- ♦ si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus grands que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ($G^E < 0$) ;
- ♦ si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus petits que 1, l'écart est positif ($G^E > 0$).

Pour un mélange binaire, le coefficient d'activité γ_i peut être calculé par :

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji} x_i + x_j} \right]$$

avec : $i \neq j$ et $i = 1, 2$

REMARQUE: Le modèle de Wilson ne peut être utilisé pour des liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre ajustables.

IV-1.3.2 Le modèle NRTL

Le modèle NRTL, développé par Renon et Prausnitz en 1968, est basé comme celui de Wilson sur l'hypothèse de la répartition non aléatoire des molécules, mais présente l'avantage sur ce dernier de pouvoir représenter les équilibres liquide-liquide.

Par contre, ce modèle moléculaire¹ nécessite trois paramètres ajustables par système binaire qui doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales.

❖ L'enthalpie libre molaire d'excès est exprimée par :

$$G_m^E = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{x_j \exp[-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii})/RT]}{\sum_{k=1}^n x_k \exp[-\alpha_{ki}(g_{ki} - g_{ii})/RT]} (g_{ji} - g_{ii}) \quad (2.9)$$

- Les termes g_{ji} et g_{ii} représentent les paramètres d'enthalpie libre concernant les interactions $j-i$ et $i-i$ respectivement ; avec $g_{ji} = g_{ij}$.

¹ car il assimile un mélange à un ensemble de cellules élémentaires centrées sur l'un des constituants ; les molécules les plus proches du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire en fonction des interactions moléculaires.

- α_{ij} Caractérise l'environnement de la molécule i par les molécules j : c'est l'inverse du nombre de coordination du réseau. On pose :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Soit :

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

et :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \text{avec } \tau_{ij} \neq \tau_{ji}$$

l'équation devient :

$$G_m^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}}$$

❖ l'expression donnant les coefficients d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} G_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{li} G_{li} x_l}{\sum_k G_{ki} G_k} \right) \quad (2.10)$$

pour un mélange binaire ces expressions deviennent :

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.11)$$

et

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left(\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_j + x_j G_{ji}} \right)^2 + \tau_{ij} \left(\frac{G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right)^2 \right) \quad (2.12)$$

Il faut donc déterminer les trois paramètres τ_{12}, τ_{21} et α_{12} . On peut définir $C_{ij} = \tau_{ij} RT$ qui dépend linéairement de la température. Le paramètre α_{ij} prend des valeurs comprises entre 0.2 et 0.47 selon le système binaire considéré.

IV-1.3.2 Le modèle UNIQUAC

Proposé peu de temps après le modèle NRTL, le modèle UNIQUAC, (Abrams et Prausnitz, 1975 ; Maurer et Prausnitz, 1978 ; Prausnitz et al. , 1980) est lui aussi fondé sur le concept de composition locale. Seulement, au lieu de la fraction de volume locale du modèle de Wilson ou la fraction de composition locale de NRTL, UNIQUAC utilise la fraction d'aire locale.

Cette fraction est déterminée en représentant la molécule par un ensemble de segment. Chaque segment est caractérisé par deux paramètres structuraux qui sont déterminés relativement au segment standard de la molécule de polyéthylène d'après les angles et les longueurs des liaisons. Ces deux paramètres structuraux sont :

- le nombre relatif de segments par molécule, r (paramètre de volume) ;
- la surface relative de la molécule, q (paramètre de surface).

De ce fait, le modèle UNIQUAC exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la taille et de la forme des molécules par l'intermédiaire d'un terme dit **combinatoire** ; où interviennent les paramètres de volume et de surface moléculaires. De même, dans le calcul des interactions moléculaires, on tient compte de la surface des molécules, et des fractions surfaciques, pour définir un terme dit **résiduel**.

❖ L'enthalpie libre molaire d'excès peut alors être décomposée en deux parties :

$$G^E = G^E(\text{combinatoire}) + G^E(\text{résiduelle}) = G^C + G^R$$

avec

$$\frac{G^C}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.13)$$

$$\frac{G^R}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.14)$$

- ❖ De même, les coefficients d'activité seront décomposés en deux parties combinatoire et résiduelle :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

avec

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.15)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \right] \quad (2.16)$$

où : $l_i = (z/2) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$

- Le terme θ_i représente la fraction d'air moyenne, il est défini par la relation :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.17)$$

- Le terme Φ_i définit la fraction de segment moyenne :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.18)$$

- En désignant par z le nombre de coordination, compris entre 6 et 12, a relativement peu d'influence sur $\ln \gamma_i$, il est généralement pris égal à 10 pour le calcul.

Les paramètres ajustables sont les paramètres τ_{ij} avec ($\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$), donc deux paramètres doivent être déterminés pour chaque système de deux composants.

□ CONCLUSION RELATIVE AUX MODELES DE WILSON, NRTL ET UNIQUAC

Ces trois modèles que nous venons de présenter ne sont pas totalement prédictifs, car les paramètres binaires doivent être déterminés à partir de données expérimentales relatives aux systèmes binaires considérés.

Leur avantage est de permettre une prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes plus complexes ; généralement, ils conduisent à une excellente corrélation des équilibres liquide-vapeur et à une prédiction satisfaisante des équilibres liquide-vapeur de mélanges ternaires ou d'ordre supérieur.

IV-2. LES MODELES PREDICTIFS[2,3,5,6,8]

En l'absence de données expérimentales, il est nécessaire de faire appel à des modèles de prévision totale qui permettent d'estimer les coefficients d'activité à partir des propriétés des corps purs ; telle est la qualité des trois modèles suivants :

- Le modèle des solutions régulières ;
- Le modèle de Flory-Huggins ;
- Le modèle de contribution de groupe.

IV-2.1 Le modèle des solutions régulières

La théorie des solutions régulières a été introduite par Hildebrand (1924, 1970), puis Scatchard (1931). Cette théorie est caractérisée par le fait que l'entropie d'excès et le volume molaire d'excès sont négligeables ; l'énergie interne d'excès et l'enthalpie d'excès sont ainsi identiques.

❖ L'expression donnant l'enthalpie libre d'excès est sous la forme :

$$G^E = (1/2) v \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Phi_i \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (2.19)$$

où : v est le volume molaire ;

Φ_i et Φ_j représentent les fractions volumiques des constituants i et j respectivement ;

δ_i et δ_j désignent les paramètres de solubilité des composés i et j , ces paramètres sont calculés à partir de la relation :

$$\delta_i = (\Delta u_i / v_i)^{1/2} \quad (2.20)$$

Le rapport $(\Delta u_i / v_i)$ est appelé densité d'énergie cohésive du liquide, c'est le quotient de la différence d'énergie interne lors de l'évaporation par le volume molaire du constituant i .

❖ L'expression correspondante des coefficients d'activité est la suivante :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (2.21)$$

δ_m représentent le paramètre de solubilité moyen du mélange, calculé par pondération en fractions volumiques des paramètres de solubilité des constituants :

$$\delta_m = \sum \Phi_i \delta_i \quad (2.22)$$

Ce modèle permet de prévoir de manière satisfaisante les coefficients d'activité des mélanges d'hydrocarbures.

IV-2.2 Le modèle de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins (1940- 1941) s'appliquant aux solutions de polymères, dérive d'une équation d'enthalpie libre d'excès pour une représentation très simplifiée de l'environnement moléculaire en solution.

❖ L'enthalpie libre d'excès est donné par la relation :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \quad (2.23)$$

avec

$$\Phi_i = \frac{x_i m_i}{\sum_j^n x_j m_j}$$

m_i est le nombre de monomères formant le polymère.

❖ L'expression correspondante pour les coefficients d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (2.24)$$

IV-2.3 Les modèles de contribution de groupes

Afin d'estimer les propriétés thermodynamiques des systèmes, il est parfois commode d'appliquer les modèles de contribution de groupe. Ces modèles, qui permettent de suppléer à l'absence de données expérimentales, reposent sur le fait de considérer une molécule comme un ensemble de groupements fonctionnels. Par conséquent, certaines propriétés des substances pures peuvent être calculées par la sommation de ces groupements.

Cette méthode, de contribution de groupe, a été utilisée pour la détermination de la plupart des propriétés physiques (masse moléculaire, propriétés critiques, viscosité)[5].

Les modèles ASOG (*Analytical Solution Of Groups*) et UNIFAC (*UNIQUAC Functional group Activity Coefficient*) sont des modèles de calcul des coefficients d'activité en faisant appel aux contributions de groupe. Ces modèles sont similaires dans le principe mais différent dans les détails.

IV-2.3.1 Le modèle ASOG

Introduit par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969), ce modèle a été développé par Kojima et Tochigi (1979) puis par Tochigi et al. , (1987) ; il permet de calculer le coefficient d'activité en le décomposant en deux termes, le premier faisant intervenir la taille des groupements fonctionnels appelé combinatoire et le second faisant intervenir les forces intermoléculaires appelé résiduel.

Le terme combinatoire s'exprime par la relation :

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} + I - \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} \quad (2.25)$$

ou : v_i désigne le nombre d'atomes contenus dans le constituant i , à l'exception des atomes d'hydrogène.

L'expression du terme résiduel est :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (2.26)$$

ou : $v_{k,i}$ représente le nombre de groupes k dans le constituant i ;

$\Gamma_{k,i}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes que constitue le composé i pur ;

Γ_k désigne le coefficient d'activité de ce même groupe dans le mélange, il est exprimé par la relation de Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_j X_j \Lambda_{kj} - \sum_j \frac{X_j \Lambda_{jk}}{\sum_m X_m \Lambda_{jm}} \quad (2.27)$$

avec

$$X_k = \frac{\sum_j^n x_j v_{kj}}{\sum_j^n x_j \sum_k^n v_{kj}}$$

Les paramètres d'interaction de groupe Λ_{kj} ne dépendent que de la température, et de la nature du groupement fonctionnel et par définition, indépendants de la nature de la molécule.

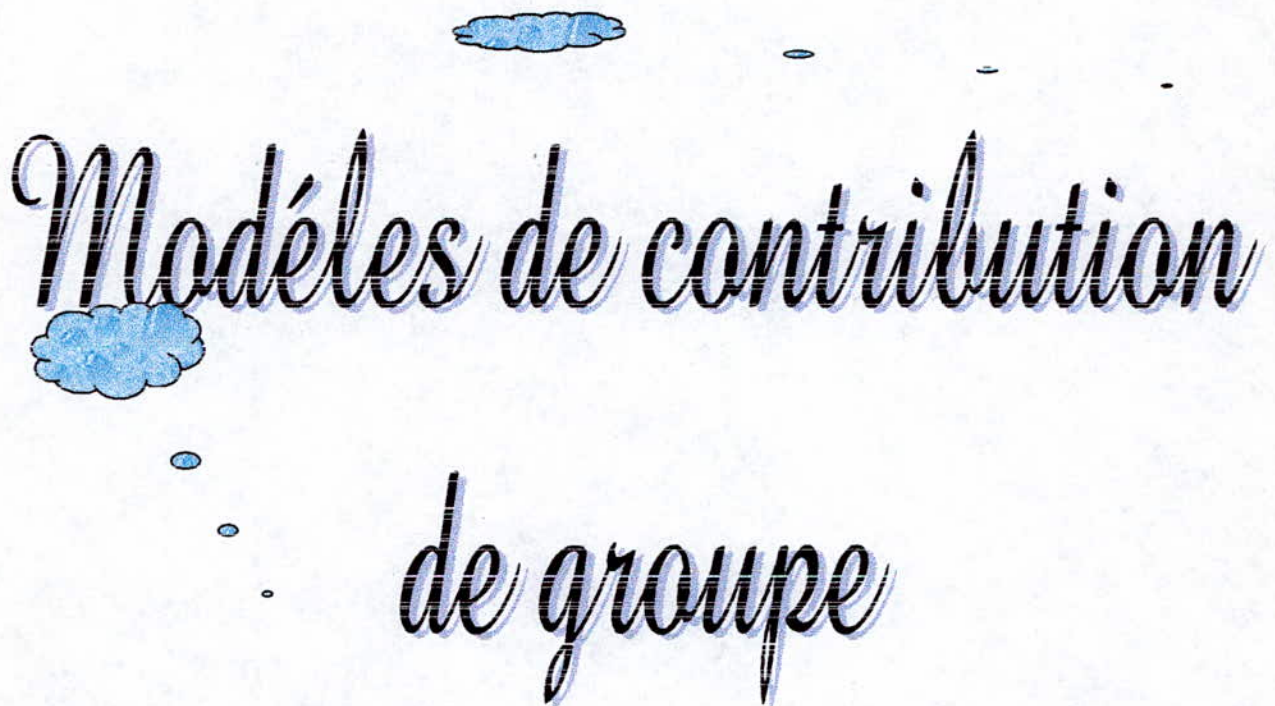
IV-2.3.2 Le modèle UNIFAC

Comme pour le modèle ASOG, le modèle UNIFAC fait appel à la notion de contribution de groupe en décomposant le coefficient d'activité en deux termes, combinatoire et résiduel.

Ces deux modèles diffèrent par les expressions qui ont été choisies pour exprimer le terme combinatoire et résiduel.

Comme nous nous sommes intéressés à l'application du modèle UNIFAC au calcul des équilibres liquide-vapeur, une présentation détaillée, de ce modèle, est développée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3



Modèles de contribution de groupe

I- INTRODUCTION [3]

Dérivé du modèle UNIQUAC et permettant de suppléer à l'absence de données expérimentales, le modèle de contribution de groupe UNIFAC est le plus développé au calcul des équilibres liquide-vapeur. Ce modèle permettra de prévoir les coefficients d'activité pour des mélanges qui ne sont ni des électrolytes ni des polymères, à pression modérée et à température comprise entre 300 et 425 K.

Dans ce chapitre, nous essayerons de développer la présentation du modèle UNIFAC en suivant l'évolution de sa version originale.

II- Modèle UNIFAC [2,5]

Le modèle UNIFAC a été proposé par Fredenslund et al. (1975). Il découle directement des deux hypothèses énoncées par G.M. Wilson (1962) :

✓ L'enthalpie libre d'excès molaire partielle μ_i^E est la somme de deux contributions, la première, dite combinatoire, correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange, la seconde, dite résiduelle, aux interactions entre groupes ; on écrira donc :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i, \text{résiduel}} \quad (3.1)$$

✓ Le terme résiduel est estimé en substituant à la notion de mélange de composés chimiques la notion de "solution de groupes". Ainsi dans un mélange contenant une mole d'hexane et une mole d'acétone, l'hexane apporte 2 moles de groupes CH₃, 4 moles de groupes CH₂, et l'acétone 2 moles de groupes CH₃ et une mole de groupe C=O; la composition molaire de la "solution de groupes" est donc de 4/9 pour les groupes CH₃, 4/9 pour les groupes CH₂ et 1/9 pour le groupe C=O. De même, les constituants seront considérés comme des "solutions de groupes particulières", la composition de l'hexane étant de 2/6 pour les groupes CH₃, 4/6 pour les groupes CH₂ et celle de l'acétone de 2/3 pour les groupes CH₃ et 1/3 pour le groupes C=O.

Ces solutions de groupes ne sont pas idéales et chaque groupe k est caractérisé par sa fraction molaire X_k et son coefficient d'activité Γ_k . Les coefficients d'activité résiduels des constituants eux-mêmes, γ_i leur sont liés par l'expression :

$$\ln \gamma_{i, \text{résiduel}} = \sum v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (3.2)$$

où : $v_{k,i}$ désigne le nombre de groupes k dans le constituant i .

$\Gamma_{k,i}$ le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes que constitue le composé i pur.

Γ_k le coefficient d'activité de ce même groupe dans le mélange proprement dit.

Depuis sa première définition, cette méthode a été régulièrement développée (Skjold-Jorgensen et al., 1979 ; Gmehling et al. , 1982 ; Weidlich et al. , 1983 ; Tiegs et al. , 1987 ; Hansen et al. , (1991) et maintes variantes ont été proposées. En particulier Larsen et al. (1987) d'une part, Weidlich et Gmehling (1987), Gmehling et al. (1993) d'autre part ; ont modifié le terme combinatoire et précisé la variation des paramètres, que nous définirons ultérieurement, avec la température grâce à la prise en compte, dans la base de données permettant leur détermination, de chaleurs de mélange.

Plusieurs versions, selon les expressions de $\ln \gamma_{i, \text{combinatoire}}$ et de $\ln \Gamma_k$, ont été énoncées :

- La version originale.
- La version modifiée (Lyngby).
- La version modifiée (Dortmund).

II.1- LA VERSION ORIGINALE [2,7,9,10]

Dans cette version, le terme combinatoire $\ln \gamma_i^c$ est donné par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^c = \ln(\phi_i / x_i) + (z/2)q_i \ln(\theta_i / \phi_i) + l_i - (\phi_i / x_i) \sum x_j l_j \quad (3.3)$$

$$l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{avec} \quad z = 10$$

avec :

ϕ_i : fraction volumique du constituant i .

θ_i : fraction de surface du constituant i .

x_i : nombre de moles du constituant i .

r_i : paramètre de volume du constituant i .

q_i : paramètre de surface du constituant i .

z : nombre de coordination.

Pour calculer les fractions de volume et de surface des constituants il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux-ci seront calculés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k par des règles d'additivité simples :

$$r_i = \sum_k v_{k,i} R_k \quad (3.4)$$

$$q_i = \sum_k v_{k,i} Q_k \quad (3.5)$$

On aura donc :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.6)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.7)$$

avec :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

Les paramètres de volume et de surface du groupe k sont obtenus à partir du volume V_{wk} et de la surface A_{wk} donnés par Bondi [9] :

$$R_k = V_{wk} / 15.17$$

$$Q_k = A_{wk} / (2.5 \times 10^9)$$

où les facteurs de normalisations 15.17 et 2.5×10^9 représentent le volume et l'aire de la surface externe de l'unité CH_2 dans le polyéthylène.

Le logarithme népérien du coefficient d'activité du groupe k , soit dans le mélange soit dans le corps pur, est donné par la relation suivante :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{m,k} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \Psi_{n,m}} \right] \quad (3.8)$$

Dans cette expression figurent les fractions de surface des groupes θ_m , déduites de leur fraction molaire X_m par les relations :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.9)$$

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_{m,j}}{\sum_j x_j \sum_j v_{m,j}} \quad (3.10)$$

Le paramètre d'interaction $\psi_{n,m}$, entre les groupes n et m , est donné par la relation suivante :

$$\psi_{n,m} = \exp \left(- (U_{n,m} - U_{m,m}) / RT \right) = \exp \left(-a_{n,m} / T \right) \quad (3.11)$$

où : $U_{n,m}$ désigne l'énergie d'interaction entre les groupes n et m .

Notons que les paramètres d'interaction $a_{n,m}$ sont différents des paramètres $a_{m,n}$, (car $U_{n,m} \neq U_{m,n}$), il s'ensuit que chaque paire de groupes possède deux paramètres d'interaction $a_{n,m}$ et $a_{m,n}$. Ces paramètres sont obtenus à partir de la base de données en utilisant un large intervalle des résultats expérimentaux. On notera aussi, qu'il existe deux catégories de groupes : les groupes « principaux » correspondant à un type d'interaction, donc à un couple particulier des paramètres $a_{n,m}$, pour certains de ces groupes principaux, des « sous-groupes » sont définis, qui diffèrent par les valeurs des paramètres de Bondi R_k et Q_k , par exemple les sous-groupes CH₃, CH₂, CH et C pour le groupe principal "CH₂".

Nous signalons que dans cette version les paramètres d'interaction $a_{n,m}$ sont indépendants de la température et la matrice représentant ces paramètres s'est considérablement étendue, comme le montre la Figure (3.1).

II.2- LA VERSION MODIFIEE (Lyngby) [12]

Dans cette version le terme combinatoire est donné par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^c = \ln (\omega_i / x_i) + 1 - (\omega_i / x_i) \quad (3.12)$$

avec :

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}}$$

Par contre, l'expression du coefficient d'activité du groupe k est donnée par :

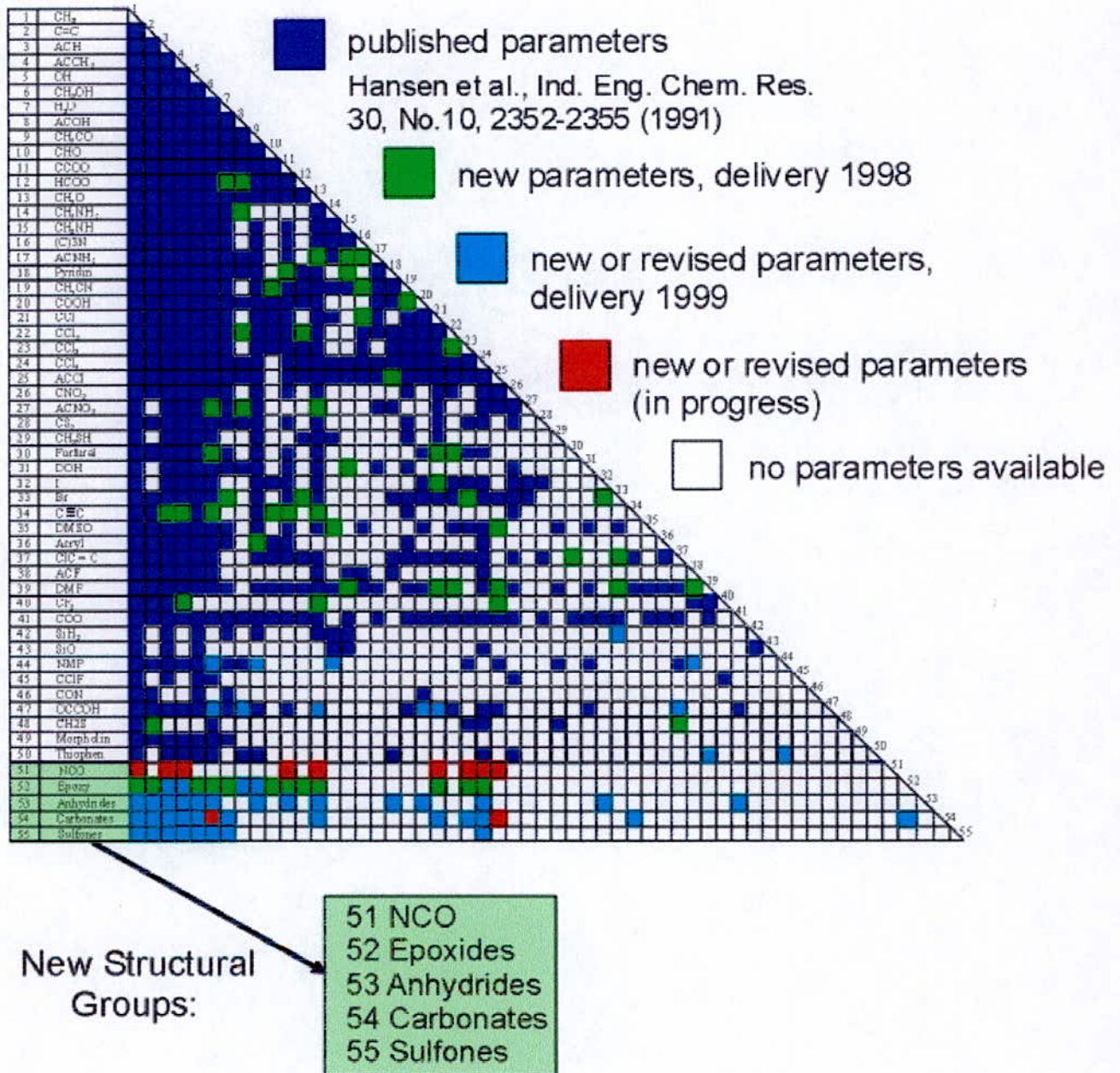
$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{m,k} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \Psi_{n,m}} \right] \times \left(\frac{z}{2} \right) \quad (3.13)$$

La variation du paramètre d'interaction avec la température est donnée par la relation suivante :

$$\psi_{n,m} = \exp \left(- (a_{n,m} + b_{n,m} (T - T_0) + C_{n,m} (T \ln (T_0 / T) + T - T_0)) / T \right) \quad (3.14)$$

avec $T_0 = 298.15$ K

$a_{n,m}$, $b_{n,m}$ et $C_{n,m}$ désignent les paramètres d'interaction entre les groupes n et m .



Figure(3.1) : Matrice actualisée des paramètres d'interaction de la version originale du modèle UNIFAC (mars 2000). [11]

II.3- LA VERSION MODIFIEE (Dortmund)[13]

Cette version décrit le terme combinatoire par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5 q_i (1 - (V_i / F_i) + \ln (V_i / F_i)) \quad (3.15)$$

avec :

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}$$

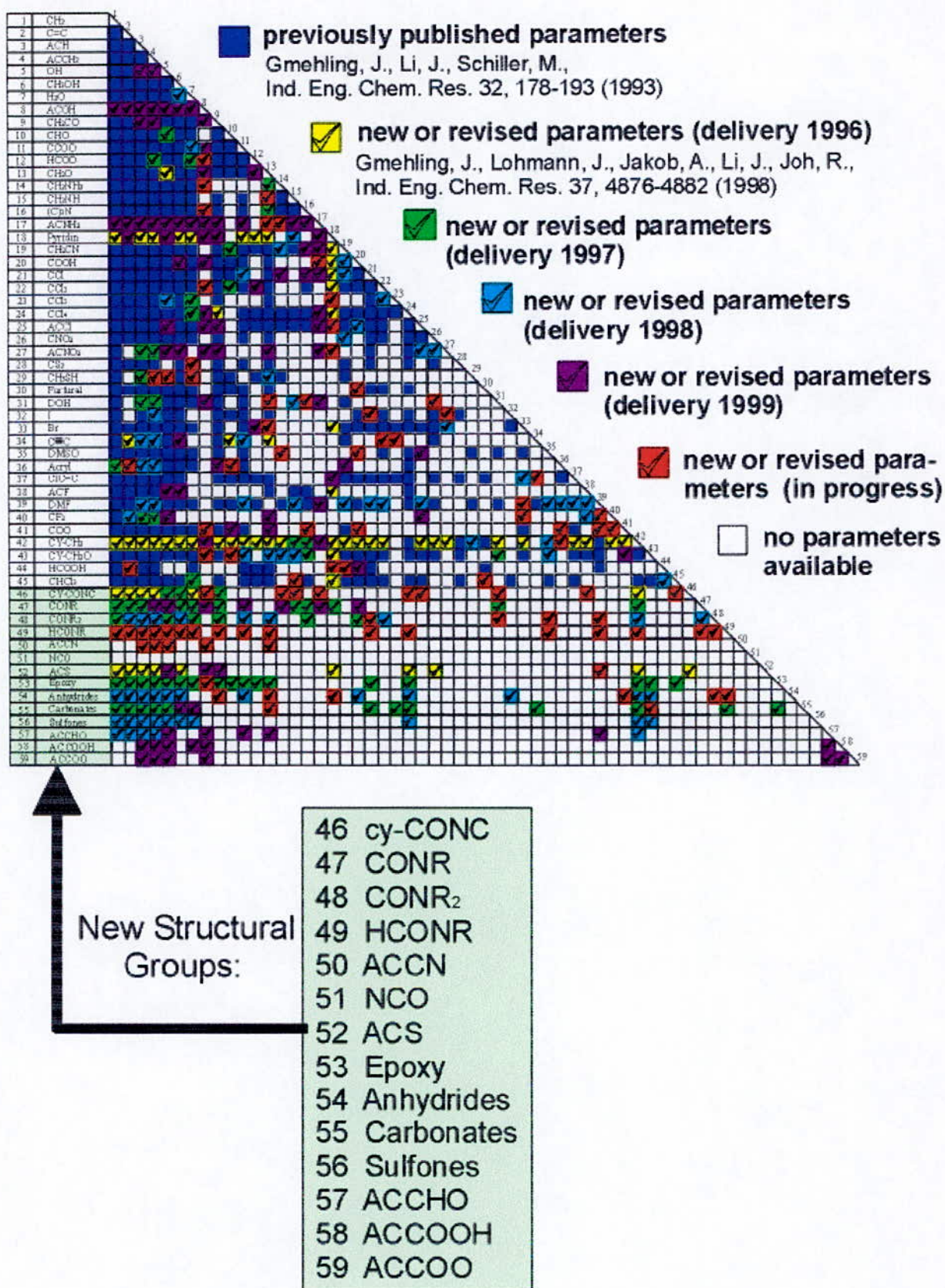
Par contre, l'expression du coefficient d'activité du groupe est la même que celle décrite dans la version originale. La dépendance des paramètres d'interaction avec la température est donnée par l'expression suivante :

$$\psi_{n,m} = \exp \left(- \frac{a_{n,m} + b_{n,m} T + C_{n,m} T^2}{T} \right) \quad (3.16)$$

L'état de la matrice des paramètres d'interaction de cette version modifiée de Dortmund, est présenté dans la **Figure (3.2)**.

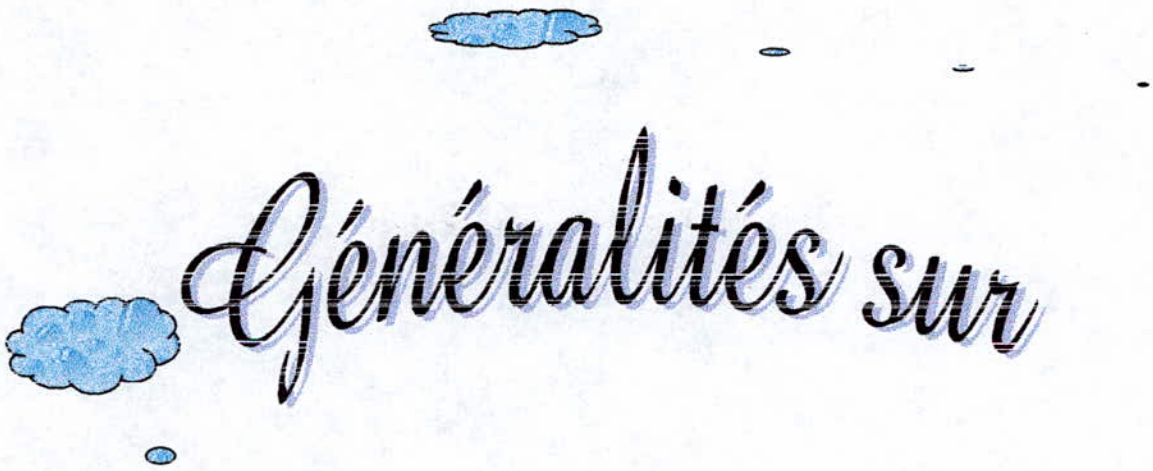
En annexe, les tableaux A1 et A2, extraits du travail de Dortmund (1993), précisent la nature de quelques groupes, sous-groupes, et fournissent les paramètres R_k , Q_k et les paramètres d'interactions $a_{n,m}$, $b_{n,m}$ et $c_{n,m}$ entre les groupes n et m .

Le tableau A3 donnée en annexe présente quelques valeurs des paramètres d'interaction ajustés, citées par la référence [14].



Figure(3.2) : Matrice actualisée des paramètres d'interaction de la version modifiée(Dortmund) du modèle UNIFAC (septembre 1999). [11]

Chapitre 4



Généralités sur les composés terpéniques

I- INTRODUCTION [15]

Les hydrocarbures terpéniques forment la majeure partie des huiles essentielles ; ils constituent ainsi une importante famille de composés naturels, dont l'extension n'a cessé de croître.

Le nom des terpènes a été initialement réservé aux hydrocarbures d'origine végétale dont la formule brute est $C_{10}H_{16}$; leur squelette carboné indique qu'ils pouvaient être considérés comme des dimères de l'isoprène.

II- CLASSIFICATION DES TERPENES [15,16]

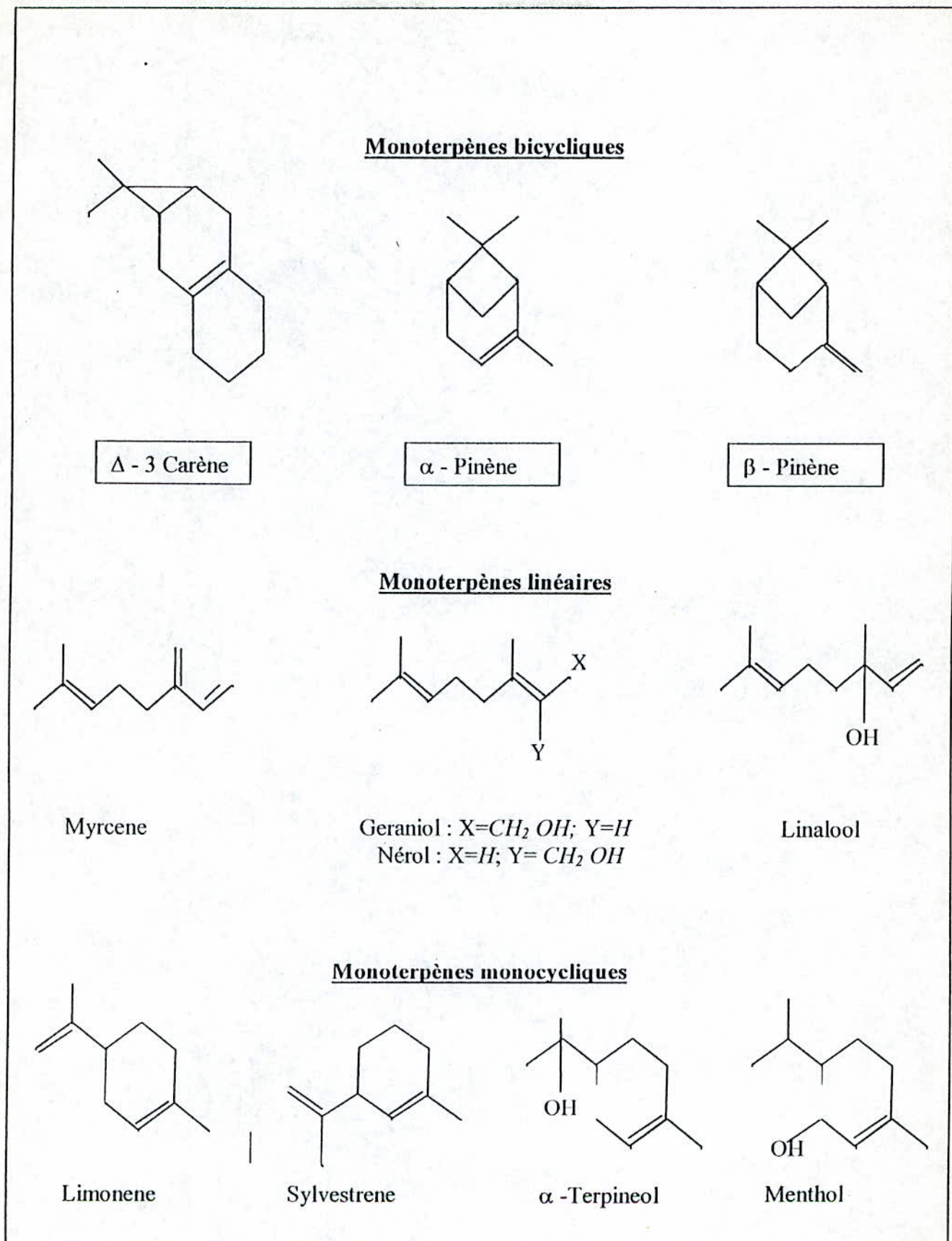
Les composés terpéniques sont classés en plusieurs catégories, selon le nombre de *maillons isopréniques* C_5H_8 que contient leur squelette.

- Les *monoterpènes* ont en général un squelette en C_{10} qui peut être linéaire, monocyclique ou bicyclique, comme le montre la **Figure(4.1)**.

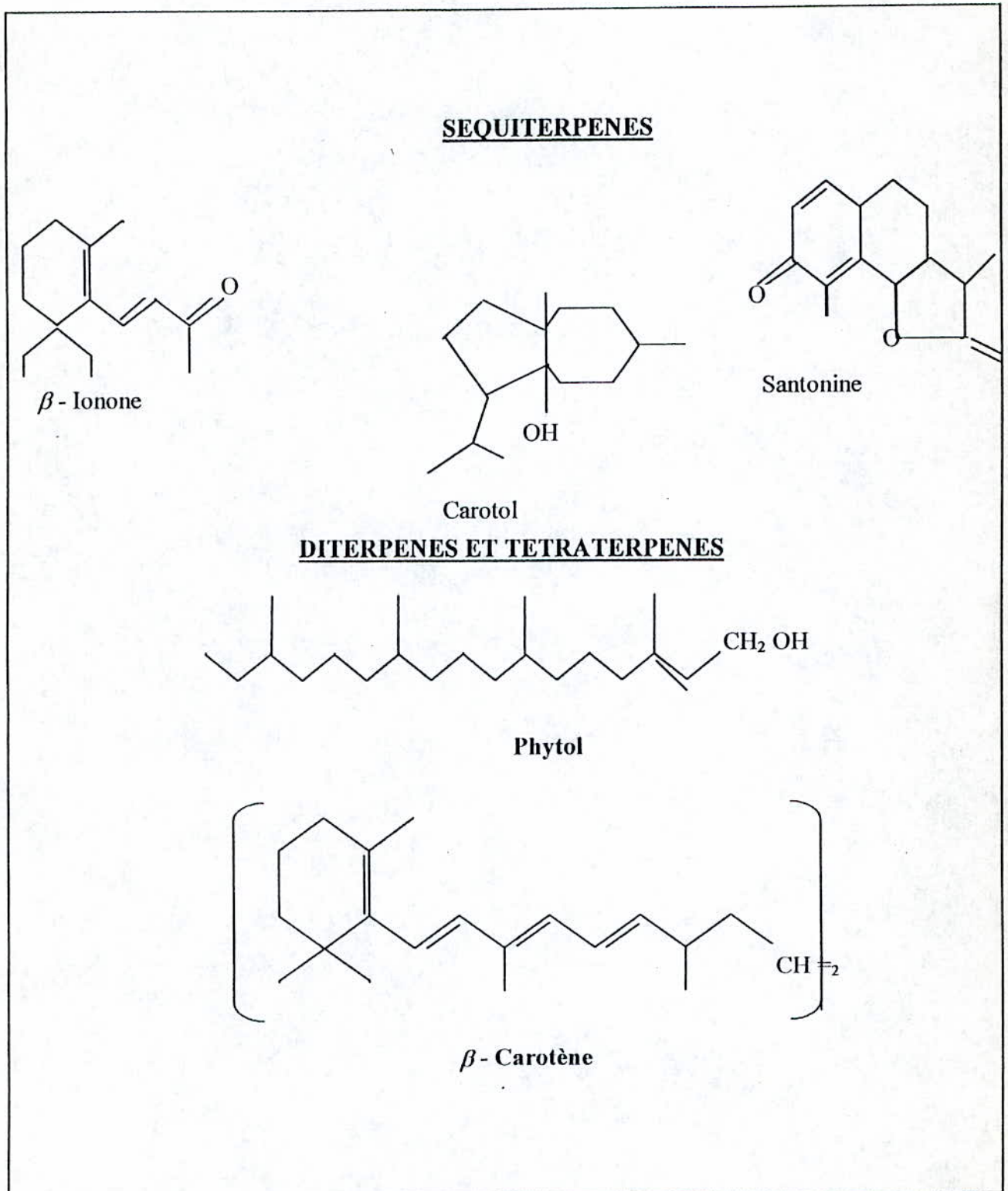
La plupart des monoterpènes que l'on rencontre dans la nature ont des odeurs agréables et sont des constituants des huiles essentielles que l'on tire des plantes et qui sont utilisés en parfumerie.

- Les *sesquiterpènes* ont un squelette en C_{15} qui peut être linéaire, monocyclique ou polycyclique. (**Figure(4.2)**).

Certains sesquiterpènes ont un emploi en pharmacie, comme la santonine, utilisée comme antihelminthique ou en cosmétique, comme les guaiazulène. La plupart d'entre eux sont, comme les monoterpènes, les constituants d'huiles essentielles et ils sont surtout employés en parfumerie.



Figure(4.1) : classification des monoterpènes



Figure(4.2) : principaux composés des sesquiterpènes et des diterpènes et tetraterpènes.

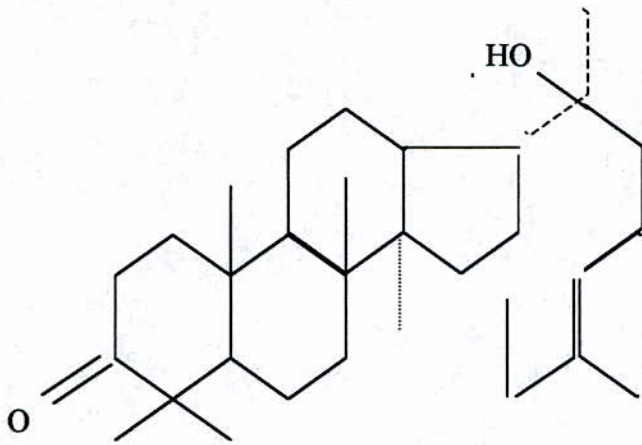
- Les *diterpènes* ont en général un squelette en C_{20} qui peut être linéaire ou cyclique comme l'indique la **Figure(4.2)**. Les plus importants sont le phytol, qui intervient sous forme d'ester dans la chlorophylle et sous forme de composé de condensation avec un diphénol dans la vitamine E.

Certains diterpènes assez volatils sont utilisés en parfumerie comme constituant d'huile essentielle.

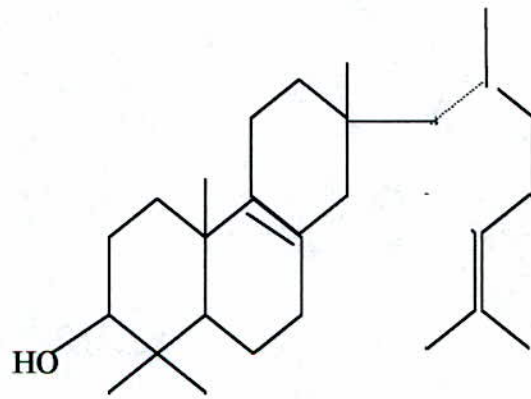
Les produits de dimérisation tête-à-tête des diterpènes sont les *tétraterpènes*. Ils ont des squelettes en C_{40} qui peuvent être linéaires ou cycliques. Ils constituent pour la plupart la famille des caroténoïdes.

- Les *triterpènes* ont un squelette en C_{30} qui peut être linéaire ou cyclique (**Figure(4.3)**). Cette classe constitue la plus importante famille de terpènes, car elle comprend le groupe des stéroïdes.

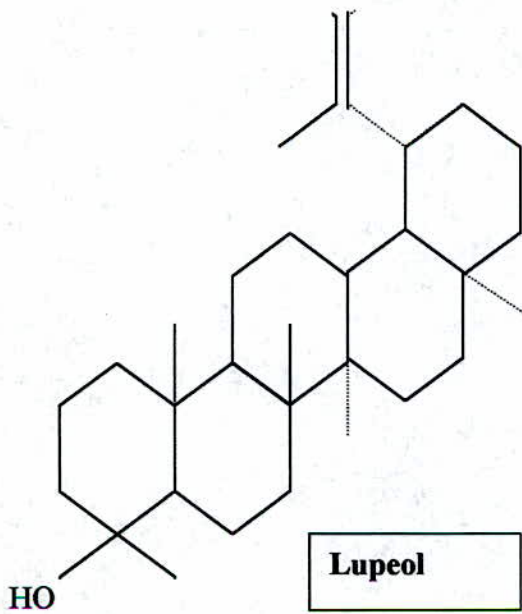
Les composés stéroïdes jouent souvent un rôle physiologique capital(**Figure(4.4)**), mais leur importance chimique et biochimique ne cède en rien à leur importance médicale et pharmaceutique.



Dipterocarpol

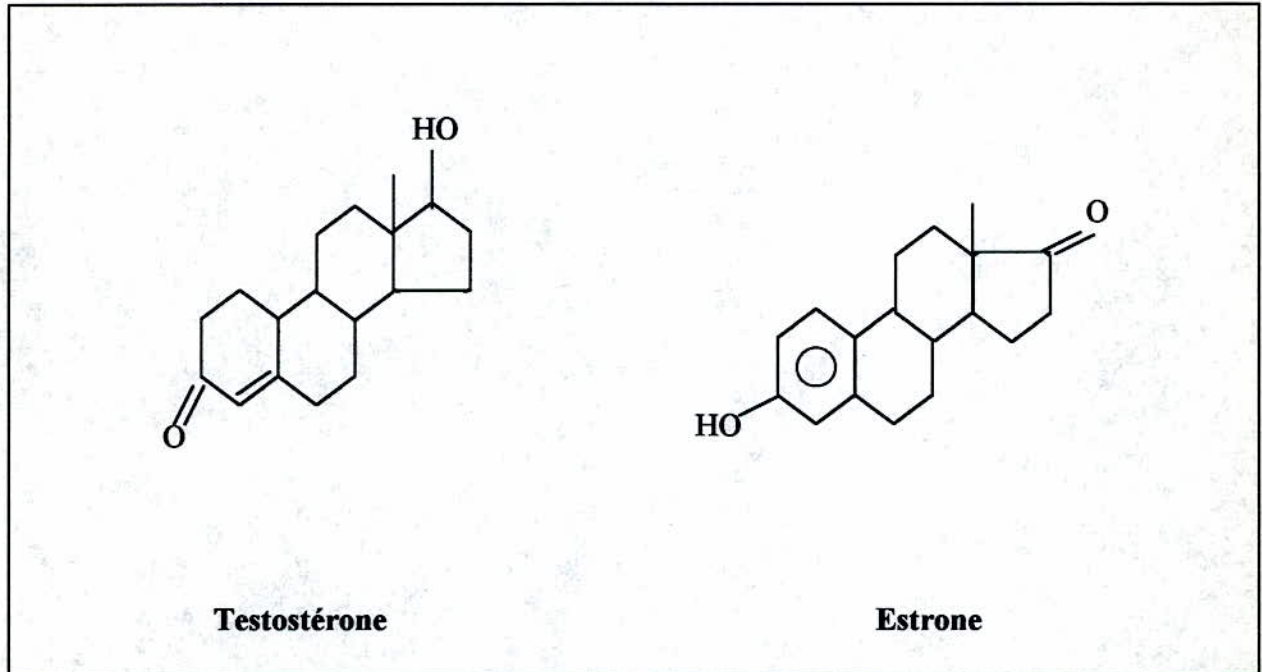


Euphol



Lupeol

Figure(4.3) : les principaux composés des triterpènes.



Figure(4.4) : principaux composés des stéroïdes.

Chapitre 5



Description des structures



du programme

I- INTRODUCTION

Après le développement des possibilités d'utilisation des ordinateurs, un bon nombre de programmes de simulation a été élaboré pour le calcul des procédés chimiques. Cependant, la détermination des équilibres liquide-vapeur sera moins coûteuse et plus rapide mais l'information obtenue est moins fiable que celle obtenue expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous présentons les programmes informatiques élaborés pour le calcul des équilibres liquide-vapeur à pression constante ; ainsi que l'organigramme développé pour chaque programme.

II- LES PROGRAMMES ELABORES

Dans cette étude, nous développons un programme informatique pour le calcul des équilibres liquide-vapeur, à la fois fiable et rapide.

Ce programme calcule, pour des systèmes à pression constante, les températures de bulle et la composition molaire de la phase vapeur de l'un des constituants (généralement c'est celle du composé le plus volatil), en utilisant le modèle thermodynamique UNIFAC pour le calcul des coefficients d'activité des deux constituants.

Notre programme se compose, donc, d'un programme principal pour le calcul de la température de bulle et d'un sous-programme pour le calcul des coefficients d'activité.

REMARQUE : pour la programmation nous avons utilisé comme langage le turbo pascal version 7.1.

II-1 PROGRAMME PRINCIPAL DE CALCUL DE LA TEMPERATURE DE BULLE (programme ELV) [17]

Dans le programme principal sont lues et enregistrés les données nécessaires à son exécution :

La pression d'équilibre et la composition molaire de l'un des constituants (le mélange étant binaire, la composition molaire du second constituant se déduit par complément à l'unité).

Après lecture des données, l'équilibre isobare est résolu par une méthode itérative basé sur une estimation initiale de la température qui est donnée par la relation suivante :

$$T = \sum_k x_k T_k^{sat} \quad (5.1)$$

où T_k^{sat} est obtenue à partir de l'équation d'Antoine qui donne la variation de la tension de vapeur avec la température :

$$\log P_k^{sat} = A_k - \frac{B_k}{T + C_k} \quad (5.2)$$

Les paramètres A_k , B_k et C_k sont spécifiques du constituant considéré.

D'où l'on tire, pour une pression constante, la valeur de T_k^{sat} :

$$T_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - \log P} - C_k \quad (5.3)$$

Le processus itératif de cette méthode nécessite un test sur la température, pour cela une nouvelle température est obtenue en déroulant les étapes suivantes :

Tout d'abord, on calcule les valeurs des tensions de vapeur P_k^{sat} à partir de l'équation d'Antoine, d'où la température prise est celle obtenue initialement par la relation (5.1).

Ensuite, on calcule les valeurs des coefficients d'activité par appel du sous-programme UNIFAC (la description de ce sous-programme est présentée ultérieurement).

Ainsi, en choisissant un constituant i , on calcul la volatilité relative α_{ki} par la relation :

$$\alpha_{ki} = 10^{**} \left(A_k - A_i - \frac{B_k}{T + C_k} + \frac{B_i}{T + C_i} \right) = \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} \quad (5.4)$$

Les paramètres A_i , B_i et C_i sont les paramètres de l'équation d'Antoine définis pour le constituant i .

A partir de l'équation thermodynamique :

$$P = \sum_k x_k \gamma_k P_k^{sat} \quad (5.5)$$

on déduit la relation qui calcule la valeur de la pression de saturation du constituant i :

$$P_i^{sat} = \frac{P}{\sum_k x_k \gamma_k \left(\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} \right)} \quad (5.6)$$

comme $\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} = \alpha_{ki}$ on aura :

$$P_i^{sat} = \frac{P}{\sum_k x_k \gamma_k \alpha_{ki}} \quad (5.7)$$

Cependant, une nouvelle température est obtenue à partir de l'équation :

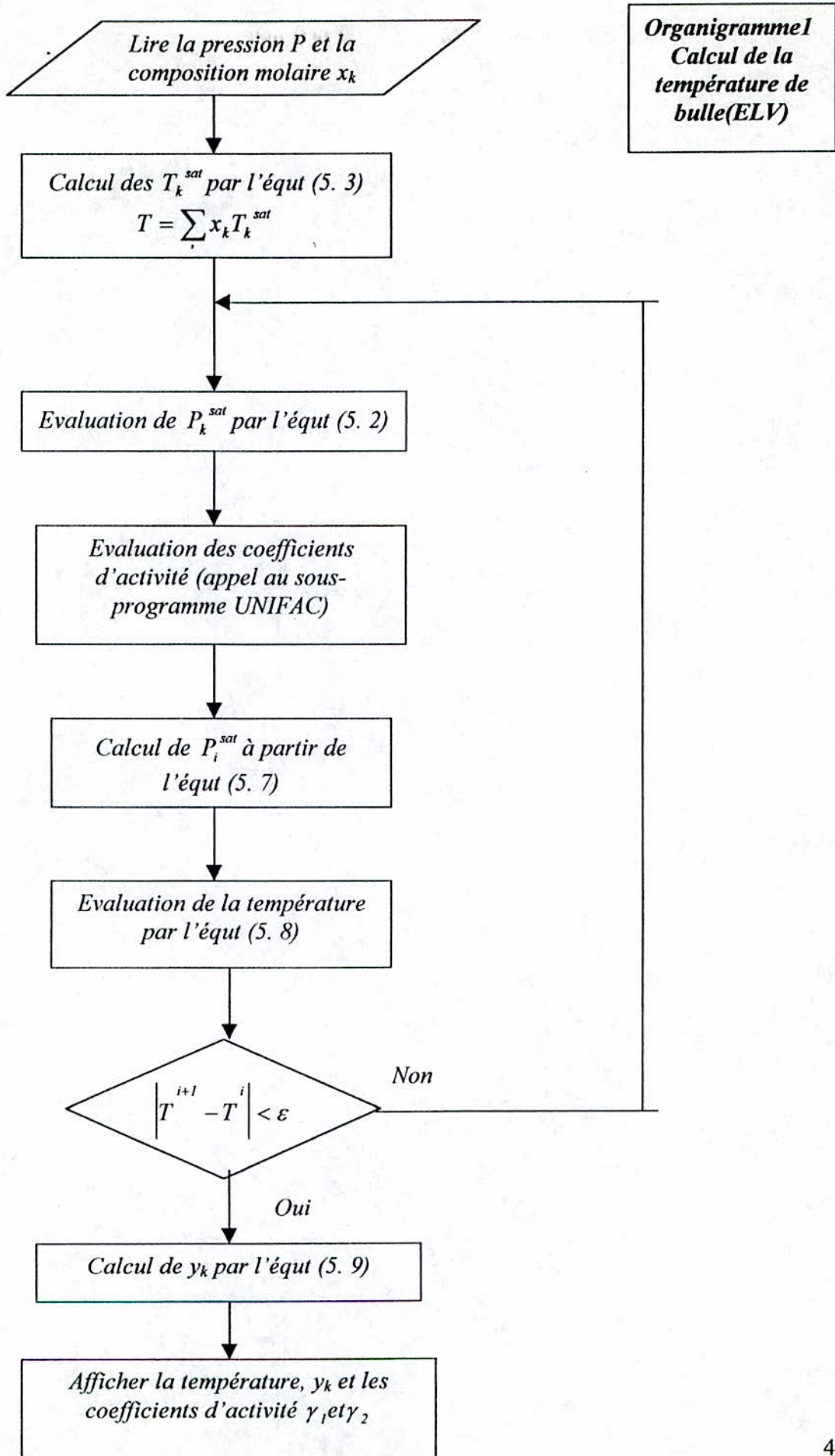
$$T = \frac{B_i}{A_i - \log P_i^{sat}} - C_i \quad (5.8)$$

La précision avec laquelle est évaluée la température est le plus souvent bien inférieure. Avant d'atteindre cette précision les valeurs de P_k^{sat} sont réévaluées instantanément et permettent la révision de la valeur de P_i^{sat} pour obtenir une meilleure estimation de la température.

Les itérations conduisent ainsi à une valeur finale de température qui permet d'obtenir les compositions molaires correspondantes de la phase vapeur par la relation :

$$y_k = \frac{\gamma_k x_k P_k^{sat}}{P} \quad (5.9)$$

L'organigramme 1 présenté ci-après permet d'expliquer le processus itératif de cette méthode de résolution.



II-2 SOUS-PROGRAMME UNIFAC

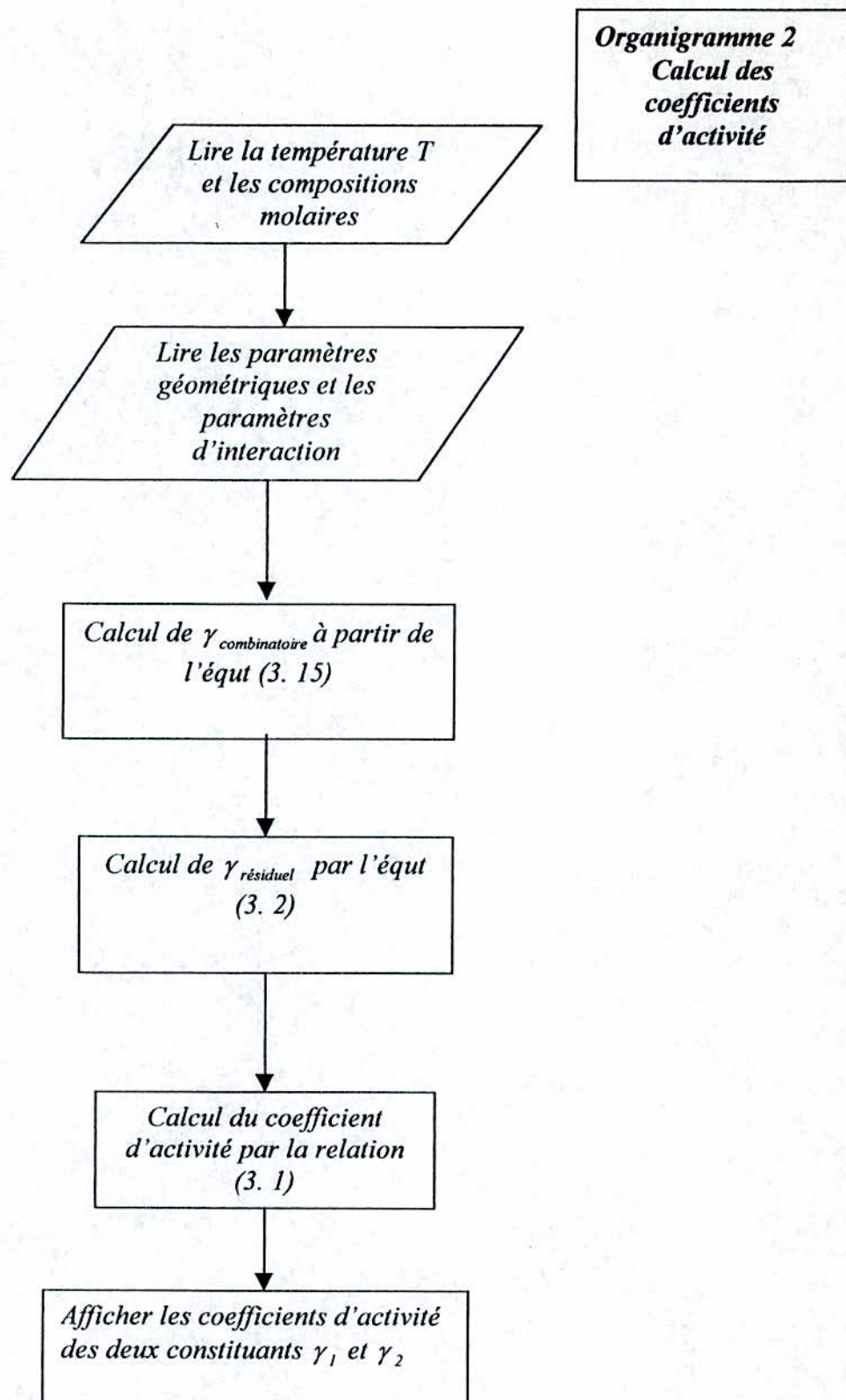
L'organigramme 2 présente le déroulement de ce programme, qui est le suivant :

Tout d'abord, on lit les données concernant la température et les compositions molaires des deux constituants.

Après identification des groupes intervenants dans la décomposition des deux constituants, on lit pour chaque groupe les valeurs correspondantes des paramètres de volume et de surface R_k et Q_k , ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction entre les groupes.

Ainsi, on calcule le terme combinatoire à partir de l'équation (3. 15) et le terme résiduel par l'équation (3. 2).

Le coefficient d'activité sera calculé par combinaison des deux termes combinatoire et résiduel.



Chapitre 6

Application du modèles

UNIFA au calcul des équilibres

I- INTRODUCTION

Dans ce travail nous testons le modèle UNIFAC (version modifiée de Dortmund) sur des molécules complexes, il s'agit de mélanges terpéniques, où nous nous sommes limités au calcul des équilibres liquide-vapeur à pression constante de trois systèmes, car les mesures concernant cette classe de systèmes sont rares.

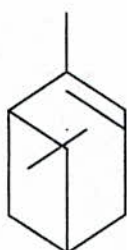
L'application du modèle UNIFAC nécessite la connaissance des paramètres géométriques (paramètres de volume et de surface) des groupements constituant les molécules, ainsi que les paramètres d'interaction correspondants à chaque paire de groupe. Il est donc important de définir clairement l'ensemble des groupes considérés pour chaque molécule. Cette définition des groupes semble à première vue arbitraire et c'est le cas souvent, mais la comparaison des résultats calculés avec ceux trouvés expérimentalement montre que la qualité des prédictions dépend de la manière dont les groupements ont été définis.

Pour les molécules étudiées, quelques groupements n'apparaissent pas dans la version modifiée du modèle UNIFAC que nous utilisons. Pour cette raison, nous proposons pour chaque molécule deux décompositions différentes dont les groupements choisis sont proches des groupements figurant dans le tableau A1, donné en annexe, spécifique à cette version modifiée de Dortmund.

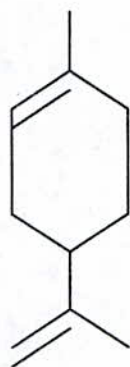
Dans ce chapitre, nous essayerons de suivre cette tendance en présentant deux parties ; la première développe les deux propositions de décomposition des molécules en comparant les résultats obtenus avec ceux trouvés expérimentalement par [17], la deuxième partie est consacré au calcul des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires par l'application du modèle thermodynamique UNIFAC.

II- LES SYSTEMES ETUDIES

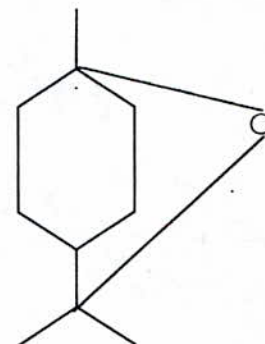
Les systèmes que nous traitons comprennent trois composés terpéniques, les deux premiers représentent des monoterpènes insaturés de formule brute $C_{10}H_{16}$ se sont le α -pinène et le limonène, alors que le troisième appartient à la famille des composés oxygénés : c'est le 1,8-cinéole de formule $C_{10}H_{18}O$. Les formules chimiques de ces composés sont représentées ci-dessous :



α -pinène



limonène



1,8-cinéole

II-1 PROPRIETES DES CORPS PURS

Le **Tableau(6.1)** donne les valeurs des températures d'ébullition citées par la référence[17].

Tableau(6.1) : Températures d'ébullition des corps purs[17]

Composés chimiques	Température d'ébullition (K)	
	Réf. (a)	Réf. (b)
α -pinène	429.4	429.2
limonène	450.6	451.2
1,8-cinéole	449.6	449.6

(a) : mesurée par la référence [17] ;

(b) : Handbook of Chemistry and Physics, CRC (1978-1979).

Les pressions de vapeur saturante des corps purs sont évaluées à partir de l'équation d'Antoine :

$$\log P^{sat} \text{ (mmHg)} = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C}$$

Où les constantes A, B et C sont approchées, à partir des données de températures et de pressions concernant les corps purs [18], par l'application d'une méthode d'optimisation.

Tableau(6.2) : Paramètres de l'équation d'Antoine

Composés chimiques	A	B	C
α -pinène	7.590	1875.1	241.6
limonène	6.980	1584.6	208.9
1,8-cinéole	7.980	2154.1	245.8

III- CHOIX DE DECOMPOSITION

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'application du modèle UNIFAC nécessite la définition des groupes constituant les molécules, ainsi que la connaissance des paramètres géométriques et des paramètres d'interaction spécifiques à chaque paire de groupes.

□ NOTATIONS

Pour la présentation des groupements fonctionnels existants dans chaque molécule, nous utilisons les notations suivantes :

- ⇒ CH_3 : groupement simple dans un hydrocarbure paraffinique.
- ⇒ CH_2 : groupement simple dans une paraffine.
- ⇒ $C = CH_2$: simple double liaison dans un alcène.
- ⇒ $C = CH$: simple double liaison entre les groupements C et CH dans un alcène.
- ⇒ ACH : groupement CH dans un cycle benzénique.
- ⇒ $ACCH_3$: groupement CH_3 dans un cycle benzénique.

- ⇒ CH_3CO : simple liaison entre les groupements CH_3 et CO .
- ⇒ $c-CH_2$: groupement CH_2 dans un cycle.
- ⇒ $c-CH$: groupement CH dans un cycle.
- ⇒ $c-C$: groupement C dans un cycle.

III-1 APPLICATION AU SYSTEME α -PINENE(1)- LIMONENE(2)

III-1.1 PREMIERE PROPOSITION DE DECOMPOSITION

Pour ce couple terpénique non-oxygéné, nous proposons en première vue la décomposition donnée dans le **Tableau(6.3)**.

Tableau(6.3) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène(1)-limonène(2) d'après la première décomposition

	CH_3	$C=CH_2$	ACH	$ACCH_3$	$c-CH_2$	$c-CH$	$c-C$
α -pinène	2	0	1	1	2	2	1
limonène	1	1	1	1	3	1	0

Après identification des groupes intervenants dans la décomposition proposée, on lit pour chaque groupe les paramètres de volume et de surface correspondants (en annexe le **Tableau A1** fournit les valeurs de ces paramètres pour tout les groupes et sous-groupes intervenants dans la décomposition UNIFAC).

De même, on établit la matrice des paramètres d'interaction entre groupes (ces paramètres sont donnés dans le **Tableau A2** en annexe) ; en notant que les groupes $c-CH_2$, $c-CH$ et $c-C$ sont trois sous-groupes dérivés du même groupe principal « $c-CH_2$ » : leurs paramètres d'interaction avec les autres groupes ont la même valeur et leurs paramètres d'interaction réciproque sont nuls.

Ainsi, pour une température et une composition molaire donnée, on calcule les coefficients d'activité des deux constituants en déroulant le sous-programme UNIFAC présenté dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau(6.4)**.

Tableau(6.4) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la première décomposition au système α -pinène(1)-limonène(2)

x_1	T (K)	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0207	450.0	0.9431	0.9738	0.9995	1.0000
0.1063	448.0	0.9567	0.9630	0.9859	0.9995
0.2399	444.9	0.9082	0.9860	0.9604	0.9985
0.3149	443.4	0.9584	0.9890	0.9581	0.9975
0.4221	441.1	0.9577	0.9848	0.9521	0.9915
0.5383	438.4	0.9734	0.9957	0.9436	0.9935
0.6334	436.3	0.9884	0.9975	0.9224	0.9915
0.7222	434.4	0.9919	0.9986	0.9301	0.9896
0.8167	432.5	0.9975	0.9995	0.9281	0.9876
0.9266	430.2	1.0085	0.9999	0.9361	0.9853

$e_1 = 2.34 \%$

$e_2 = 4.45 \%$

Les valeurs e_1 et e_2 qui figurent dans le **Tableau(6.4)** donnent l'erreur relative moyenne, calculée par la relation :

$$e_i = \left[\sum_k \left(\frac{\Delta\gamma_k}{\gamma_k^{exp}} \right) \right] / m$$

où $\Delta\gamma_k = |\gamma_k^{exp} - \gamma_k^{cal}|$ et m représente le nombre de points calculés.

III -1.2 DEUXIEME PROPOSITION DE DECOMPOSITION

La deuxième décomposition que nous proposons est résumée dans le **Tableau(6.5)**.

Tableau(6.5) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène(1)-limonène(2) d'après la deuxième décomposition

	CH_3	$C = CH_2$	$C = CH$	$c - CH_2$	$c - CH$	$c - C$
α -pinène	3	0	1	2	2	1
limonène	2	1	1	3	1	0

Après lecture des données concernant les paramètres de volume et de surface, ainsi que les paramètres d'interaction entre groupes, on fait appel au sous-programme UNIFAC pour le calcul des coefficients d'activité.

Les résultats obtenus, ainsi que ceux trouvés expérimentalement cités par la référence [17], sont donnés dans le **Tableau(6.6)**.

Tableau(6.6) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système α -pinène(1)-limonène(2)

x_1	T (K)	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0207	450.0	0.9431	0.9837	0.9995	1.0000
0.1063	448.0	0.9567	0.9872	0.9859	0.9998
0.2399	444.9	0.9082	0.9917	0.9604	0.9990
0.3149	443.4	0.9584	0.9937	0.9581	0.9984
0.4221	441.1	0.9577	0.9960	0.9521	0.9974
0.5383	438.4	0.9734	0.9977	0.9436	0.9961
0.6334	436.3	0.9884	0.9987	0.9224	0.9951
0.7222	434.4	0.9919	0.9994	0.9301	0.9942
0.8167	432.5	0.9975	0.9998	0.9281	0.9934
0.9266	430.2	1.0085	1.0000	0.9361	0.9926

$e_1 = 2.54\%$
 $e_2 = 4.78\%$

Nous constatons ainsi, qu'il est plus commode de considérer la double liaison dans le cycle formant les composés terpéniques comme une double liaison du cycle benzénique. Toutefois, pour généraliser cette conclusion, il est nécessaire d'appliquer ces deux hypothèses à d'autres systèmes terpéniques.

III-2 APPLICATION AU SYSTEME α -PINENE(1)-1,8-CINEOLE(2)

III-2.1 PREMIERE PROPOSITION DE DECOMPOSITION

La première décomposition que nous proposons est donnée dans le **Tableau(6.7)**.

Tableau(6.7) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène(1)-1,8-cinéole(2) d'après la première décomposition

	CH_3	ACH	$ACCH_3$	CH_3CO	$c-CH_2$	$c-CH$	$c-C$
α -pinène	2	1	1	0	2	2	1
1,8-cinéole	2	0	0	1	4	1	1

Les coefficients d'activité sont ainsi calculés, pour une température et une composition molaire donnée, à partir du sous-programme UNIFAC. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau(6.8)**.

Tableau(6.8) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la première décomposition au système α -pinène(1)-1,8-cinéole(2)

x_1	$T (K)$	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0280	449.0	0.8400	1.0557	0.9957	1.0000
0.1346	446.2	0.9452	1.0548	0.9783	1.0007
0.2059	444.7	0.9413	1.0519	0.9689	1.0020
0.3628	441.3	0.9504	1.0403	0.9590	1.0079
0.4462	439.5	0.9662	1.0362	0.9492	1.0148
0.5054	438.3	0.9780	1.0313	0.9357	1.0210
0.6255	435.8	0.9899	1.0211	0.9340	1.0390
0.7495	433.6	0.9925	1.0110	0.9324	1.0673
0.8678	431.4	1.0025	1.0035	0.9419	1.1083
0.9646	429.6	1.0073	1.0003	0.9411	1.1558

$e_1=7.70\%$

$e_2=9.34\%$

III -2.2 DEUXIEME PROPOSITION DE DECOMPOSITION

La deuxième décomposition proposée est résumée dans le **Tableau(6.9)**.

Tableau(6.9) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène(1)-1,8-cinéole(2) d'après la deuxième décomposition

	CH_3	$C=CH$	CH_3CO	$c-CH_2$	$c-CH$	$c-C$
α -pinène	3	1	0	2	2	1
1,8-cinéole	2	0	1	4	1	1

De même, les coefficients d'activité sont calculés par appel du sous-programme UNIFAC. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le **Tableau(6.10)**.

Tableau(6.10) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système α -pinène(1)-1,8-cinéole(2)

x_1	T (K)	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0280	449.0	0.8400	1.2433	0.9957	1.0001
0.1346	446.2	0.9452	1.2114	0.9783	1.0028
0.2059	444.7	0.9413	1.1889	0.9689	1.0072
0.3628	441.3	0.9504	1.1392	0.9590	1.0265
0.4462	439.5	0.9662	1.1133	0.9492	1.0442
0.5054	438.3	0.9780	1.0954	0.9357	1.0609
0.6255	435.8	0.9899	1.0614	0.9340	1.1089
0.7495	433.6	0.9925	1.0311	0.9324	1.1863
0.8678	431.4	1.0025	1.0099	0.9419	1.3021
0.9646	429.6	1.0073	1.0008	0.9411	1.4460

$e_1 = 16.21\%$

$e_2 = 17.52\%$

III- 3 APPLICATION AU SYSTEME LIMONENE(1)- 1,8-CINEOLE(2)

III-3.1 PREMIERE PROPOSITION DE DECOMPOSITION

Pour ce couple terpénique, nous proposons à première vue la décomposition donnée dans le **Tableau(6.11)**.

Tableau(6.11) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système limonène(1)-1,8-cinéole(2) d'après la première décomposition

	CH_3	$C=CH_2$	ACH	$ACCH_3$	CH_3CO	$c-CH_2$	$c-CH$	$c-C$
Limonène	1	1	1	1	0	3	1	0
1,8-cinéole	2	0	0	0	1	4	1	1

Ainsi, connaissant la température et la composition molaire, nous calculons les coefficients d'activité des deux constituants à partir du sous-programme UNIFAC. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau(6.12)**.

Tableau(6.12) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la première décomposition au système limonène(1)-1,8-cinéole(2)

x_1	$T (K)$	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0257	449.6	0.9804	1.0615	1.0030	1.0000
0.1591	449.8	0.9889	1.0463	0.9988	1.0015
0.2296	450.0	0.9914	1.0390	0.9956	1.0031
0.3905	450.2	0.9968	1.0247	0.9927	1.0093
0.4804	450.3	0.9979	1.0180	0.9921	1.0143
0.5452	450.4	0.9981	1.0138	0.9919	1.0186
0.6638	450.5	0.9990	1.0076	0.9914	1.0282
0.7222	450.5	0.9995	1.0052	0.9910	1.0337
0.8712	450.6	1.0000	1.0011	0.9901	1.0502
0.9494	450.6	1.0000	1.0002	0.9885	1.0603

$e_1 = 2.68\%$

$e_2 = 0.72\%$

III -3.2 DEUXIEME PROPOSITION DE DECOMPOSITION

La deuxième décomposition que nous proposons est donnée dans le **Tableau(6.13)**.

Tableau(6.13) : Nature et nombre des groupements constitutifs des deux composés du système limonène(1)-1,8-cinéole(2) d'après la deuxième décomposition

	CH_3	$C=CH_2$	$C\equiv CH$	CH_3CO	$c-CH_2$	$c-CH$	$c-C$
Limonène	2	1	1	0	3	1	0
1,8-cinéole	2	0	0	1	4	1	1

De même les coefficients d'activité sont calculés à partir du sous-programme UNIFAC. Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau(6.14)**.

Tableau(6.14) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux[17] et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système limonène(1)-1,8-cinéole(2)

x_1	$T (K)$	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.0257	449.6	0.9804	1.2353	1.0030	1.0001
0.1591	449.8	0.9889	1.1859	0.9988	1.0043
0.2296	450.0	0.9914	1.1378	0.9956	1.0168
0.3905	450.2	0.9968	1.1092	0.9927	1.0305
0.4804	450.3	0.9979	1.0833	0.9921	1.0495
0.5452	450.4	0.9981	1.0662	0.9919	1.0672
0.6638	450.5	0.9990	1.0388	0.9914	1.1106
0.7222	450.5	0.9995	1.0275	0.9910	1.1384
0.8712	450.6	1.0000	1.0065	0.9901	1.2353
0.9494	450.6	1.0000	1.0011	0.9885	1.3063

$e_1=9.48\%$

$e_2=10.39\%$

□ CONCLUSION RELATIVE AU TROIS SYSTEMES

D'après les résultats obtenus ci-dessus nous constatons que la première décomposition donne, et pour les trois systèmes, une erreur relative moyenne plus petite. Ceci est dû à notre décomposition qui suppose une double liaison simple dans le deuxième cas.

C'est ainsi, qu'on peut généraliser l'hypothèse sur laquelle est basée la première décomposition proposée.

D'autre part, on peut expliquer les écarts appréciables dans les deux derniers systèmes étudiés (α -pinène-1,8-cinéole et limonène-1,8-cinéole) par le fait que la deuxième molécule 1,8-cinéole, appartient à la famille des composés oxygénés, contrairement au α -pinène et le limonène qui représentent des monoterpènes insaturés ; l'oxygène se trouve plutôt dans la liaison cyclique $c-CH_3CO$ qui n'existent pas dans les tables.

Cependant, l'existence d'un groupement oxygéné influe sur la géométrie des molécules ainsi que sur les paramètres d'interaction entre groupes, cela veut dire, que le choix de la décomposition dépend non seulement de la molécule elle-même, mais aussi de la deuxième molécule qui forme le système.

IV- CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ISOBARES

Afin de tester la validité et la généralité du modèle thermodynamique UNIFAC au calcul des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires, nous appliquons le programme ELV, élaboré dans le chapitre cinq, pour établir le diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare des trois systèmes terpéniques décrit précédemment (α -pinène- limonène; α -pinène-1,8-cinéole et limonène-1,8-cinéole).

La référence [17] donne les résultats expérimentaux des équilibres liquide-vapeur obtenus, à pression constante, pour ces trois binaires. Les **Tableaux (6.15), (6.16) et (6.17)** résument les résultats expérimentaux obtenus pour chaque système.

Tableau(6.15) : Résultats expérimentaux du système α -pinène(1)- limonène(2)[17]

$T(K)$	x_1	y_1
450.6	0.0000	0.0000
450.0	0.0207	0.0334
448.0	0.1063	0.1652
444.9	0.2399	0.3528
443.4	0.3149	0.4366
441.1	0.4221	0.5513
438.4	0.5383	0.6662
436.3	0.6334	0.7535
434.4	0.7222	0.8201
432.5	0.8167	0.8870
430.2	0.9266	0.9572
429.4	1.0000	1.0000

Tableau(6.16) : Résultats expérimentaux du système α -pinène(1)- 1,8-cinéole(2)[17]

$T(K)$	x_1	y_1
449.6	0.0000	0.0000
449.0	0.0280	0.0393
446.2	0.1346	0.1979
444.7	0.2059	0.2903
441.3	0.3628	0.4729
439.5	0.4462	0.5642
438.3	0.5054	0.6270
435.8	0.6255	0.7355
433.6	0.7495	0.8339
431.4	0.8678	0.9200
429.6	0.9646	0.9794
429.4	1.0000	1.0000

Tableau(6.17) : Résultats expérimentaux du système limonène(1)- 1,8-cinéole(2)[17]

$T(K)$	x_1	y_1
449.6	0.0000	0.0000
449.6	0.0257	0.0233
449.8	0.1591	0.1529
450.0	0.2296	0.2229
450.2	0.3905	0.3843
450.3	0.4804	0.4748
450.3	0.5452	0.5400
450.5	0.6638	0.6602
450.5	0.7222	0.7196
450.6	0.8712	0.8707
450.6	0.9494	0.9493
450.6	1.0000	1.0000

IV-1 ETUDE DU SYSTEME α -PINENE(1)- LIMONENE(2)

Les résultats obtenus à partir du programme ELV appliqué pour le système α -pinène(1)-limonène(2) sont donnés dans le **Tableau(6.18)**.

REMARQUE : pour le calcul des coefficients d'activité, nous utilisons pour chaque système la décomposition qui donne une erreur relative moyenne plus petite, c'est-à-dire que nous choisissons la première décomposition proposée.

**Tableau(6.18) : Résultats de simulation par le modèle UNIFAC du système α pinène(1)-
limonène(2)**

$T(K)$	x_1	y_1	γ_1	γ_2
450.6	0.0000	0.0000	0.9710	1.0000
450.1	0.0207	0.0327	0.9738	0.9999
447.9	0.1063	0.1609	0.9792	0.9997
444.6	0.2399	0.3395	0.9861	0.9985
442.8	0.3149	0.4295	0.9892	0.9975
440.4	0.4221	0.5464	0.9928	0.9958
437.9	0.5383	0.6595	0.9957	0.9936
435.7	0.6334	0.7413	0.9973	0.9925
434.2	0.7222	0.8134	0.9986	0.9896
433.9	0.8167	0.9013	0.9990	0.9879
430.5	0.9266	0.9553	0.9999	0.9852
429.4	1.0000	1.0000	1.0000	0.9833

Nous portons ces résultats sur la **figure(6.1)**.

IV-2 ETUDE DU SYSTEME α -PINENE(1)- 1,8-CINEOLE(2)

Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau(6.19)**.

Tableau(6.19) : Résultats de simulation par le modèle UNIFAC du système α -pinène(1)-
1,8-cinéole(2)

$T(K)$	x_1	y_1	γ_1	γ_2
449.6	0.0000	0.0000	1.0682	1.0000
448.6	0.0280	0.0465	1.0567	1.0000
445.1	0.1346	0.2067	1.0572	1.0008
443.0	0.2059	0.3008	1.0551	1.0022
439.0	0.3628	0.4787	1.0456	1.0092
437.2	0.4462	0.5604	1.0387	1.0160
436.0	0.5054	0.6142	1.0333	1.0225
433.9	0.6255	0.7153	1.0221	1.0411
432.1	0.7495	0.8116	1.0114	1.0700
430.6	0.8678	0.9000	1.0036	1.1104
429.6	0.9646	0.9727	1.0003	1.1558
429.3	1.0000	1.0000	1.0000	1.1760

Les résultats obtenus par simulation ainsi que ceux trouvés expérimentalement par [17], sont représentés sur la **figure(6.2)**.

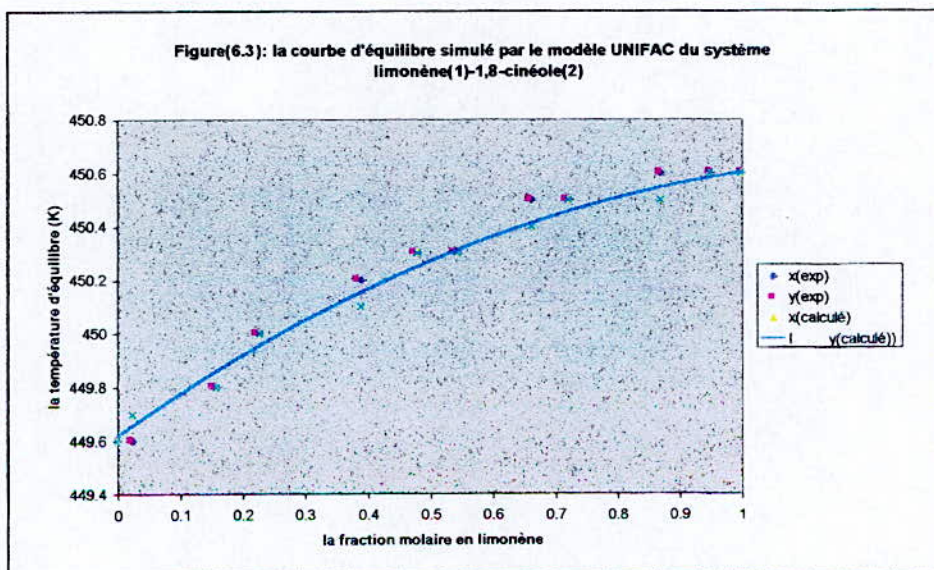
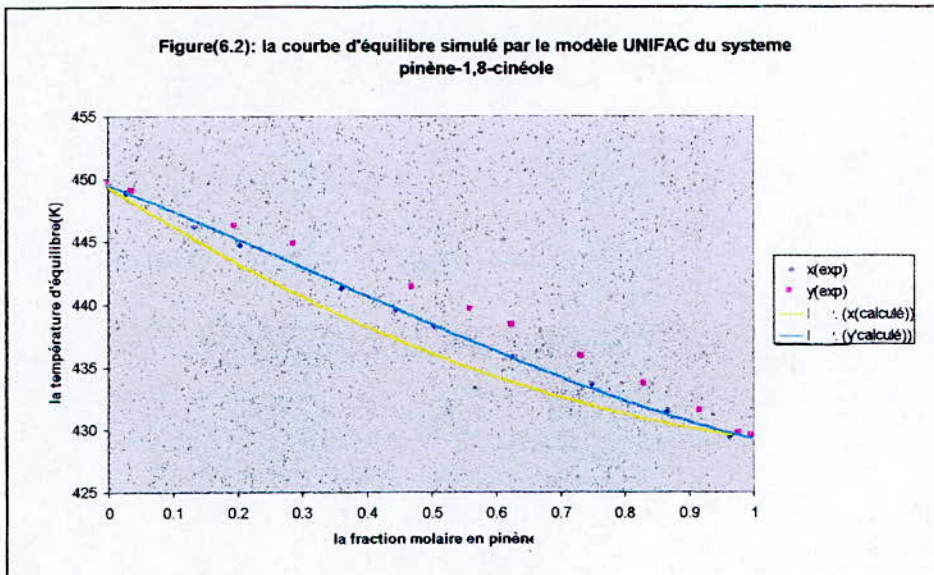
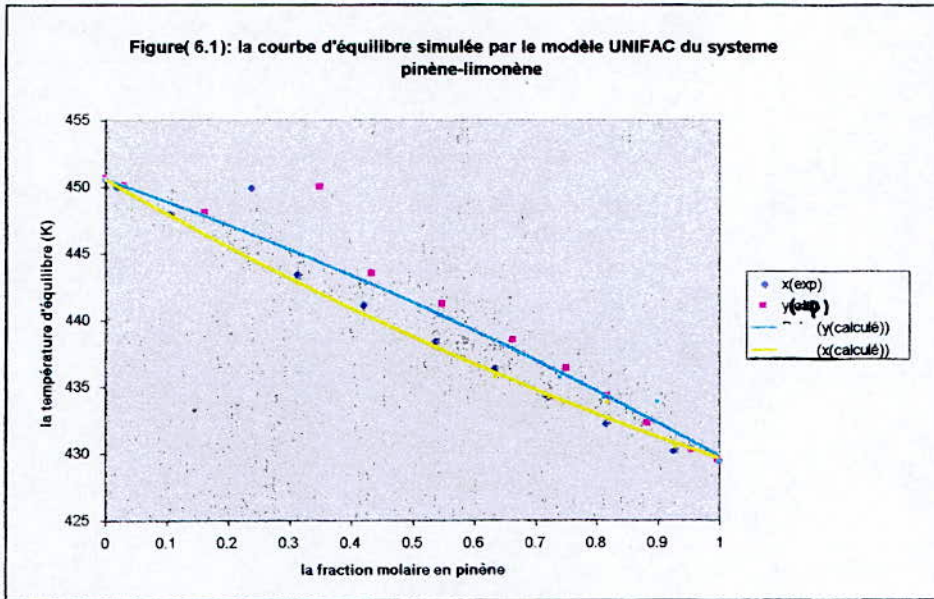
IV-3 ETUDE DU SYSTEME LIMONENE(1)- 1,8-CINEOLE(2)

De même que pour les deux systèmes précédents, le calcul de l'équilibre liquide-vapeur du système *limonène(1)-1,8-cinéole(2)* à partir du programme ELV donnent Les résultats regroupés dans le **Tableau(6.20)**.

**Tableau(6.20) : Résultats de simulation par le modèle UNIFAC du système limonène(1)-
1,8-cinéole(2)**

$T(K)$	x_1	y_1	γ_1	γ_2
449.6	0.0000	0.0000	1.0646	1.0000
449.7	0.0257	0.0539	1.0608	1.0000
449.8	0.1591	0.2086	1.0361	1.0013
450.0	0.2296	0.3192	1.0255	1.0024
450.1	0.3905	0.3883	1.0059	1.0011
450.3	0.4804	0.4765	0.9987	1.0036
450.3	0.5452	0.5387	0.9949	1.0008
450.4	0.6638	0.6549	0.9912	0.9960
450.5	0.7222	0.7141	0.9911	0.9917
450.5	0.8712	0.8652	0.9954	0.9904
450.6	0.9494	0.9483	0.9989	0.9903
450.6	1.0000	1.0000	1.0000	0.9900

La courbe représentant ces résultats est donnée sur la **figure(6.3)**.



IV-4 DISCUSSION DES RESULTATS

D'après les diagrammes d'équilibres présentés ci-dessus, nous constatons un bon accord entre les diagrammes calculés par l'application du modèle UNIFAC et ceux expérimentaux. Ceci est du probablement à la décomposition proposée.

Nous remarquons, que la courbe simulée du système α -pinène - limonène est très proche de celle obtenue expérimentalement, Ceci confirme qu'un choix de décomposition dépend non seulement de la molécule, mais aussi de la famille des deux molécules qui forment le système.

Cette conclusion est appréciable sur le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système α -pinène-1,8-cinéole, nous remarquons ainsi l'influence de l'atome d'oxygène sur les diagrammes d'équilibres.

Sur la **figure(6.3)**, représentant le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système limonène-1,8-cinéole, la courbe de bulle est identique à la courbe de rosée, ce qui correspond au diagramme d'équilibre obtenu expérimentalement.

Enfin, on peut conclure que l'expérience montre que la qualité des prédictions dépend de la manière dont les groupements ont été définis.

CONCLUSION GENERALE

La prévision des équilibres liquide-vapeur des composés terpéniques et de leurs dérivés oxygénés a suscité notre intérêt. L'application de la méthode UNIFAC à ces mélanges présente quelques inconvénients, vu que les données ne sont pas toujours disponibles.

Pour palier à ce problème, nous avons essayé de décomposer les molécules en question de deux manières différentes :

- la première considère que la double liaison dans le cycle qui forme les composés terpéniques et leurs dérivés oxygénés est équivalente à une double liaison du cycle benzénique, et la liaison CH_3CO - *concernée* est considérée comme une liaison CH_3CO simple.
- la deuxième hypothèse suppose que la double liaison dans le cycle concerné est une simple double liaison.

A partir des calculs effectués sur trois mélanges binaires terpéniques, nous avons constaté que la première hypothèse donne une erreur relative moyenne plus petite que celle trouvée en appliquant la deuxième hypothèse.

Malgré la complexité des molécules choisis, le modèle UNIFAC prévoit d'une manière raisonnable les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur, ce qui montre la fiabilité de ce modèle.

Il serait intéressant, pour pouvoir confirmer nos propositions et améliorer le modèle UNIFAC, de proposer d'autres valeurs des paramètres d'interaction pour les groupements déjà cités précédemment ou de proposer d'autres groupements fonctionnels, de faire d'autres mesures expérimentales sur cette classe de systèmes et déterminer ainsi de nouveaux paramètres d'interaction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H. RENON, L. ASSELINEAU, G. COHEN, C. RAIMBAULT**, «Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide », Editions Technip, paris (1971).
- [2] **J. VIDAL**, «Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », Nouvelle Editions Technip, Paris (1997).
- [3] **COURRIOU, J.P.**, Techniques de l'ingénieur, J1026, J1027, J1028,(1989).
- [4] **M. ABBOTT, H. VAN NESS**, « Théorie et application de la thermodynamique », Edition Mc Graw-Hill, Paris(1985).
- [5] **C.E. CHITOUR**, «Raffinage : thermodynamique des fluides réels », Tome 2, OPU, Alger (1998).
- [6] **M. HADJ KALI**, «Contribution à l'étude des équilibres liquide-vapeur ; expérience et simulation », Projet de fin d'études, Dept. De Génie chimique, ENP,(1999).
- [7] **REID, PRAUSNITZ and SHERWOOD**. « The properties of gases and liquides », Edition McGaw-Hill, Third Edition(1977).
- [8] **J.P.WAUQUIER** « Procédés de séparation », Edition Technip, Paris(1998).
- [9] **PRAUSNITZ, J, M., T. F . ANDERSON , E.A. GRENS, C.A.ECKERT, R. HSIEH, et J. P. O'CONNEL**, « Computer calculation for multi-component Vapor-liquid and Liquid-Liquid Equilibria », Prentice-hall, Englewood Cliffs, NJ (1980).
- [10] **A. FREDENSLUND, R.L.JONES and J.M.PRAUSNITZ**, A.I.Ch.E.J., 21(1975) 1086.
- [11] **INTERNET (2000)**.

- [12] **B. L.LARSEN, P. RASMUSSEN, Aa FREDENSLUND**, *Ind.Eng.Chem.Res.*,26 (1987) 2274
- [13] **J.GMEHLING, J.Li, M.SHILLER**, *Ind. Eng. Chem.Res.*,32 (1993)178.
- [14] **J.GMEHLING, J.Li, M.SHILLER**, *Ind. Eng. Chem.Res.*,37(1998), 4876-4882.
- [15] **S.B. ROBAINE**, « Contribution à l'étude du myrtus communis L. Extaction et Etude Analytique de l'huile essentielle et la concrete », Projet de fin d'études, Dept de Génie-chimique,ENP, (1994).
- [16] **F. GAOUER**, « Détermination de l'huile essentielle d'orange douce par la méthode de distillation en couche mince », These de Magister, Dept de Génie-chimique ,ENP,(1996).
- [17] **F.FARELO, F, SANTOS, L.SERRANO**, « Isobaric Vapor Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of -pinene, limonene and 1,8-cineole », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, volume 69, Portugal, (1991).
- [18] **PERRY, M.S., J. C. CHILTON**, « *Chemical Engineering Handbook* », Mc Graw Hill, N-Y., (1990).

ANNEXE

TABLEAU A1 : paramètres de volume et de surface spécifique à chaque sous-groupe, cités par la référence [13]

Groupes principaux	Sous-groupes	Numéro du sous-groupe(n, m)	R_K	Q_K
CH ₂	CH ₃	1	0.6325	1.0608
	CH ₂	2	0.6325	0.7081
	CH	3	0.6325	0.3654
	C	4	0.6326	0.0000
C=C	CH ₂ =CH	5	1.2832	1.6016
		6	1.2832	1.2489
	CH=CH	7	1.2832	1.2489
	CH ₂ =C	8	1.2832	0.8962
	CH=C	70	1.2832	0.4582
	C=C	9	0.3763	0.4321
ACH	ACH	10	0.3763	0.2113
	AC	11	0.9100	0.9490
ACCH ₂	ACCH ₃	12	0.9100	0.7962
	ACCH ₂	13	0.9100	0.3769
	ACCH	14	1.2302	0.8927
OH	OH (p)	81	1.0630	0.8663
	OH (s)	82	0.6895	0.8345
	OH (t)	15	0.8585	0.9938
CH ₃ OH	CH ₃ OH	16	1.7334	2.4561
H ₂ O	H ₂ O	17	1.0800	0.9750
ACOH	ACOH	18	1.7048	1.6700
CH ₂ CO	CH ₂ CO	19	1.7048	1.5542
	CH ₂ CO	20	0.7173	0.7710
CHO	CHO	21	1.2700	1.6286
CCOO	CH ₃ COO	22	1.2700	1.4228
	CH ₂ COO	23	1.9000	1.8000
HCOO	HCOO	24	1.1434	1.6022
CH ₂ O	CH ₃ O	25	1.1434	1.2495
	CH ₂ O	26	1.1434	0.8968
	CHO	28	1.6607	1.6904
CNH ₂	CH ₃ NH ₂	29	1.6607	1.3377
	CH ₂ NH ₂	30	1.6607	0.9850
	CHNH ₂	85	1.6607	0.9850
	CNH ₂	31	1.3680	1.4332
CNH	CH ₃ NH	32	1.3680	1.0800

	CH_2NH	33	1.3680	0.7278
	$CHNH$	34	1.0746	1.1700
	CH_2N	35	1.0746	0.8240
$ACNH_2$	$ACNH_2$	36	1.1849	0.8067
Pyridine	C_5H_5N	37	2.5000	2.1477
	C_5H_4N	38	2.8882	2.2496
	C_5H_3N	39	3.2211	2.5000
CCN	CH_3CN	40	1.5575	1.5193
	CH_2CN	41	1.5575	1.1666
COOH	COOH	42	0.8000	0.9215
CCl	CH_2Cl	44	0.9991	1.3654
	$CHCl$	45	0.9991	1.0127
	CCl	46	0.9991	0.6600
CCl ₂	CH_2Cl_2	47	1.8000	2.5000
	$CHCl_2$	48	1.8000	2.1473
	CCl_2	49	1.8000	1.7946
CCl ₃	CCl ₃	51	2.6500	2.3778
CCl ₄	CCl ₄	52	2.6180	3.1836
ACCl	ACCl	53	0.5365	0.3177
CNO ₂	CH_3NO_2	54	0.6440	2.5000
	CH_2NO_2	55	2.5000	2.3040
	$CHNO_2$	56	2.8870	2.2410
ACNO ₂	ACNO ₂	57	0.4656	0.3589
CS ₂	CS ₂	58	1.2400	1.0680
CH ₃ SH	CH ₃ SH	59	1.2890	1.7620

	CH_2SH	60	1.5350	1.3160
<i>Furfural</i>	<i>Furfural</i>	61	1.2990	1.2890
<i>DOH</i>	<i>DOH</i>	62	2.0880	2.4000
<i>I</i>	<i>I</i>	63	1.0760	0.9169
<i>Br</i>	<i>Br</i>	64	1.2090	1.4000
<i>C C</i>	<i>CH C</i>	65	0.9214	1.3000
	<i>C C</i>	66	1.3030	1.1320
<i>DMSO</i>	<i>DMSO</i>	67	3.6000	2.6970
<i>ACRY</i>	<i>Acrylonitril</i>	68	1.0000	0.9200
<i>CICC</i>	<i>CI (C-C)</i>	69	0.5229	0.7391
<i>ACF</i>	<i>ACF</i>	71	0.8841	0.7269
<i>DMF</i>	<i>DMF</i>	72	2.0000	2.0930
	<i>HCON (CH₂)₂</i>	73	2.3810	1.5220
<i>CF₂</i>	<i>CF₃</i>	74	1.2840	1.2660
	<i>CF₂</i>	75	1.2840	1.0980
	<i>CF</i>	76	0.8215	0.5135
<i>COO</i>	<i>COO</i>	77	1.6000	0.9000
<i>c-CH₂</i>	<i>c-CH₂</i>	78	0.7136	0.8635
	<i>c-CH</i>	79	0.3479	0.1071
	<i>c-C</i>	80	0.3470	0.0000
<i>CH₂O</i>	<i>c-CH₂OCH₂</i>	27	1.7023	1.8784
	<i>c-CH₂O[CH₂]_{1/2}</i>	83	1.4046	1.4000
	<i>c-[CH₂]_{1/2}O[CH₂]_{1/2}</i>	84	1.0413	1.0116
<i>HCOOH</i>	<i>HCOOH</i>	43	0.8000	1.2742
<i>CHCl₃</i>	<i>CHCl₃</i>	50	2.4500	2.8912

TABLEAU A2 : Valeurs des paramètres d'interaction entre les groupes n et m cités par la référence [13]

n	m	$a_{n,m} (K)$	$b_{n,m}$	$c_{n,m}(K^{-1})$	$a_{m,n} (K)$	$b_{m,n}$	$c_{m,n}(K^{-1})$
1	2	189.66	0.2723	0.0	-95.418	0.6171×10^{-1}	0.0
1	3	114.20	0.9330×10^{-1}	0.0	16.070	-0.2898	0.0
1	4	7.3390	0.4538	0.0	47.200	0.3575	0.0
1	5	277.0	-4.6740	0.1551×10^{-2}	1606.0	-4.7460	0.9181×10^{-3}
1	6	2409.4	3.0099	0.0	82.593	0.4857	0.0
1	7	1391.3	3.6156	0.1144×10^{-2}	17.253	0.8389	0.9021×10^{-3}
1	8	1381.0	0.9977	0.0	1987.0	4.6150	0.0
1	9	433.60	0.1473	0.0	199.00	-0.8709	0.0
1	10	875.85	0.0	0.0	256.21	0.0	0.0
1	11	98.656	1.9294	-0.3133×10^{-2}	632.22	-3.3912	0.3928×10^{-3}
1	12	708.40	-0.6215	0.0	238.50	-0.5358	0.0
1	13	233.10	0.3155	0.0	-9.6540	-0.3242×10^{-1}	0.0
1	14	-164.04	4.9683	-0.1025×10^{-1}	326.04	-2.6348	0.3358×10^{-2}
1	15	350.58	0.6673×10^{-1}	0.0	207.26	-1.0916	0.0
1	16	-175.10	1.8570	0.0	205.65	-1.4436	0.0
1	17	958.74	-0.1484	0.0	2257.3	-5.6676	0.0
1	18	-9.2805	1.9682	-0.1405×10^{-2}	258.57	-2.1156	0.1574×10^{-2}
1	19	593.07	0.7335	0.0	293.81	-1.3979	0.0
1	20	1182.2	-3.2647	0.9198×10^{-2}	2017.7	-9.0933	0.1024×10^{-1}
1	21	401.00	-0.7277	0.0	-65.685	0.7409×10^{-1}	0.0
1	22	-233.66	1.2561	0.0	311.57	-1.1856	0.0
1	23	-653.74	4.5311	-0.8735×10^{-2}	1302.6	-8.4270	0.142×10^{-1}
1	24	277.51	-1.7109	0.3388×10^{-2}	-148.07	1.0927	-0.2416×10^{-2}
1	25	-1385.0	15.890	-0.4831×10^{-1}	3264.0	-20.840	0.3317×10^{-1}
1	26	2345.0	-13.200	0.2156×10^{-1}	-396.50	3.0920	-0.6266×10^{-1}
1	27	2383.0	-2.693	0.0	1744.0	-4.0820	0.0
1	28	24.330	1.5210	0.0	72.120	-1.1260	0.0
1	29	465.90	-0.8557	0.0	-59.900	-0.8313×10^{-2}	0.0
1	30	577.70	0.9384	0.0	210.50	-1.0810	0.0
1	31	897.70	0.0	0.0	28.170	0.0	0.0
1	32	559.90	-0.3564	0.0	166.00	-0.7116	0.0
1	33	527.70	-0.4990	0.0	-62.080	-0.3658	0.0
1	34	477.50	-0.6581	0.0	-22.040	-0.1018	0.0
1	35	-547.50	3.4570	0.0	476.10	-2.1750	0.0
1	36	1662.0	0.0	0.0	-291.90	0.0	0.0
1	37	334.50	0.9102×10^{-2}	0.0	3.2020	-0.6894	0.0

1	38	468.50	-1.0420	0.0	-160.30	0.1080×10^{-1}	0.0
1	39	406.20	0.6625	0.0	101.0	0.9023	0.0
1	40	342.00	1.6790	0.0	-484.30	2.4570	0.0
1	41	1312.0	3.6430	0.0	314.60	1.2870	0.0
1	42	-680.95	4.0194	-0.6887×10^{-2}	1020.8	-6.0746	0.1015×10^{-1}
1	43	-79.507	0.7089	-0.2098×10^{-2}	186.71	-1.3546	0.2402×10^{-2}
1	44	1935.7	0.0	0.0	-21.230	0.0	0.0
1	45	164.25	-0.2683	0.0	-44.069	0.2778×10^{-1}	0.0
2	3	174.10	-0.5886	0.0	-157.20	0.6166	0.0
2	4	117.30	-0.8552	0.0	-113.10	1.1720	0.0
2	5	2649.0	-6.5080	0.4822×10^{-2}	1566.0	-5.8090	0.5197×10^{-2}
2	6	-628.07	10.000	-0.1497×10^{-1}	-96.297	0.6304	-0.1800×10^{-2}
2	7	778.30	0.1482	0.0	-1301.0	4.0720	0.0
2	8	1207.0	-1.9550	0.0	191.60	0.4936	0.0
2	9	179.80	0.6991	0.0	91.811	-0.7171	0.0
2	10	476.25	0.0	0.0	202.49	0.0	0.0
2	11	980.74	-2.4224	0.0	-582.82	1.6732	0.0
2	12	309.80	0.0	0.0	-28.630	0.0	0.0
2	13	733.30	-2.5090	0.0	-844.30	2.9450	0.0
2	14	1857.0	-8.6530	0.1088×10^{-1}	498.80	-5.1480	0.1039×10^{-1}
2	15	224.80	0.0	0.0	-124.32	0.0	0.0
2	16	165.30	0.0	0.0	-131.50	0.0	0.0
2	17	2800.0	-10.720	0.1339×10^{-1}	3982.0	-19.720	0.2783×10^{-1}
2	18	13.502	0.0	0.0	-13.317	0.0	0.0
2	19	634.85	0.0	0.0	-181.93	0.0	0.0
2	20	-2026.1	8.1549	0.0	-347.50	1.2160	0.0
2	21	498.90	-1.4870	0.0	-359.60	1.2330	0.0
2	22	-44.958	0.0	0.0	55.881	0.0	0.0
2	23	-204.51	0.0	0.0	257.41	0.0	0.0
2	24	616.62	-2.1164	0.0	-663.45	2.3281	0.0
2	25	-56.690	9.8050	0.0	215.50	-1.5190	0.0
2	26	417.60	0.8726×10^{-1}	0.0	452.20	-1.9970	0.0
2	28	46.060	1.5450	0.0	70.820	-1.0900	0.0
2	30	470.40	0.0	0.0	-146.10	0.0	0.0
2	33	19.820	0.5941	0.0	160.40	-0.5148	0.0
2	34	44.770	0.0	0.0	180.60	0.0	0.0
2	35	174.60	1.9600	0.0	154.0	-1.3030	0.0
2	36	179.66	0.0	0.0	-113.80	0.0	0.0
2	37	967.90	-0.3862×10^{-1}	0.0	-300.60	-0.9576×10^{-1}	0.0

2	38	141.10	-0.3025	0.0	-139.50	0.9076	0.0
2	39	388.40	0.0	0.0	-152.20	0.0	0.0
2	41	-339.40	1.2970	0.0	698.50	-2.1590	0.0
2	42	-78.190	0.1327	0.0	182.4	-0.3030	0.0
2	43	-322.10	-0.2037	0.4517×10^{-2}	1182.6	-5.0000	0.3745×10^{-2}
2	45	389.28	0.0	0.0	174.41	0.0	0.0
3	4	139.20	0.0	0.0	46.330	0.4123	0.0
3	5	3972.0	13.160	0.1208×10^{-1}	3049.0	12.770	0.1435×10^{-1}
3	6	1604.3	2.0299	0.0	13.733	0.1177	0.0
3	7	792.00	-1.7260	0.0	332.30	1.1580	0.0
3	8	1356.0	-2.1180	0.0	2340.0	-5.430	0.0
3	9	146.20	-1.2370	0.4237×10^{-2}	-57.530	1.2120	-0.3715×10^{-2}
3	10	-365.50	1.8740	0.0	1011.0	-2.1670	0.0
3	11	-274.54	0.9149	0.0	622.73	-1.7605	0.0
3	12	170.50	-0.2393×10^{-1}	0.0	108.30	-0.2620	0.0
3	13	-87.080	-0.1859	0.0	179.00	0.5615×10^{-1}	0.0
3	14	2036.0	-8.7290	0.8138×10^{-2}	-121.00	-1.9010	0.6999×10^{-2}
3	15	139.76	0.3769×10^{-1}	0.0	105.63	-0.7077	0.0
3	16	-71.400	0.7078	0.0	16.290	-0.7072	0.0
3	17	1044.7	-1.7112	0.0	154.39	1.2458	0.0
3	18	1047.0	-5.5620	0.8771×10^{-2}	-590.00	2.9160	-0.4935×10^{-2}
3	19	-17.440	0.9437	0.0	111.80	-0.5939	0.0
3	20	69.561	1.8881	0.0	613.32	-1.5930	0.0
3	21	73.046	-0.2132	0.0	-58.972	0.1016	0.0
3	22	133.66	-0.4614	0.0	-142.20	0.3936	0.0
3	23	66.214	-0.6363	0.0	-78.116	0.6938	0.0
3	24	269.0	-1.7760	0.2645×10^{-2}	-306.50	2.1230	-0.3239×10^{-2}
3	25	595.20	3.3090	0.2844×10^{-1}	1885.0	-10.180	0.1661×10^{-1}
3	26	134.10	-0.8156	0.1450×10^{-2}	-330.00	3.0660	-0.5376×10^{-2}
3	27	746.90	0.0	0.0	36.450	0.0	0.0
3	28	3736.0	-25.000	0.4593×10^{-1}	574.60	-37.020	0.3682×10^{-2}
3	29	59.230	0.0	0.0	-41.770	0.0	0.0
3	30	331.60	0.3778	0.0	0.4086	-0.4601	0.0
3	31	345.60	0.0	0.0	-14.060	0.0	0.0
3	32	-82.280	0.5677	0.0	298.90	-0.8374	0.0
3	33	-248.20	1.2140	0.0	187.50	-0.9020	0.0
3	35	347.60	-1.4300	0.0	-345.60	1.4550	0.0
3	37	602.10	-7.7980	0.1966×10^{-1}	1887.0	-8.7070	0.7813×10^{-2}
3	38	808.00	5.3310	0.6076×10^{-2}	-1367.0	7.8830	-0.7754×10^{-2}

3	39	15.670	0.8400	0.0	-42990	0.4298	0.0
3	41	-126.20	0.3860	0.0	670.80	-1.8070	0.0
3	42	33.344	-0.4849	0.0	84.418	0.4046	0.0
3	43	-26.852	-0.4421	0.0	47.230	0.6404	0.0
3	44	-1172.0	10.106	-0.1428×10^{-1}	-1141.6	8.6562	-0.1544×10^{-1}
3	45	380.02	-0.2333	0.0	-201.52	-0.6877×10^{-1}	0.0
4	5	3989.0	-14.090	0.1530×10^{-1}	2673.0	-5.7650	-0.3320×10^{-3}
4	6	436.21	1.9094	0.0	145.54	-0.4880	0.0
4	7	1050.2	-1.9939	0.0	24.144	1.6504	0.0
4	8	1375.0	-1.7020	0.0	1825.0	-3.7430	0.0
4	9	1001.0	-1.8710	0.2390×10^{-3}	-146.60	0.2419	0.1133×10^{-3}
4	10	683.60	-1.0200	0.8690×10^{-3}	1963.0	2.6560	-0.1355×10^{-1}
4	11	-242.50	2.7200	-0.3449×10^{-2}	1624.0	-9.4090	0.1338×10^{-1}
4	12	78.940	0.0	0.0	732.00	0.0	0.0
4	13	-595.10	2.9780	0.0	375.00	-1.570	0.0
4	14	2977.0	-19.160	0.3333×10^{-1}	-45.440	5.1410	-0.1420×10^{-1}
4	15	1250.0	0.0	0.0	-316.22	0.0	0.0
4	16	-2631.0	13.560	-0.7036×10^{-2}	978.30	-6.4810	0.7088×10^{-2}
4	17	4000.0	-16.680	0.2112×10^{-1}	3969.0	8.4970	-0.5945×10^{-2}
4	18	-189.30	1.8600	0.0	214.20	-1.2790	0.0
4	19	208.10	1.3330	0.0	170.10	-0.8218	0.0
4	20	1362.5	0.0	0.0	29.747	0.0	0.0
4	21	-46.994	0.3044	0.0	113.07	-0.5957	0.0
4	22	213.85	0.2000	0.0	-75.010	-0.4268	0.0
4	23	192.52	0.2536	0.0	-38.939	-0.1938	0.0
4	24	-106.20	0.6081	0.0	107.80	-0.6785	0.0
4	25	-113.60	19.720	0.0	-69.230	-0.7359	0.0
4	26	1358.0	-9.8680	0.2093×10^{-1}	1014.0	-4.7020	0.4381×10^{-2}
4	27	-2345.0	12.290	0.0	1567.0	-2.6780	0.0
4	28	2568.0	-9.5000	0.8819×10^{-2}	-1494.0	7.6790	-0.1225×10^{-1}
4	30	157.00	1.4080	0.0	181.20	-1.0810	0.0
4	31	323.60	-0.2739	0.0	694.80	-0.8527	0.0
4	32	69.0000	0.4317	0.0	448.80	-0.9919	0.0
4	33	277.0	0.5900	0.0	-166.70	0.1221	0.0
4	36	88.930	0.2236	0.0	178.60	-0.7013	0.0
4	37	234.20	0.2311	0.0	-115.90	-0.2925×10^{-1}	0.0
4	38	-172.20	0.2257	0.0	-13.150	0.1763×10^{-2}	0.0
4	39	403.30	-0.3234	0.0	-45.150	-0.5665×10^{-2}	0.0
4	41	2303.0	-6.3460	0.0	-735.80	3.3320	0.0

4	42	147.38	-0.4889	0.0	-62.534	0.1798	0.0
4	43	-26.486	-0.2952	0.0	199.48	0.3370×10^{-1}	0.0
4	44	-514.79	4.9372	0.0	291.65	-1.2039	0.0
4	45	297.73	0.2420	0.0	-248.30	0.2547	0.0
5	6	346.31	-2.4583	0.2929×10^{-2}	-1218.2	9.7928	0.1616×10^{-1}
5	7	801.90	3.8240	-0.7514×10^{-2}	1460.0	-8.6730	0.1641×10^{-1}
5	8	83.910	-1.2620	0.0	465.40	-1.8410	0.0
5	9	250.00	2.8570	-0.6022×10^{-2}	653.30	-1.4120	0.9540×10^{-3}
5	10	-281.40	2.3790	-0.6668×10^{-2}	1590.0	-24.570	0.6212×10^{-1}
5	11	973.80	-5.6330	0.7690×10^{-2}	310.40	1.5380	-0.4885×10^{-2}
5	12	235.90	-0.5874	0.0	839.60	-1.2150	0.0
5	13	1102.0	-7.1760	0.9698×10^{-2}	1631.0	-7.3620	0.1176×10^{-1}
5	14	-923.70	2.4680	0.0	-75.630	-0.1511	0.0
5	15	-355.10	0.5800	0.0	-660.20	1.7430	0.0
5	16	104.60	-5.0140	0.8854×10^{-2}	1876.0	11.500	0.9000×10^{-1}
5	17	-1114.0	5.9160	-0.7126×10^{-2}	1325.0	-6.2630	0.7584×10^{-2}
5	18	3979.0	19.790	0.2691×10^{-1}	1496.0	9.3530	-0.1410×10^{-1}
5	19	123.50	0.8503	-0.2478×10^{-2}	46.000	4.4150	-0.8780×10^{-2}
5	20	-1295.0	4.3634	0.0	1525.8	-4.9155	0.0
5	21	238.10	-0.7077	0.0	2177.0	-4.3630	0.0
5	22	-126.00	0.1322	0.0	2389.0	-4.5090	0.0
5	23	1314.8	0.0	0.0	963.37	0.0	0.0
5	24	925.60	-2.0270	0.0	3139.0	-5.9640	0.0
5	25	1862.0	32.070	-0.9397×10^{-2}	3664.0	34.130	0.2987×10^{-2}
5	26	714.80	-2.0980	0.0	1091.0	-1.2740	0.0
5	27	2100.0	0.0	0.0	316.60	0.0	0.0
5	30	738.40	-1.7710	0.0	616.50	-0.1457	0.0
5	31	499.80	-2.4100	0.0	-468.80	2.4210	0.0
5	32	838.80	0.0	0.0	774.7	0.0	0.0
5	33	699.70	-1.7670	0.0	1439.0	-1.6730	0.0
5	34	-148.90	1.0340	0.0	1255.0	2.5380	0.0
5	35	190.40	-1.2000	0.0	-452.30	1.9560	0.0
5	36	1117.0	-2.1960	0.0	1072.0	-1.2480	0.0
5	37	439.40	0.0	0.0	959.30	0.0	0.0
5	38	848.60	0.0	0.0	1253.0	0.0	0.0
5	39	1036.0	-2.9850	0.0	-366.40	1.1290	0.0
5	41	403.80	-0.9346	0.0	703.40	-1.3830	0.0
5	42	3865.0	-17.970	0.2083×10^{-1}	3246.0	-4.9370	-0.1143×10^{-2}
5	43	401.89	-0.4363	-20.04×10^{-2}	-238.36	5.0000	-0.8186×10^{-2}

5	45	-32.643	-0.1043×10^{-1}	0.0	2985.8	-6.2270	0.0
6	7	108.20	-0.7224	0.0	-774.50	3.8720	0.0
6	8	-867.00	-0.2580	0.2998×10^{-1}	296.50	-2.9050	0.2283×10^{-2}
6	9	86.439	-0.4651	0.0	394.78	-0.3605	0.0
6	10	-392.50	2.2560	0.0	-158.40	-0.6469	0.0
6	11	299.23	-1.2702	0.0	294.76	0.3745	0.0
6	12	220.70	-0.6402	0.0	444.70	-0.6819×10^{-1}	0.0
6	13	-87.480	-0.5622	0.0	475.20	0.1198	0.0
6	14	-495.25	1.0807	0.0	-467.95	0.6574	0.0
6	15	-1508.5	4.4917	0.0	-278.09	-0.3989	0.0
6	16	-1039.0	5.6030	-0.6561×10^{-2}	39.330	-3.3640	0.6714×10^{-2}
6	17	-2012.0	13.460	-0.2004×10^{-1}	251.20	-1.2740	0.2214×10^{-2}
6	18	3153.0	-13.320	0.1190×10^{-1}	1556.0	-14.970	0.3041×10^{-1}
6	19	97.973	-0.2867	0.0	615.01	-0.9444	0.0
6	20	-733.07	2.3351	0.0	1075.5	-3.4339	0.0
6	21	-16.521	-0.2814	0.0	1831.2	-2.9674	0.0
6	22	-85.926	-0.2637	0.0	1904.4	-2.9781	0.0
6	23	-139.58	0.0	0.0	893.38	0.0	0.0
6	24	-40.130	-0.6709×10^{-1}	0.0	2150.0	-2.8130	0.0
6	25	3000.0	-11.810	0.0	2955.0	-6.3830	0.0
6	26	374.20	-2.2120	0.2688×10^{-2}	1079.0	-1.7660	0.1238×10^{-2}
6	28	-332.40	4.4190	-0.7797×10^{-2}	2645.0	-9.1720	0.1177×10^{-1}
6	29	75.710	-0.3753	0.0	1334.0	-1.8630	0.0
6	30	-369.80	2.2030	0.0	662.0	-1.9030	0.0
6	31	33.190	-0.2074	0.0	-3.4280	0.4830	0.0
6	32	180.50	0.3161	0.0	1965.0	-3.8680	0.0
6	33	28.950	-0.3303	0.0	648.80	0.8050	0.0
6	35	-185.90	0.3906×10^{-1}	0.0	145.0	-0.6343	0.0
6	36	164.00	0.0	0.0	135.90	0.0	0.0
6	37	-43.880	0.0	0.0	2421.0	0.0	0.0
6	38	-99.580	0.0	0.0	1235.0	0.0	0.0
6	39	101.20	-1.0780	0.0	-269.70	1.7320	0.0
6	41	308.70	-1.1750	0.0	678.10	-1.3350	0.0
6	42	68.972	-0.4200	0.0	2540.7	-3.5236	0.0
6	43	-308.7	1.7454	-0.3350×10^{-2}	985.24	-3.3287	0.5360×10^{-2}
6	45	-212.69	0.2956	-0.9006×10^{-1}	4519.3	-19.456	0.2598×10^{-1}
7	8	-2686.0	19.440	-0.2702×10^{-1}	148.40	-2.7570	0.2329×10^{-2}
7	9	190.50	-3.6690	0.8838×10^{-2}	770.60	-0.5873	-0.3252×10^{-2}
7	10	-1545.0	6.5120	0.0	512.60	-2.1450	0.0

	11	-675.50	3.6090	0.0	322.30	-1.3050	0.0
	13	-197.50	0.1766	0.0	140.70	0.5679×10^{-1}	0.0
	14	798.50	-5.8690	0.1032×10^{-1}	-980.60	3.6710	-0.5908×10^{-2}
	15	1524.0	-2.5310	0.0	-851.00	1.0340	0.0
7	16	274.50	-0.5905	0.2205×10^{-2}	-446.00	-0.7738	0.2634×10^{-2}
7	17	158.40	0.5246	0.0	-131.00	-0.7957	0.0
7	18	732.20	-0.6607	0.2019×10^{-2}	-619.30	1.9300	-0.3386×10^{-2}
7	19	-634.10	3.5900	0.0	509.60	-1.9160	0.0
7	20	-1795.2	12.708	-0.1546×10^{-1}	624.97	-4.6878	0.5237×10^{-2}
7	21	86.690	1.5920	0.0	313.30	-0.5041	0.0
7	22	134.10	0.9495	0.0	748.20	1.3190	0.0
7	24	1008.0	1.7950	0.0	1282.0	2.8150	0.0
7	25	1896.0	9.3030	0.0	591.60	-3.0800	0.0
7	26	-595.70	2.6340	0.0	882.60	-2.6060	0.0
7	30	123.80	3.8470	0.0	501.40	-1.9390	0.0
7	31	372.50	-0.9091	0.0	-368.80	0.7775	0.0
7	33	822.20	0.0	0.0	-17.990	0.0	0.0
7	35	117.00	-0.6110	0.0	-370.80	0.1043	0.0
7	36	419.80	2.4360	0.0	276.90	-0.9948	0.0
7	39	-494.20	2.8260	0.0	-121.80	-0.6029	0.0
7	41	676.00	-0.9909	0.0	808.40	-2.9290	0.0
7	42	274.36	-0.5861	-0.3001×10^{-3}	1632.9	-2.8719	0.3455×10^{-2}
7	43	54.962	2.5850	0.8218×10^{-2}	843.09	-2.6350	0.7040×10^{-3}
7	44	-804.28	2.8280	0.0	594.45	-2.2535	0.0
7	45	509.30	-0.2900	0.0	-523.80	3.1580	0.0
8	9	-145.20	-0.7380	0.0	-666.80	1.9180	0.0
8	11	-212.90	0.0	0.0	-224.40	0.0	0.0
8	13	-329.30	0.0	0.0	-80.580	0.0	0.0
8	17	542.00	-6.7920	0.1655×10^{-1}	-131.10	-1.9399	0.4690×10^{-3}
8	18	-1231.0	4.9730	0.6327×10^{-2}	608.20	-6.2610	0.9693×10^{-2}
8	20	401.88	0.0	0.0	281.08	0.0	0.0
8	24	2356.0	-3.3470	0.0	2157.0	-3.7180	0.0
8	25	555.50	0.0	0.0	1554.0	0.0	0.0
8	31	-309.00	0.0	0.0	191.70	0.0	0.0
8	42	-749.40	6.5890	-0.1101×10^{-1}	1826.0	-1.0350	-0.2210×10^{-2}
9	10	197.60	0.0	0.0	-93.080	0.0	0.0
9	11	-16.486	0.2792	0.0	33.415	0.2191	0.0
9	12	-83.570	0.0	0.0	101.30	0.0	0.0
9	13	3645.0	-26.910	0.4757×10^{-1}	695.80	-0.9619	-0.2462×10^{-2}

9	15	-47.970	0.0	0.0	119.50	0.0	0.0
9	16	-389.60	0.1944	0.1863×10^{-2}	2831.0	-13.010	0.1558×10^{-1}
9	17	1732.0	-9.896	0.141×10^{-1}	1460.0	13.730	0.2917×10^{-1}
9	18	513.30	1.0300	0.0	258.00	-0.5070	0.0
9	19	-191.00	0.6835	0.0	79.080	-0.3808	0.0
9	20	-109.51	0.9689	0.0	178.22	-0.9168	0.0
9	21	-99.976	0.0	0.0	55.270	0.0	0.0
9	22	-18.695	-0.5261	0.0	-218.94	1.0749	0.0
9	23	810.17	-3.2209	0.2144×10^{-2}	-48.641	-0.7950	0.3713×10^{-2}
9	24	-808.60	4.5640	-0.7230×10^{-2}	913.90	-3.3060	0.4963×10^{-2}
9	25	1297.0	-1.3650	-0.2253×10^{-1}	1375.0	2.4970	0.6309×10^{-2}
9	26	-35.890	-0.1009	0.0	-32.600	0.8470×10^{-1}	0.0
9	27	-169.60	2.9860	0.0	-328.10	0.3045	0.0
9	28	419.90	0.9772×10^{-1}	0.0	315.30	-0.5617	0.0
9	29	2.7140	0.0	0.0	64.410	0.0	0.0
9	30	-986.00	3.8470	0.0	277.0	-1.3570	0.0
9	31	478.50	-1.1480	0.0	-72.580	0.4909	0.0
9	32	346.60	-0.7017	0.0	-182.00	0.7906	0.0
9	33	-717.76	2.9431	0.0	319.69	-1.4362	0.0
9	34	-62.430	-0.8977	0.0	-481.20	9.6040	0.0
9	35	-76.870	0.5372	0.0	38.060	-0.5189	0.0
9	37	64.010	-1.0770	0.0	-153.40	3.1430	0.0
9	39	80.792	-3.7020	0.1159×10^{-1}	-1955.5	-10.000	0.1139×10^{-1}
9	41	64.210	0.0	0.0	-148.30	0.0	0.0
9	42	156.53	-0.7135	0.0	498.92	-0.4440×10^{-1}	0.0
9	43	-62.857	0.2898	0.0	80.038	-0.1012	0.0
9	45	-497.98	0.7972	0.2982×10^{-3}	945.14	-3.8168	0.4535×10^{-2}
10	11	-208.40	0.0	0.0	389.70	0.0	0.0
10	12	-160.70	0.0	0.0	226.60	0.0	0.0
10	13	209.00	-0.6241	0.0	235.70	0.1314	0.0
10	20	435.64	0.0	0.0	-188.00	0.0	0.0
10	21	985.70	-2.9860	0.0	-888.30	3.4260	0.0
10	22	111.50	0.0	0.0	473.30	0.0	0.0
10	29	373.70	0.0	0.0	-397.50	0.0	0.0
10	30	-742.70	0.0	0.0	-214.80	0.0	0.0
10	32	114.30	0.0	0.0	293.50	0.0	0.0
10	37	-43.560	0.0	0.0	945.60	0.0	0.0
10	39	2371.00	0.0	0.0	-225.30	0.0	0.0
10	42	856.5	-1.900	0.0	1129.0	-0.4978	0.0

11	12	342.40	0.0	0.0	-251.70	0.0	0.0
11	13	195.30	-9.75	0.4051×10^{-1}	824.20	-6.0090	0.8271×10^{-2}
11	15	3168.0	-24.070	0.4303×10^{-1}	3329.0	-13.780	0.1193×10^{-1}
11	16	152.80	-1.0990	0.0	160.80	0.8719	0.0
11	17	-1355.0	7.6830	-0.1012×10^{-1}	3499.0	-22.960	0.3543×10^{-1}
11	19	-193.23	0.4301	0.0	139.55	-0.4367	0.0
11	20	62.031	1.0567	0.0	59.594	-0.7120	0.0
11	21	-49.339	0.0	0.0	48.852	0.0	0.0
11	22	168.17	-1.0536	0.0	-461.35	1.8569	0.0
11	24	-5.7100	-0.2724	0.0	223.40	0.1239	0.0
11	25	3351.0	-14.540	0.0	-488.60	1.6930	0.0
11	26	9.2220	-0.3292	0.0	-50.360	0.2448×10^{-1}	0.0
11	28	861.10	-1.6930	0.0	280.00	-0.7491	0.0
11	30	80.690	0.0	0.0	136.30	0.0	0.0
11	31	-72.070	0.0	0.0	69.250	0.0	0.0
11	32	82.960	0.0	0.0	11.620	0.0	0.0
11	33	-386.30	1.8920	0.0	248.30	-1.1980	0.0
11	35	296.80	-1.2640	0.0	-337.10	0.8843	0.0
11	36	-92.120	0.9031	0.0	503.50	-1.7920	0.0
11	37	-201.40	0.5487	0.0	-320.00	1.0520	0.0
11	39	231.00	0.0	0.0	-173.50	0.0	0.0
11	41	-338.80	1.8370	0.0	3.9240	-1.1740	0.0
11	42	296.88	-1.1816	0.0	323.18	0.3626	0.0
11	43	-28.231	0.0	0.0	36.948	0.0	0.0
11	44	745.40	0.0	0.0	-447.04	0.0	0.0
11	45	-579.11	0.7455	0.0	966.35	-2.1861	0.0
12	18	167.50	0.0	0.0	-14.230	0.0	0.0
12	19	92.210	0.0	0.0	-33.640	0.0	0.0
12	24	-142.20	0.5720	0.0	465.80	-0.7730	0.0
12	25	1894.0	0.0	0.0	18.790	0.0	0.0
12	29	161.80	0.0	0.0	13.970	0.0	0.0
12	37	745.40	0.6220	0.0	-479.10	0.8031	0.0
12	39	580.30	0.0	0.0	-285.50	0.0	0.0
12	42	245.10	-0.8394	0.0	475.90	-0.1080	0.0
12	44	489.15	0.0	0.0	-441.01	0.0	0.0
12	45	260.64	-1.2868	0.0	-597.09	2.5295	0.0
13	18	957.80	-5.7730	0.1074×10^{-1}	460.30	-5.6870	0.9776×10^{-2}
13	19	1987.0	-8.0220	0.1065×10^{-1}	-588.80	1.4810	-0.2636×10^{-2}
13	20	521.48	0.0	0.0	-310.82	0.0	0.0

13	21	-208.60	-0.2571	0.2418×10^{-1}	872.00	-2.9390	0.1269×10^{-2}
13	22	492.90	-6.4750	0.1806×10^{-1}	215.30	-2.4820	0.2745×10^{-2}
13	23	-607.35	2.3467	0.0	97.128	-0.6439	0.0
13	24	-425.40	0.9514	0.0	641.20	-1.4860	0.0
13	25	974.00	-1.3680	-0.1983×10^{-1}	381.10	-5.6820	0.1675×10^{-1}
13	26	-305.10	0.7063	0.0	319.60	-1.3680	0.0
13	28	35.020	1.7020	0.0	198.50	-1.4340	0.0
13	29	102.60	0.0	0.0	-210.10	0.0	0.0
13	30	513.70	0.0	0.0	-299.60	0.0	0.0
13	32	-504.80	0.0	0.0	464.00	0.0	0.0
13	37	-422.70	2.2300	0.0	-326.40	0.2400	0.0
13	38	155.70	-1.5780	0.0	-5228.80	2.8220	0.0
13	42	251.40	-1.0210	0.0	-86.600	0.9724	0.0
13	43	124.33	-0.274	0.0	561.14	-0.7058	0.0
13	44	-154.92	0.0	0.0	310.75	0.0	0.0
13	45	-515.93	0.3835	0.0	-1368.0	-2.6245	0.0
14	15	1517.0	-12.720	0.2557×10^{-1}	-1074.0	9000	-0.1795×10^{-1}
14	16	-472.40	-0.2051	0.1058×10^{-1}	836.60	-5.2080	0.4801×10^{-2}
14	19	-412.38	-0.4909	0.6255×10^{-2}	2412.2	-10.495	0.9741×10^{-2}
14	24	-56.760	-0.3148	0.0	333.90	-0.1415	0.0
14	25	2553.0	-11.900	0.0	3873.0	-9.315	0.0
14	29	-205.10	0.0	0.0	244.40	0.0	0.0
14	39	162.14	0.0	0.0	-112.76	0.0	0.0
14	42	444.60	-3.1420	0.2975×10^{-2}	-526.10	7.6850	-0.1110×10^{-1}
14	43	-143.07	0.0	0.0	182.58	0.0	0.0
15	16	402.60	-1.6140	0.0	-639.90	2.5610	0.0
15	19	242.20	0.0	0.0	-131.90	0.0	0.0
15	24	-3.2800	0.0	0.0	43.830	0.0	0.0
15	25	3888.0	-16.260	0.0	-868.80	2.9480	0.0
15	38	-330.20	0.0	0.0	904.10	0.0	0.0
15	42	154.50	-0.9466	0.0	528.30	-0.3991	0.0
15	43	-186.98	0.0	0.0	295.07	0.0	0.0
16	22	-473.00	0.8883	0.0	406.80	-1.5240	0.0
16	24	215.90	-1.3990	0.0	-825.90	3.1500	0.0
16	25	1622.0	-4.8120	-0.1856×10^{-1}	-94.870	-9.6120	0.3722×10^{-1}
16	38	-7.5320	-0.8076	0.0	35.160	0.9723×10^{-1}	0.0
16	39	965.00	0.0	0.0	-311.90	0.0	0.0
16	45	-420.24	0.2632	0.0	-1035.8	3.0780	0.0
17	18	1489.0	-13.480	0.2990×10^{-1}	245.80	-0.1692	-0.6990×10^{-3}

17	19	393.90	-4.703	0.9003×10^{-2}	2987.0	-9.3360	0.7147×10^{-2}
17	21	582.10	-2.3300	0.3770×10^{-3}	-338.0	3.3720	0.3676×10^{-2}
17	24	3986.0	-16.150	0.1635×10^{-1}	2626.0	-10.590	0.1466×10^{-1}
17	27	3770.0	1.6860	0.0	1.65.50	-1.1640	0.0
17	31	1268.0	-3.0420	0.0	-818.80	3.2292	0.0
17	39	-3.9190	0.0	0.0	650.70	0.0	0.0
17	42	1186.0	-2.2810	-0.1336×10^{-2}	1851.0	-4.4760	0.5576×10^{-2}
18	19	81.520	0.0	0.0	31.100	0.0	0.0
18	20	-502.21	1.0583	0.0	-504.25	0.4034	0.0
18	22	-63.540	-0.4358	0.0	-92.490	0.2791	0.0
18	33	-623.80	2.5670	0.0	243.20	-1.4720	0.0
18	37	50.527	-0.7980	0.0	-110.0	2.1903	0.0
18	38	186.00	-1.1780	0.0	-474.50	2.1540	0.0
18	42	173.70	-1.7780	0.1480×10^{-2}	32.270	2.6840	-0.3948×10^{-2}
18	43	-95.689	-0.1720	0.0	173.18	-0.3557×10^{-1}	0.0
18	45	-29.855	-0.7479	0.0	422.66	1.8153	0.0
19	21	176.50	-1.2370	0.0	-368.70	1.9920	0.0
19	22	-78.960	0.0	0.0	14.760	0.0	0.0
19	24	65.820	-0.6265	0.0	357.60	0.7676	0.0
19	25	1283.0	3.3610	-0.2968×10^{-1}	2331.0	-9.2380	0.1158×10^{-1}
19	26	117.53	-0.4469	0.0	-128.21	0.5035	0.0
19	28	468.80	0.0	0.0	434.80	0.0	0.0
19	29	-18.800	-0.3652	0.0	41.540	0.6460	0.0
19	31	506.60	-1.2630	0.0	11.720	0.7004	0.0
19	33	-211.20	0.0	0.0	362.60	0.0	0.0
19	34	11.650	-1.2290	0.0	-1428.0	7.6980	0.0
19	36	267.10	0.0	0.0	-144.70	0.0	0.0
19	37	61.960	-0.4161	0.0	-19.100	1.1950	0.0
19	39	396.60	-1.8290	0.0	-663.00	2.6910	0.0
19	41	-75.670	0.0	0.0	26.800	0.0	0.0
19	42	-128.30	0.8538	-0.2378×10^{-2}	2402.0	-10.300	0.1521×10^{-1}
19	43	-28.653	-0.4815	0.0	56.745	0.8978	0.0
19	45	237.42	-1.2928	0.0	-642.44	2.8574	0.0
20	21	27.618	0.0	0.0	702.40	0.0	0.0
20	22	94.606	0.0	0.0	425.97	0.0	0.0
20	24	707.95	-1.7576	0.0	213.34	2.1861	0.0
20	25	-1398.7	0.0	0.0	1000.0	0.0	0.0
20	32	146.06	0.0	0.0	780.71	0.0	0.0
20	33	-18.328	0.0	0.0	753.21	0.0	0.0

Tableau A3: Paramètres d'interaction ajustés cités par la référence [14]

n	m	$a_{nm} (K)$	b_{nm}	$c_{nm}(K^{-1})$	$a_{mn} (K)$	b_{mn}	$c_{mn}(K^{-1})$
1	18	1802.3	17.171	0.03600	-436.15	3.4225	-0.00870
1	42	-117.10	0.5481	-0.00098	170.90	-0.8062	0.00129
1	46	677.32	2.0066	0.00000	-249.85	1.7054	0.00000
1	47	24.432	0.2915	0.00000	-16.034	-0.5337	0.00000
2	34	642.27	-3.8641	0.00550	-197.06	1.8723	-0.00270
2	42	2.4060	-0.1882	0.00000	60.200	0.1565	0.00000
2	46	491.23	-1.8285	0.00000	-734.87	3.3463	0.00000
2	47	-86.231	0.0000	0.00000	-39.373	0.0000	0.00000
3	18	-1553.9	0.1615	0.00820	1810.8	-5.7594	0.00230
3	42	134.60	-1.2310	0.00149	-2.6190	1.0940	-0.00156
3	46	313.79	-1.1552	0.00000	-285.12	1.4084	0.00000
3	47	1412.0	3.9917	0.00000	-660.25	1.4602	0.00000
4	18	135.3	-2.3690	0.00390	1698.1	-9.8887	0.01530
4	42	-107.10	0.2564	0.00000	191.50	-0.5561	0.00000
4	46	72.260	-0.1919	0.00000	763.57	-1.3961	0.00000
4	47	1000.8	-2.5149	0.00000	-139.78	0.1146	0.00000
5	13	816.70	-5.0920	0.00607	650.90	-0.7132	0.00082
5	18	-3061.2	9.5413	0.18420	-643.09	2.9346	-0.00550
5	42	3121.0	-13.690	0.01446	2601.0	-1.2500	-0.00631
5	46	1201.3	-4.6803	0.00000	-516.99	2.1888	0.00000
5	47	-3745.0	4.5137	-0.06360	7715.2	-7.6896	-0.03500
6	7	-328.5	1.0823	-0.00220	-524.30	4.6065	-0.00400
6	18	-341.34	-5.8042	0.01410	-230.38	-0.3825	0.00230
6	47	673.72	-2.3567	0.00000	2676.7	-5.4899	0.00000
7	18	-3178.5	9.8213	-0.00340	-393.18	0.5546	-0.00290
7	46	659.22	-1.8841	0.00000	-588.21	0.9707	0.00000
8	10	5.6040	0.0000	0.00000	-410.21	0.0000	0.00000
8	18	-4080.9	12.859	-0.01010	-41.594	-3.5887	0.00400
8	42	391.20	-0.8799	0.00000	3630.0	-6.2300	0.00000
8	47	4911.4	9.8501	0.00000	2332.5	-4.0832	0.00000
9	18	-1908.7	4.1057	0.00000	307.16	-0.8161	0.00000
9	24	-208.71	0.8293	-0.00140	155.73	1.4412	-0.00250
9	42	168.20	-0.8197	0.00000	464.50	0.1542	0.00000
9	47	-153.70	0.2420	0.00000	2311.5	-6.6054	0.00000
10	22	-41.537	0.0000	0.00000	345.71	0.0000	0.00000
10	34	236.6	0.0000	0.00000	-93.066	0.0000	0.00000
10	42	716.70	-1.5160	0.00000	1161.0	-0.5724	0.00000
11	18	87.600	1.4109	0.00000	45.309	-1.4281	0.00000
11	42	374.10	-1.9760	0.00168	460.80	-0.0621	0.00004
12	18	-9.2978	0.0000	0.00000	-123.73	0.0000	0.00000
12	42	227.6	-0.7762	0.00000	509.00	-0.2248	0.00000
13	18	-199.94	-6.9867	0.01930	-430.49	-0.7280	0.00000
13	34	-137.87	0.0000	0.00000	169.27	0.0000	0.00000
13	42	397.00	-1.3790	0.00000	-214.10	1.1340	0.00000
14	42	124.30	-1.1470	0.00000	621.90	0.2580	0.00000
15	42	-131.90	-0.0074	-0.02830	1248.0	-2.7900	0.00000
17	18	74.285	14.613	0.00000	-588.39	1.2436	-0.00070
17	25	3709.2	0.0000	0.00000	1583.8	0.0000	0.00000
17	42	1371.0	-3.3230	0.00000	1091.0	-0.2657	0.00000
18	19	746.12	-2.1937	0.00000	-2307.8	5.8186	0.0000
18	20	-451.49	-0.4031	0.00000	-2617.7	4.6140	0.00000
18	21	-67.106	-0.4933	0.00000	-1592.8	2.8397	0.00000
18	22	-978.25	2.1884	0.00000	946.79	-4.9886	0.00000
18	24	229.66	-1.5005	0.00000	-2111.0	6.3625	0.00000
18	33	-713.65	1.9191	0.00000	-763.19	0.6030	0.00000

18	38	197.95	-0.3316	-0.00040	-1052.5	1.6854	0.00270
18	42	130.61	-1.0823	0.00000	-492.38	1.6501	0.00000
18	43	-250.25	0.3811	0.00000	-1269.7	2.6335	0.00000
18	45	-516.31	1.6943	0.00000	-1646.8	2.7237	0.00000
18	47	-674.00	1.8854	0.00000	4998.6	1.1962	0.00000
19	42	256.20	-1.5260	0.00112	1336.0	-3.3950	0.00459
20	42	1060.0	-2.82220	0.00000	578.30	1.4930	0.00000
21	42	-31.420	-0.2480	0.00000	370.60	-0.3220	0.00000
22	42	10.700	-0.2702	0.00000	224.40	-0.1399	0.00000
24	47	1366.3	-3.8385	0.00000	-580.46	1.1653	0.00000
25	33	1326.0	-3.9260	0.00000	2698.0	-12.4300	.000000
26	42	119.30	-0.5691	0.00000	522.90	-0.2485	0.00000
26	47	324.62	-1.1828	0.00000	11.442	0.7866	0.00000
27	33	505.40	0.0000	0.00000	81.445	0.0000	0.00000
27	42	2004.0	-4.5000	0.00000	2600.0	-4.8000	0.00000
33	42	-122.50	0.0913	0.00000	476.90	-0.6100	0.00000
37	42	-24.820	-0.5324	0.00000	81.560	0.7293	0.00000
38	42	112.7	-0.4103	0.00000	21.040	-0.1288	0.00000
40	42	165.6	0.0000	0.00000	-109.00	0.0000	0.00000
41	42	683.30	6.3210	0.00000	865.00	-2.8900	0.00000
42	46	298.46	-0.6823	0.00000	499.59	-0.8158	0.00000
42	47	790.76	-2.3895	0.00000	-368.50	0.8497	0.00000
46	47	-1423.7	3.9162	0.00000	1738.5	-3.7929	0.00000