

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**  
**Université KasdiMerbah-Ouargla**  
**Faculté des Mathématiques et des Sciences de la matière**  
**Département de Chimie**



**Mémoire**

**Présenté pour l'Obtention du diplôme de Master Académique**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Pollution Chimique et la gestion de L'environnement**

**Par : Salmi Zakia ; Berziga Chaima**

**Thème :**

**Prédiction des propriétés physiques des composés  
organiques purs basées sur le concept de  
contribution des groupes organiques fonctionnels**

**Soutenu le : / / 2017 devant la commission d'examen :**

<b>RAHIM Oumelkheir</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Président</b>
<b>TEKHA Mbarka</b>	<b>M.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>KORICHI Mourad</b>	<b>Pr</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>SAIDAT Mustapha</b>	<b>M.A</b>	<b>Co- Rapporteur</b>

**Année universitaire : 2016/2017**

# Remerciements

*Avant tout, louange au bon dieu qui nous aidé à terminer ce travail :*

*Nous tenons à remercier vivement mes familles, pour ses soutiens et ses encouragements  
durant toutes mes années d'études.*

*En présentant ce travail, nous tenons à remercier a **Mr. SIDAT Mustapha**, notre encadreur,  
pour sa serviabilités, sa disponibilité et ses remarques constructives qui nous ont utilise tout  
au long de notre projet, et pour leurs aides précieuses que ça a soit en matière  
de documentation bien aides morales qu'ils nous ont témoigné tout au long de ce travail.*

*Un spécial remerciement pour les étudiants deuxième master chimie promotion 2017.*

***Zakia / Chaima***

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>		<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Equations caractéristiques des modèles des propriétés étudiées par Marrero et Pardillo.	12
<b>I.2</b>	Valeurs de contributions de groupes de premier ordre de MP, constitue le 2-ethylphénol pour quelques propriétés physiques.	13
<b>II.1</b>	Exemple d'application par la méthode de Marrero et Pardillo.	19
<b>II.2</b>	Matrice de distance.	20
<b>II.3</b>	Modèles mathématique de la nouvelle méthode.	21
<b>II.4</b>	Coefficient d'ajustement (linéaire).	23
<b>II.5</b>	Analyse de la variance (linéaire).	24
<b>II.6</b>	Coefficient d'ajustement (non linéaire).	26
<b>III.1</b>	Valeurs des contributions d'interactions binaires.	28
<b>III.2</b>	Les constantes obtenues par la nouvelle méthode.	30
<b>III.3</b>	Coefficient d'ajustement (corrélation) des propriétés étudiées.	31
<b>III.4</b>	Erreurs de modélisation.	31
<b>III.5</b>	Comparaison selon les valeurs d'AAPE.	32
<b>III.6</b>	Comparaison selon la distinction entre les isomères.	33
<b>III.7</b>	Exemples applications de température critique (régression non linéaire).	35
<b>III.8</b>	Exemple d'application pour la volume critique (régression linéaire).	36

## *Liste des Figures*

<b>Figures</b>		<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Schéma représente la classification des méthodes d'estimation des groupes	9
<b>I.2</b>	Représentation d'historique des méthodes d'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques	11
<b>I.3</b>	Schéma représente logiciel XLSTA	14
<b>II.1</b>	Principe de fragmentation d'interaction binaires.	19
<b>II.2</b>	2-méthylpentane	20
<b>III.1</b>	Distance entre les prédictions et les observations du point d'ébullition.	37
<b>III.2</b>	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du point d'ébullition	38
<b>III.3</b>	Distance entre les prédictions et les observations du point de Fusion.	38
<b>III.4</b>	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du point de Fusion	39
<b>III.5</b>	Distance entre les prédictions et les observations de la température critique.	39
<b>III.6</b>	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active de la température critique.	40
<b>III.7</b>	Distance entre les prédictions et les observations du volume critique.	40
<b>III.8</b>	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du volume critique.	41
<b>III.9</b>	Distance entre les prédictions et les observations de la pression critique.	41
<b>III.10</b>	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active de la pression critique.	42

## Liste des équations

Equation		Page
I.1	Equation linéaire représente une propriété cible quelconque du mélange.	6
I.2	L'équation de la somme de groupes de contributions.	10
I.3	L'équation de la somme de groupes d'interactions.	10
I.4	Les équations de nouveau modèle de la Température d'Ébullition (Marrero-Marjon et Pardillo-Fondevila) [9].	12
I.5	Les équations de modèle de Joback et Reid [2] pour la Température d'ébullition de Marrero-Marjon et Pardillo-Fondevila [9].	12
I.6	Les équations de la Température Critique de Marrero-Marjon et Pardillo-Fondevila [9].	12
I.7	Les équations de la Pression Critique de Marrero-Marjon et Pardillo-Fondevila [9].	12
I.8	Les équations du Volume Critique de Marrero-Marjon et Pardillo-Fondevila [9].	12
I.9	L'équation du bilan massique dans le modèle d'équilibre (liq-vap).	16
I.10	L'équation du bilan énergétique dans le modèle d'équilibre (liq-vap).	16
I.11	L'équation de constante d'équilibre.	16
I.12	L'équation de constante d'équilibre dans le modèle d'équilibre (liq-vap).	16
I.13	L'équation de l'enthalpie de vapeur dans le modèle d'équilibre (liq-vap).	16
I.14	L'équation de l'enthalpie de liquide dans le modèle d'équilibre (liq-vap).	16
II.1	L'indice de Balaban [12].	20
II.2	Indice de connectivité à distance	20
II.3	L'équation de la Température d'ébullition de méthode proposée.	21
II.4	L'équation de la Température de Fusion de méthode proposée.	21
II.5	L'équation de la Température Critique de méthode proposée.	21
II.6	L'équation de la Pression Critique de méthode proposée.	21
II.7	L'équation du Volume Critique de méthode proposée.	21
II.8	L'équation du modèle déterministe de la régression linéaire	22

## *Nomenclateurs*

- a** : Paramètres correctifs aux équations de (I.5) jusqu'à (I.8), et équations de (II.3) jusqu'à (II.7).
- b** : Paramètre correctif aux équations (I.4), (I.6) (I.7) et les équations de (II.3) jusqu'à (II.7).
- B** : Nombre de liaisons dans le graphe moléculaire G à l'équation (II.1) et (II.2)
- c** : Paramètre correctif aux équations (II.5) et (II.6)
- c** : Nombre de cycle dans le moléculaire à l'équation (II.1) et (II.2)
- C<sub>i</sub>** : La valeur de contribution de groupe (i) à l'équation (I.2)
- f<sub>1i</sub>** : Fonction caractérisant les équations du bilan massique à l'équation (I.9)
- f<sub>2</sub>** : Fonction caractérisant l'équation du bilan énergétique à l'équation (I.10)
- f(p)** : Fonction de la propriété à l'équation (I.2) et (I.3)
- F** : Débit de la charge en K.mol/h aux équations (I.9) et (I.10)
- g<sub>2i</sub>** : Fonction caractérisant les équations de constante d'équilibre à l'équation (I.13)
- g<sub>3</sub>** : Fonction caractérisant l'enthalpie du liquide à l'équation (I.13)
- g<sub>4</sub>** : Fonction caractérisant l'enthalpie de vapeur à l'équation (I.14)
- g<sub>3</sub>** : Fonction caractérisant les équations de constante à l'équation (I.11)
- h** : L'enthalpie du liquide en KJ/h à l'équation (I.10) et (I.13)
- IB(J)** : Indice de connectivité a distance (II.1)
- K<sub>i</sub>** : Le constant d'équilibre du constituant (i) à l'équation (I.12)
- L** : Le débit du liquide en Kmol/h à l'équation (I.10)
- n<sub>A</sub>** : Le nombre total des atomes aux équations (I.7)
- N<sub>i</sub>** : Le nombre de groupes de type (i) aux équations (I.9)
- N<sub>i</sub>** : Le nombre de groupes de type (i) aux équations (I.2) et de (I.4) jusqu'à (I.8) et les équations (II.3) jusqu'à (II.7)
- P** : Symbole décrit une propriété quelconque aux équations (I.2) et (I.3)
- SD** : Déviation standard
- T** : La température en kelvin.
- T<sub>b</sub>** : La température d'ébullition en kelvin

- T<sub>c</sub>** : La température critique en kelvin.  
**T<sub>f</sub>** : La température de fusion en kelvin.  
**V** : Débit de vapeur en Kmol/h aux équations (I.9) et (I.10)  
**V<sub>c</sub>** : Le volume critique en Cm<sup>3</sup>/mol.  
**X** : La fraction du liquide aux équations (I.5) et (I.6)  
**X<sub>i</sub>** : La fraction du composé (i) à la phase liquide. Equation (I.2)  
**Y** : La fraction du vapeur aux équations (I.5) et (I.7)  
**y<sub>i</sub>** : La fraction du composé (i) à la phase vapeur. Equation (I.2)  
**Z<sub>i</sub>** : La fraction du composé (i) à la charge. Equation (I.2).  
**L<sub>j</sub>** : les groupes interaction.  
**M<sub>j</sub>** : Molécule.  
**P<sub>c</sub>** : Pression critique.  
**T** : Température.  
**X** : variables explicatives quantitatives (XLSTAT).  
**Y** : variables explicatives quantitatives (XLSTAT).  
**N<sup>a</sup>** : nombre d'atome dans la molécule.

### Symboles Grecques :

- Σ** : Symbole de sommation.  
**σ<sub>i</sub> et σ<sub>j</sub>** : Degré de distance entre les sommets. à l'équation (II.1)et(II.2)

### Abréviations :

- AAE** : Average Absolute Error.  $AAE = \frac{1}{N} \sum |y_{est} - y_{exp}|$
- AAPE** : Average Absolute Percent Error.  $AAPE = \frac{1}{N} \sum \frac{|y_{est} - y_{exp}|}{y_{exp}} \times 100\%$
- CAPE** : Computer Aided Process Engineering.
- SD** : Standard Deviation.  $SD = \sqrt{\sum (y_{est} - y_{exp})^2 / N}$

# Sommaire

		<b>Page</b>
<b>Remerciements</b>		I
<b>Liste des tableaux</b>		II
<b>Liste des Figures</b>		III
<b>Liste des équations</b>		IV
<b>Nomenclateurs</b>		V
<b>Sommaire</b>		VII
<b>Introduction</b>		1
<b>Chapitre I</b>	<b>Terminologies et position du problème</b>	<b>3</b>
<b>I.1</b>	Introduction	3
<b>I.2</b>	Terminologies	3
<b>I.2.1</b>	Propriétés physiques et thermodynamiques	3
<b>I.2.2</b>	Classification des propriétés [5]	4
<b>I.2.3</b>	Evaluation des propriétés [4]	5
<b>I.2.4</b>	méthodes d'estimations	6
<b>I.2.5</b>	Choix de la méthode d'estimation	8
<b>I.3</b>	Méthode de contribution de groupe (définition et principe)	10
<b>I.3.1</b>	Classification des méthodes de contributions des groupes	10
<b>I.3.2</b>	Méthode de Marrero-Marejon et Pardillo-Fontdevila (MP) (1996). [9]	12
<b>I.3.3</b>	Exemple d'application	12
<b>I.4</b>	Logiciel XLSTAT	13
<b>I.5</b>	Problématique	14
<b>I.6</b>	Position de problème	14
<b>I.7</b>	Modèle mathématique	15
<b>I.8</b>	Rôles de propriétés dans les CAPE	15
<b>I.9</b>	Conclusion	17



<b>Description de nouvelle méthode</b>		
<b>II.1</b>	Introduction	18
<b>II.2</b>	Développement de la nouvelle méthode	18
<b>II.3</b>	Conclusion	27
<b>Chapitre III</b>		<b>Résultats et discussion</b>
<b>III.1</b>	Introduction	28
<b>III.2</b>	Résultats de régression	28
<b>III.3</b>	Sommaire statistique et teste de modélisation.	30
<b>III.4</b>	Comparaisons avec les autres méthodes	32
<b>III.5</b>	Exemples applications	34
<b>III.6</b>	Graphes	37
<b>III.6.1</b>	Graphes Tb	37
<b>III.6.2</b>	Graphes Tf	38
<b>III.6.3</b>	Graphes Tc	39
<b>III.6.4</b>	Graphes Vc	40
<b>III.6.5</b>	Graphes Pc	41
<b>III.7</b>	conclusion	43
<b>Conclusion Générale</b>		44
<b>Bibliographies</b>		46

# Introduction générale

Le domaine de recherche dans les procédés chimiques, biochimiques et environnementaux, est l'un des intervalles les plus vastes dans les développements scientifiques et industriels.

La conception de ces procédés demande une bonne analyse de fonctionnement des opérations unitaires qui sont représentés par des modèles mathématiques, on prend comme exemple les équations des bilan, quelque soit leur type, massique ou thermique, et les l'équations d'équilibre ...etc. Ces modèles prend comme variables intermédiaires, les propriétés physiques et thermodynamiques des composés purs et des mélanges. Donc il est nécessaire l'utilisation des valeurs exactes de ces propriétés pour répondre aux modèles.

D'autre coté, Il n'est pas possible toujours de trouver des valeurs expérimentales qui couvrent un domaine large de conditions opératoires des procédés et il n'est pas possible toujours de les mesurer en cas de besoins. Pour cette raison plusieurs méthodes d'estimation ont été proposées, parmi lesquelles on peut citer les méthodes basées sur le concept de contributions des groupes.

Plusieurs méthodes d'estimation sont développés, comme les méthodes de Lyderson (1955)[1], Joback et Reid (1987) [2], Constantinou et Ganie (1995) [3] ....etc. A chaque méthode on trouve des avantages et des inconvénients, par exemple ces méthodes ne distinguent pas entre les différents isomères.

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode d'estimation de quelques propriétés physiques des corps organiques purs à savoir les points critiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) et les points d'ébullition ( $T_b$ ) et de Fusion ( $T_f$ ).

## Introduction

---

Le principe de base de cette méthode est la fragmentation de la structure moléculaire en plusieurs interactions binaires (interaction de deux groupe simple et voisin). Ou plutôt ajouter un facteur de faire la distinction entre les isomères des composés organique .

On a divisé ce travail en trois chapitres peuvent être résumés comme suit :

Un premier chapitre, intitulé « Terminologies et position de problème ». Dans ce dernier, on a parlé sur les différentes terminologies qui sont utilisées dans ce travail et on a posé aussi le problème et expliquer l'objectif.

Aussi ,on a essayer d'expliquer en briefe le principe générale de contribution des groupes, d'analyser quelques méthodes de contribution des groupes, et de donner aussi quelques exemples d'application par ces méthodes.

Dans le deuxième chapitre, intitulé « Description de la nouvelle méthode » est consacré à la description détaillé au principe de la nouvelle méthode, avec la description des étapes de régression.

Le troisième chapitre; intitulé « Résultats et discussions », on a présenté les résultats obtenus et on fait une analyse de ces résultats avec une comparaison avec d'autres méthodes de contribution.

Enfin, on a terminé par une conclusion générale sur la méthode développée et par quelques recommandations pour les travaux de la future.

# Chapitre I

## Terminologie et position de problème

### I.1- Introduction :

Les mesures expérimentales des propriétés physiques et thermodynamiques des composés organiques, présente un grand obstacle pour les chercheurs lors de la conception et de la simulation des procédés chimiques et pétrochimiques. Donc et afin de limiter ce problème, plusieurs techniques ont été proposées, parmi elles on cite celle appelée les méthodes des contributions des groupes.

Il est important, pour la science et l'industrie, de disposer de données fiables sur les propriétés physiques et thermodynamiques des substances. Mais la mesure de ces propriétés n'est pas facile, pour cela plusieurs chercheurs ont développé des méthodes d'estimation de ces propriétés. Ces méthodes de calcul font appel à des équations analytiques et à des contributions de groupements moléculaires.

Dans ce chapitre on va présenter des définitions générales pour toutes les terminologies qui sont utilisées dans les chapitres suivants.

### I.2. Terminologie

#### I.2.1- Propriétés physiques et thermodynamiques :

Les propriétés d'une substance sont ses caractéristiques qui sont utilisées pour l'identifier ou le décrire. Quand nous disons que l'eau est mouillée, ou cet argent est "brillant", nous décrivons des matières à leurs propriétés. Les propriétés peuvent être divisées selon leurs catégories de propriétés physiques et de propriétés chimiques. Il y a deux types de base des propriétés que nous pouvons associer avec la matière, ces propriétés sont appelées des propriétés physiques et thermodynamiques.

### **I.2.1.1-Propriétés chimiques :**

Propriétés qui changent la nature chimique de la matière. Ces sont seulement observables pendant une réaction chimique. Par exemple, vous ne pouvez pas savoir si le soufre est combustible à moins que vous ayez essayé de le brûler.

Un autre chemin de genres de séparation de propriétés est pensé au sujet de si ou pas la dimension d'un échantillon affecterait une propriété particulière. [4]

Les propriétés chimiques sont des propriétés d'un élément ou d'un composant dans les réactions chimiques. Par exemple, le fait que le sodium réagit avec l'eau est une propriété chimique

### **I.2.1.2- Propriété physique :**

Propriétés qui ne changent pas la nature chimique de la matière. La propriété physique d'une substance pure est n'importe quoi qui peut être observée sans changer l'identité de la substance. Les observations consistent habituellement en quelques types de mesures numériques, bien que quelquefois il y ait une plus qualitative (non numérique) description de la propriété. Il y a beaucoup de propriétés physiques et chaque manuel scolaire aura une liste différente d'exemples. Quelques exemples des propriétés physiques : colores, point de fusion, point d'ébullition.

### **I.2.2.Classification des propriétés [5]:**

On peut classer les propriétés physiques et thermodynamiques en deux catégories :

#### **❖ Propriétés implicites :**

Ce sont les propriétés qui peuvent être calculées seulement par voie expérimentale.

#### **❖ Propriétés explicites :**

Ce sont les propriétés peuvent être calculés par les modèles mathématiques et on peut aussi les estimé par voix expérimentale, on trouve deux types de ces propriétés :

### **I.2.2.1-Propriétés primaires :**

Sont les propriétés peuvent être calculée directement de la structure moléculaire, dans notre travail les points critiques (la température, la pression, le volume) la température normal de fusion, la température normal d'ébullition sont des propriétés primaires.

**Points critiques :** (Liquide- gaz) :

Définissent la limite supérieure du comportement de deux phases fluides. Ils sont d'un grand intérêt dans de nombreuses applications industrielles, ils sont définies par trois constantes : une température, une pression et un volume caractéristiques.

**Température critique :**

Est la limite supérieure de la température de liquéfaction.

**Pression critique :**

Est la limite supérieure de la pression de vapeur saturante.

**Volume critique :**

Est la limite commune aux volumes massiques du liquide saturé et de la vapeur saturante.

**Température d'ébullition :**

La température la plus élevée que peut atteindre un corps avant de s'évaporer, sous forme gazeuse, librement, se nomme le point d'ébullition. Cette température se calcule à la pression atmosphérique de 1 atmosphère (101.3 kPa).

Il est possible de définir de façon équivalente le point d'ébullition comme étant la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est de 1 atmosphère.

**Température de fusion :**

Le point de fusion d'un corps (un métal en particulier) représente la température à laquelle coexistent son état solide et son état liquide. Le point de fusion est une constante d'une substance périodique des éléments. Elle est habituellement calculée sous pression atmosphérique normale (1 atmosphère). Il est donc possible, en connaissant son point de fusion, de déterminer la nature d'une substance.

**I.2.2.2-Propriétés secondaire :**

Sont les propriétés calculées à partir d'autres propriétés, comme la pression de vapeur. Le propriété qui dépendant de la température (Viscosité, la Conductivité thermique ...), et Le propriété qui ne dépendant pas de la température (la facteur polaire, la volume molaire d'ébullition)

**I.2.3-Evaluation des propriétés : [4]**

Après avoir formé le composé, maintenant arrive la détermination des propriétés objectives. Pour la détermination des propriétés cibles, ici ont a adapté deux catégories. Catégorie1 où on utilise directement la contribution des groupes pour déterminer les

propriétés objectives, pour la catégorie 2 on utilise les propriétés déjà déterminées par la catégorie 1 pour qu'on puisse déterminer d'autres propriétés.

#### a- Catégorie 1 :

Quelques propriétés objectives sont calculées directement par les méthodes de contribution des groupes, on doit noter ici que ces méthodes sont utilisées uniquement pour la prédiction /calcul des propriétés des composés purs.

#### b- Catégorie 2 :

Pour la catégorie 2, dans le cas où la détermination d'une propriété cible par la méthode de contribution des groupes n'est pas possible, on utilisera les méthodes indirectes de contribution des groupes, comme l'on appelle méthodes de catégorie 2, pour déterminer une propriété. Ces méthodes consistent à l'utilisation des propriétés déjà déterminées par les méthodes directes (contribution des groupes) telle que  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $T_b$ ,  $V_c$ , où ces propriétés seront utilisées comme des variables dans des corrélations, avec laquelle on déterminera d'autres propriétés objectives d'un composé cible.

#### c- Mélanges :

Pour les mélanges des composés purs, l'utilisation de la méthode de contribution des groupes n'est pas applicable. Cette méthode a été donnée seulement pour les composés purs liquides ou gaz. Alors pour la détermination des propriétés des mélanges on utilisera souvent la relation suivante :

$$P_i = \sum_j X_j \cdot P_j \quad (I.1)$$

Cette relation est la plus utilisée. C'est une relation linéaire où  $P_i$  représente une propriété cible quelconque du mélange  $i$ ,  $X_j$  la fraction molaire du composé pur  $j$  dans le mélange  $i$ , et  $P_j$  une propriété quelconque du composé pur  $j$  dans le mélange  $i$ . Cette relation est utilisée surtout pour les mélanges idéaux, aussi elle doit être utilisée avec précaution particulière, car elle n'est pas applicable pour la détermination de toutes les propriétés des mélanges.

#### I.2.4-Méthodes d'estimations :

Pour pallier cette déficience au niveau expérimental. L'ingénieur de procédé a recours aux méthodes d'estimation telles que celles décrites dans l'ouvrage de référence de Reid et Coll. [6], pour les propriétés des corps purs et la méthode de l'UNIFAC (Fredenslund et Coll.) [7] pour la prédiction des équilibres entre phases. Ces méthodes sont

basées sur le concept de contribution des groupes fonctionnels constitutifs de la molécule. Bien que fort utiles, elles restent limitées tout par leur domaine d'application, que par leurs hypothèses qui conduisent. Par ailleurs, il est bien difficile de connaître à priori la précision des résultats. Bien que constamment améliorées (par exemple, Constantinou et Coll.)[3], ces méthodes apparaissent uniquement comme une solution à court terme et envisager que les données expérimentales seront un jour disponibles pour toutes les espèces chimiques présentes dans la nature ou imaginées par l'homme relève de l'utopique.

#### **I.2.4.1. Classification :**

On trouve deux classes de méthodes d'estimations sont :

##### **a- Méthodes de références :**

Ce sont les méthodes qui peuvent vérifier une théorie au valider des autres méthodes approximatives ou simples.

##### **b- Méthodes approximatives :**

Ce sont de méthodes obtenues par la régression de données expérimentales, elles peuvent être classées en deux types des méthodes :

##### **Méthodes empiriques :**

Ce sont des méthodes obtenues à partir de la corrélation des données expérimentales. Le domaine d'application de ces méthodes couvre les propriétés primaires et secondaires. Il est à noter aussi que ces méthodes sont applicables à la conception des procédés biochimiques et environnementaux.

##### **Méthodes semi -empiriques :**

Ce type de méthodes comprend :

- Les méthodes basées sur la théorie des états correspondants.
- Les méthodes basées sur la topologie et la géométrie.
- Les méthodes basées sur l'addition de contributions des atomes/liaisons /groupes des molécules.

Les méthodes basées sur l'addition sont les plus utilisées dans les processus de conception de produits et de procédés, les méthodes basées sur la topologie et la géométrie ont le domaine d'application le plus vaste, alors que les méthodes basées sur le principe des états correspondants sont les plus précises mais limitées dans les applications.



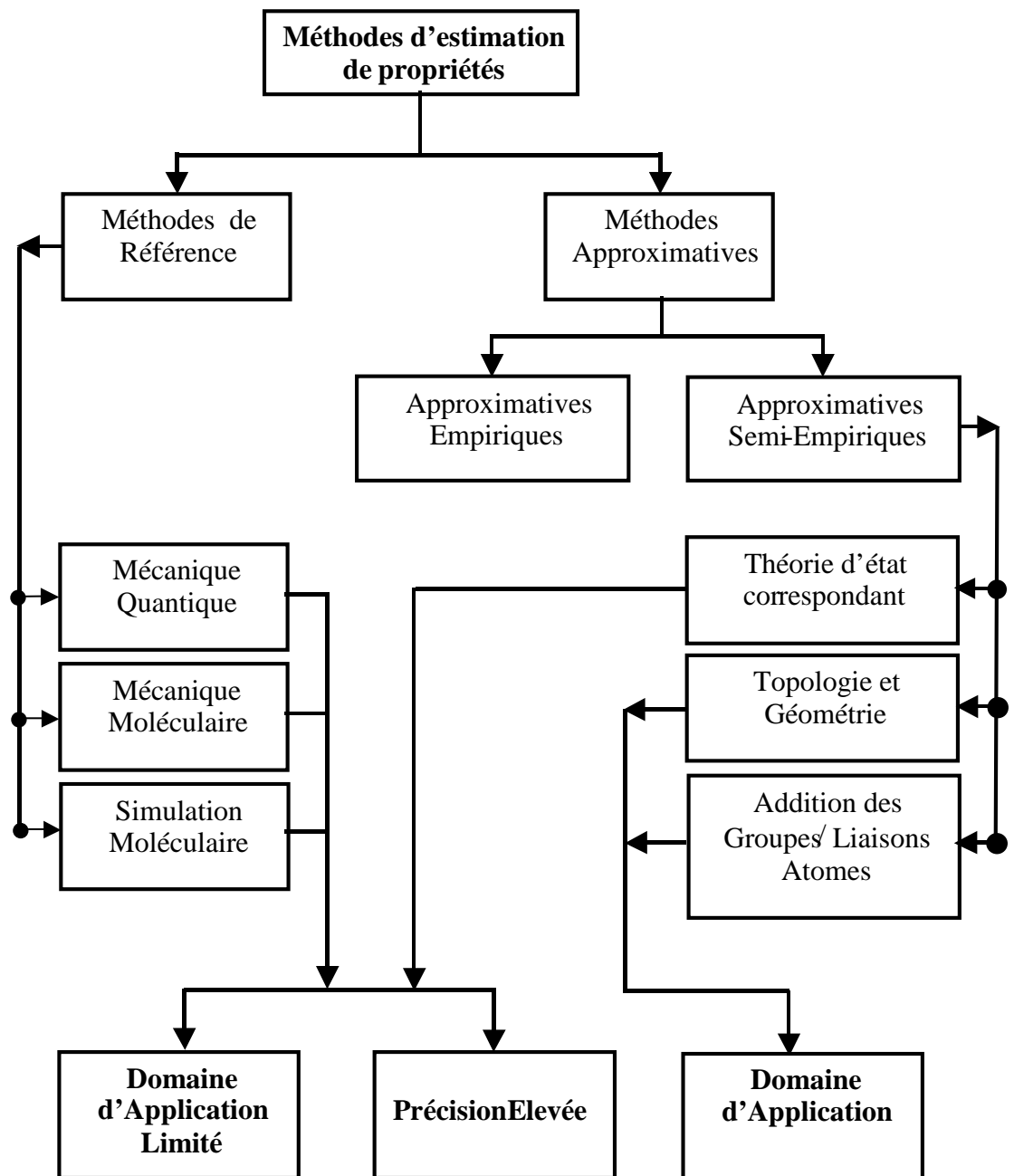
### I.2.5-Choix de la méthode d'estimation :

Le choix de la méthode d'estimation de propriétés repose sur plusieurs facteurs essentiels, parmi lesquels on cite la sensualité.

On donne comme exemple de la sensualité des concepts aux valeurs des propriétés, la séparation réactive de méta et para xylène. Le mélange dans la réaction est constitué des composés suivants : le di-tertio butyle benzène, le méta -xylène, le tertio butyle méta -xylène, le tertio butyle benzène, le benzène et le para xylène. Pour calculer l'équilibre chimique et phasique simultanément il est nécessaire de calculer les propriétés critiques, l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie standard de formation dans des conditions spécifiques de température et de pression.

Les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard de formation et de l'énergie libre de Gibbs concernant le di-tertio butyle benzène, le tertio butyle méta - xylène et le tertio butyle benzène ne sont pas disponibles dans les banques de données. Par l'utilisation des méthodes d'estimations comme la méthode de Joback et Reid [2] et la méthode de Constantinou et Gani [3], la valeur de l'enthalpie de formation à 298 K pour le di-tertio butyle benzène, a été trouvée égale à -29.84 KJ/mol K (valeur estimée par la méthode de Joback et Reid [2]) et -27.82 KJ/mol K (valeur estimée par la méthode de Constantinou et Gani [3]).

La variation de la valeur de cette propriété par une toux de 5% modifie la constante d'équilibre par un taux supérieur de 20% et la même chose pour les autres composés. Cette déférence entre ces valeurs recommande une grande attention au choix de la méthode d'estimation [8].



**Figure (I.1) :** Schéma représente la classification des méthodes d'estimation des groupes

### I.3 Méthode de contribution de groupe (définition et principe) :

Les méthodes des contributions des groupes (groupe équivalents) sont des opérations algébriques qui additionne les contributions des parties de la molécule. Ces méthode permettent l'évaluation des propriétés physiques et thermodynamique de corps purs et de mélanges.

Ils sont basés sur la fragmentation de la structure moléculaire et les attaches entre atomes qui déterminent la magnitude et le type prédominant des forces de l'intermoléculaire. Il prend comme principe, la somme calculé ( $\Sigma$ ) des contributions des groupes (groupes atomiques) qui constituent la molécule organique.

#### I .3.1 Classification des méthodes contributions des groupes:

Les méthodes des contributions des groupes peuvent être classés comme suit : méthodes basées sur les contributions des groupes simples et des méthodes basées sur les contributions des interactions des groupes.

##### ☞ Méthode basée sur le principe de contributions des groupes :

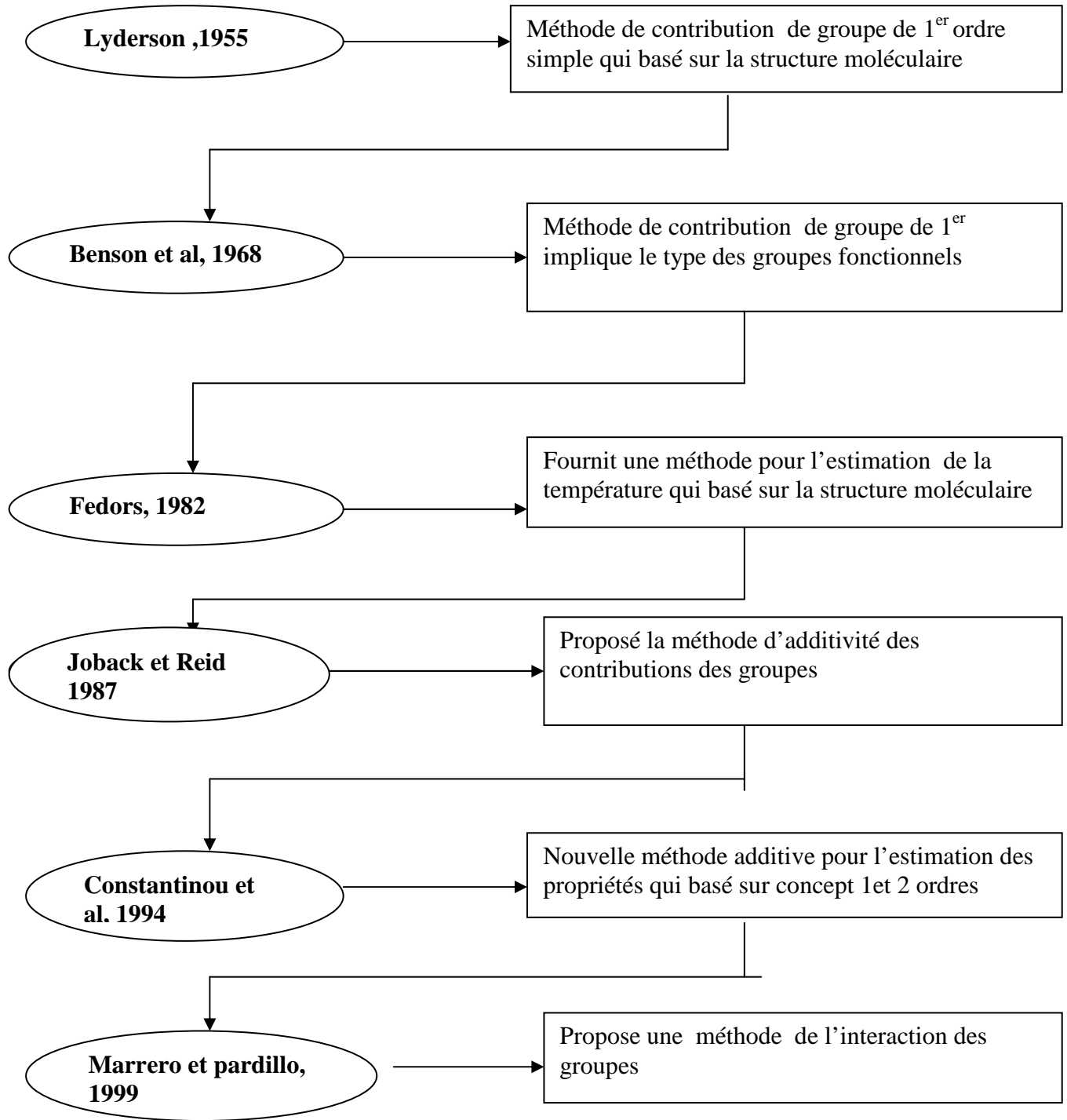
Cette classification est basée sur la décomposition de la structure moléculaire des composées, en plusieurs groupes fonctionnelles simple. Sont définit comme étant de méthodes qui basées sur l'addition de groupes principaux qui constituent le molécules tout les méthode additionnelles utilisent de corrélations correspondant à :

$$f(P) = \sum_i N_i \cdot C_i \quad (\text{I.2}) \quad [5]$$

##### ☞ Méthodes basées sur contribution des interactions de groupe :

C'est la somme des contributions des interactions formées de deux ou plusieurs groupes simples et voisines. Elles sont basées sur la relation suivant :

$$f(P) = \sum_j M_j \cdot L_j \quad (\text{I.3}) \quad [5]$$



**Figure (I.2) :** Représentation d'historique des méthodes d'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques.

### I.3.2 Méthode de Marrero-Marejon et Pardillo-Fontdevila (MP) 1996). [9].

Est une méthode plus simple et bien précisée basée sur les interactions binaires entre les groupes simple. Au contraire aux autres méthodes, par cette méthode on peut distinguer entre les isomères de plusieurs composés.

Pour générer des groupes des interactions consistants, les groupes utilisés sont les même que ceux utilisées par Joback et Reid [2] (adoptent 39 groupe simples), les propriétés des composées sont elles mêmes calculées par les fonctions utilisées par Joback et Reid. [2]

Les équations d'estimation de chaque propriété, sont données dans le tableau suivant :

**Tableau (I.1) :** Equations caractéristiques de modèles des propriétés étudiées par Marrero et Pardillo

Propriétés	Symbole	Unité	Equation	
Point d'ébullition	Tb	K	$Tb = M^a \sum N_{itbi} + b$	(I.4)
Point d'ébullition	Tb	K	$Tb = a + \sum N_{itbi}$	(I.5)
Température critique	Tc	K	$Tc = Tb / [a + b \sum N_{itci} \cdot (\sum N_{itci})^2]^{-1}$	(I.6)
Pression critique	Pc	Bar	$Pc = [a + b n_A - \sum N_{ipci}]^{-2}$	(I.7)
Volume critique	Vc	cm <sup>3</sup> /mol	$Vc = a + \sum N_{ivci}$	(I.8)

### I.3.3 Exemple d'application:

Estimation de Tc, Pc et Vc de 2-ethylphenole.

Le tableau (I.2) résume les Valeurs de contributions de groupes de premier ordre de MP:

**Tableau (I.2) :** Valeurs de contributions de groupes de premier ordre de MP, constitue le 2-ethylphénol pour quelques propriétés physiques.

Groupes	N	I (Tc)	I (Pc)	I (Vc)
(CH <sub>3</sub> )& (CH <sub>2</sub> )	1	.0,0227	0,0430	88,6
(CH <sub>2</sub> )& (=C<)(r)	1	0,1012	0,0626	52,1
(CH=)(r)&(CH=)(r)	1	.0,2246	0,1542	36,5
(CH=)(r)&( >C=)(r)	2	0,7172	0,2980	68,8
(=CH.)(r).(CH=)(r)	2	0,4178	0,3644	78,6
(.OH) & (>C=)(r)	1	0,2318	0,0809	20,6
(=CH.)(r)&( >C=)(r)	1	0,0931	0,0388	8,5
ΣN (f)		0,1206	0,1375	353,7

$$T_c = 477,67 / [0,5851 + 0,1120 - 0,01465] = 699,8 \text{ K}$$

$$P_c = [0,12385 - 0,1121 + 0,1375]^2 = 42,2 \text{ bar}$$

$$V_c = 25,1 + 353,7 = 378,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ [9].}$$

#### I.4 Logicielle XLSTAT :

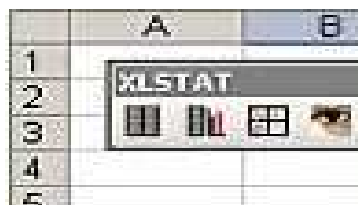
XLSTAT est un outil d'analyse de données et de statistiques pour Microsoft Excel. Il offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité des besoins en analyse de données et modélisation.

Toutes les fonctions XLSTAT sont accessibles à partir d'une icône qui est ajoutée à la barre de menus de l'Excel. L'utilisation d'Excel comme interface rend ce logiciel simple à utiliser et efficace. La qualité des calculs est quant à elle identique à celle des logiciels scientifiques les plus renommés, et XLSTAT couvre l'essentiel des besoins du statisticien qu'il soit expert ou débutant.

Des modules optionnels répondent à des besoins plus spécifiques (contrôle statistique des procédés, analyse des effets de doses en chimie et pharmacologie). Il fonctionne avec toutes les versions d'Excel, depuis la version 97 jusqu'à la version 2007 sous les

environnements Windows et Mac. XLSTAT est l'outil d'analyse de données et de statistiques pour Microsoft Excel le plus complet et le plus utilisé.

Parce que c'est un logiciel sûr, rapide, facile à installer et à utiliser et disponible à un prix défiant toute concurrence, plus de 20000 ingénieurs, statisticiens, professeurs, étudiants, chercheurs ou consultants utilisent XLSTAT dans plus de 90 pays [10].



**Figure (I.3) :** Schéma représente logiciel XLSTA

### **I.5 Problématique :**

En industries chimiques et pétrochimiques, la connaissance de propriétés physiques et thermodynamiques des composés organique, est considéré comme étant la base de conception et de simulation. Pour cela plusieurs méthodes ont été proposées. Parmi elles on cite celles basant sur le principe de contribution et interaction de groupes simples constituant la molécule. Comme exemple, la méthode de Joback et Reid [2], Constantinou et Gani[3] et la méthode de Marrero et Pardillo [9]. Dans la dernière méthode, le principe de base est l'interaction binaire entre les groupes simples, mais elle ne peut pas quelque fois distinguer entre les différents isomères des composés qui ont la même structure globale. Donc et afin de couvrir cette limitation, on a proposé une nouvelle technique basé sur les interactions binaire , les interactions entre deux groupes simples voisines et Calculer l'empreinte de chaque composé chimique diffère de l'empreinte d'autres composés chimiques.

### **I.6 Position de problème :**

L'intérêt de développer une méthode d'estimation est l'obtenir des valeurs calculées plus réductives des propriétés physiques et thermodynamiques des composés, ces derniers sont utilisés comme variables pour résoudre les modèles mathématiques qui représentent les procédés chimiques, pour cela on nécessite la définition de la modèle mathématiques.

## I.7 Modèle mathématique :

Un modèle qui représente un produit ou un procédé est défini comme étant un point de départ logique pour la conception et la simulation. Ce modèle est constitué typiquement de trois types d'équations.

- ❖ Les équations du bilan.
- ❖ Les équations constitutives.
- ❖ Les équations de contraintes.

Il est à noter ici que la collection des modèles de propriétés sélectionnés représente la collection des équations constitutives. Alors que les conditions d'équilibres sont imposées par les équations de contraintes. Donc, la sélection d'un modèle de propriété appropriée affecte les résultats de conception et de simulation.

D'un point de vue utilisateur de simulation, un modèle de propriété est dit satisfaisant s'il couvre les besoins particuliers des produits et des procédés en cas de nécessité. Donc, théoriquement le développeur d'un simulateur devra avoir un nombre infini de modèles des propriétés pour satisfaire les besoins d'un large nombre d'utilisateurs attendant la simulation et n'est pas de fournir par une collection des modèles de propriétés qui ont un comportement général avec un domaine d'application assez large.

Il est à noter aussi que l'utilisation d'un modèle sélectionné de la propriété demande la disponibilité des paramètres du modèle convenable.

## I.8 Rôle de propriétés dans le CAPE :

Dans cette section nous essayons de représenter les rôles essentiels des propriétés. Ces rôles peuvent être résumés par les points suivants [11] :

### Rôle de service :

Dans les problèmes de simulation des procédés (stationnaires ou dynamiques), les propriétés sont en rôle de service, cela signifie que les modèles de ces dernières donnent les valeurs en cas de demande en respectant les conditions spécifiques du procédé[11].

Donc le rôle de service peut être joué car les valeurs des variables constitutives, présentes dans les équations d'équilibres et dans les équations de contraintes sont en besoin pour être connues durant la solution de ces équations. Comme exemple on considère le modèle qui représente les processus d'équilibre dans les deux phases liquide et vapeur (Liq-Vap)[11].



$$\mathbf{0} = \mathbf{f}_{1i}(\mathbf{X}_i, \mathbf{Y}_i, \mathbf{Z}_i, \mathbf{F}, \mathbf{L}, \mathbf{V}) \quad i=1, \text{NC} \quad (\text{I.9})$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}_2(\mathbf{F}, \mathbf{L}, \mathbf{V}, \mathbf{h}_f, \mathbf{h}, \mathbf{H}) \quad (\text{I.10})$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{K}) \quad (\text{I.11})$$

$$\mathbf{K}_i = \mathbf{g}_{2i}(\mathbf{y}, \mathbf{x}, \mathbf{T}, \mathbf{P}); \quad i=1, \text{NC} \quad (\text{I.12})$$

$$\mathbf{h} = \mathbf{g}_3(\mathbf{x}, \mathbf{T}, \mathbf{P}) \quad (\text{I.13})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{g}_4(\mathbf{y}, \mathbf{T}, \mathbf{P}) \quad (\text{I.14})$$

Comme le représentent les équations du modèle ci-dessus, les équations (I.9) et (I.10) représentent les équations du bilan massique et énergétique du système. Les équations de (I.11) jusqu'à (I.14) ont été utilisées pour fournir les valeurs de propriétés (la constante d'équilibre et les enthalpies du liquide et de vapeur respectivement) nécessaires à la résolution des équations (I.9) et (I.10).

### Rôle du conseil :

Le rôle de conseil sert à éliminer les solutions non efficaces dans l'espace de recherche, de réduire la complexité des modèles mathématiques d'un procédé et de fournir le comportement le plus convenable d'un procédé par prédiction. Pour illustrer ce rôle, on considère la séparation d'un mélange binaire. L'analyse de propriétés du mélange binaire révèle si le mélange est un azéotrope ou non et donc difficile à séparer ou non. Si la réponse est non la distillation simple est la méthode de séparation la plus recommandée. Si oui il faut chercher d'autres techniques de séparation comme la séparation basée sur les solvants (extraction). Ici le rôle de conseil est considéré comme étant une pré solution pour éliminer la distillation simple si elle était non efficace.

Dans la méthode de séparation par extraction les critères de sélection du solvant sont basés sur les facteurs de séparation comme par exemple la volatilité relative du pair azéotropique dans le solvant. D'autres facteurs peuvent être utilisés dans la sélection des solvants comme les impacts environnementaux et le coût du solvant. Etant donné les propriétés cibles du solvant optimal (sans connaissance de la structure chimique), nous pouvons choisir le solvant d'extraction convenable et réduire l'espace de recherche [11].

**I.9-Conclusion :**

Dans ce chapitre on a essayé de projeter la lumière d'un côté sur les propriétés physiques et thermodynamiques de point de vue leur classification et la présentation du concept des méthodes d'estimation utilisées pour estimer ces propriétés principalement celles basées sur le concept de contribution de groupes ainsi que la définition et la description du logiciel XLSTAT. D'autre côté, on a essayé de poser le problème et d'illustrer l'objectif de ce travail.

## Chapitre II

# Description de la Nouvelle Méthode

### II.1-Introduction :

Dans ce chapitre on va discuter le développement de la nouvelle méthode proposée, et on va parler aussi sur la base des données, les groupes d'interactions utilisées, et l'explication des étapes de régression.

### II.2-Développement de la nouvelle méthode :

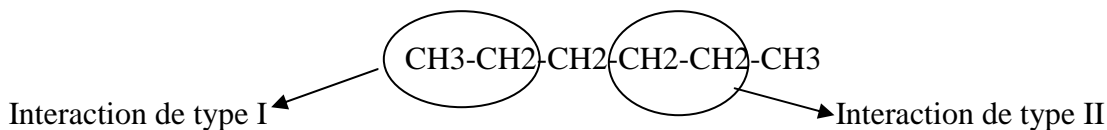
Dans ce travail, les propriétés des composés sont considérées pour être des modèles mathématiques en fonction des paramètres dépendants de la structure moléculaire. Ces propriétés peuvent être calculées par la sommation du nombre de fois de chaque interaction de groupe présent dans la molécule; et l'ajoute d'un indice appelé indice de Balaban (IB).

#### II.2.1 Principe de la méthode :

Le principe de base utilisé pour fragmenter la structure moléculaire des composés organiques, prend en considération les interactions entre deux groupes simples et voisins de la structure moléculaire, c'est-à-dire toutes les interactions binaires possibles entre les groupes simples constituant la molécule. De plus, et afin de distinguer cette méthode de la méthode proposée par Marrero et Pardillo [9], on a ajouté un terme ou bien un coefficient appelé Indice de Balaban « Balaban Index » mais avec une modification qu'on va l'expliquer ultérieurement. Ce coefficient joue le rôle d'un empreint digital pour chaque constituant. La collection de groupes utilisés pour former ces interactions, est la même que celle utilisé par Joback et Reid [2]. Cette collection contient 41 groupes simples. Le nombre d'interactions utilisé est égal à 49, ce nombre ne représente pas toutes les possibilités des interactions binaires, mais il couvre seulement la collection des composés choisis pour former la base de données. D'autre côté, pour illustrer la technique des interactions binaires, on prend l'exemple de la fragmentation de n- Hexane qui a la formule semi développée suivante :

### II.2.2 Exemple de fragmentation :

n-hexane :



**Figure (II.1):** Principe de fragmentation d'interaction binaires.

Donc le n-hexane contient deux interactions de type I et trois interactions de type II.

L'idée globale utilisée pour choisir cette technique est la même que celle utilisée pour développer la méthode proposée par Marrero et Pardillo [9], mais l'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est pas valable pour les isomères de quelque composées organiques.

### Exemple :

**Tableau (II.1) :** Exemple d'application par la méthode de Marrero et Pardillo.

Composés	Interaction binaire	Fréquence
3-méthyl-heptane CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> /-CH <sub>2</sub> -	2
	-CH <sub>3</sub> />CH-	1
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	2
	-CH <sub>2</sub> -/>CH-	2
4-méthyl-heptane CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> /-CH <sub>2</sub> -	2
	-CH <sub>3</sub> />CH-	1
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	2
	-CH <sub>2</sub> -/>CH-	2

D'après le tableau (II.1), on constate que les deux composés ont les mêmes types et nombres d'interactions c'est as dire les même propriétés afin de les distinguer nous proposons d'ajouter une autre valeur "indice IB".

### II.2.3- L'indice de Balaban IB [12] :

Parmi les premiers et les plus importants indices topologiques proposés, on trouve l'indice de connectivité à distance de Balaban(J) (également appelé indice de connectivité à distance ou connectivité moyenne à distance). Il est l'un des descripteurs moléculaires qu'on

peut l'évaluer sans prendre en considération la taille de molécule, ou le nombre de cycles. il est défini en termes de somme sur chaque i-ème rangée de la matrice de distance D, par exemple, le degré de distance entre les sommets ( $\sigma$ ), son expression peut être écrit sous la forme:

$$IB = J = \frac{B}{c+1} \sum_{ij} (\sigma_i \sigma_j)^{-1/2} \quad (\text{II.1})$$

❖ Exemple de calcul de l'indice de Balaban :

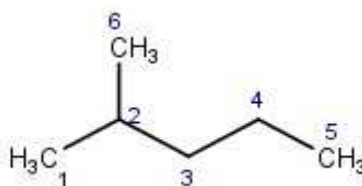


Figure (II.2) : 2-méthylpentane

Tableau (II.2) : Matrice de distance

Atome	1	2	3	4	5	6	$\sigma_i$
1	0	1	2	3	4	2	12
2	1	0	1	2	3	1	8
3	2	1	0	1	2	2	8
4	3	2	1	0	1	3	10
5	4	3	2	1	0	4	14
6	2	1	2	3	4	0	12

$$J = \frac{B}{c+1} [(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^{-1/2} + (\sigma_6 \cdot \sigma_2)^{-1/2} + (\sigma_2 \cdot \sigma_3)^{-1/2} + (\sigma_3 \cdot \sigma_4)^{-1/2} + (\sigma_4 \cdot \sigma_5)^{-1/2}] \quad (\text{II.2})$$

$$J = \frac{5}{0+1} [(12 \cdot 8)^{-1/2} + (12 \cdot 8)^{-1/2} + (8 \cdot 8)^{-1/2} + (8 \cdot 10)^{-1/2} + (10 \cdot 14)^{-1/2}] = 2.627$$

❖ Base de données :

La base de donnée utilisée pour réaliser ce travail contient 300 produits (alcanes, alcènes, alcynes, alcools, acides carboxyliques, aldéhydes, cétones) le nombre des propriétés traitées est égale à cinq propriétés : la température, la pression et le volume critique ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) et les températures de fusion et d'ébullition ( $T_b$ ,  $T_f$ ).

❖ **Modèles proposés :**

Les modèles utilisés pour développer ce travail sont listé dans le tableau (II.3) :

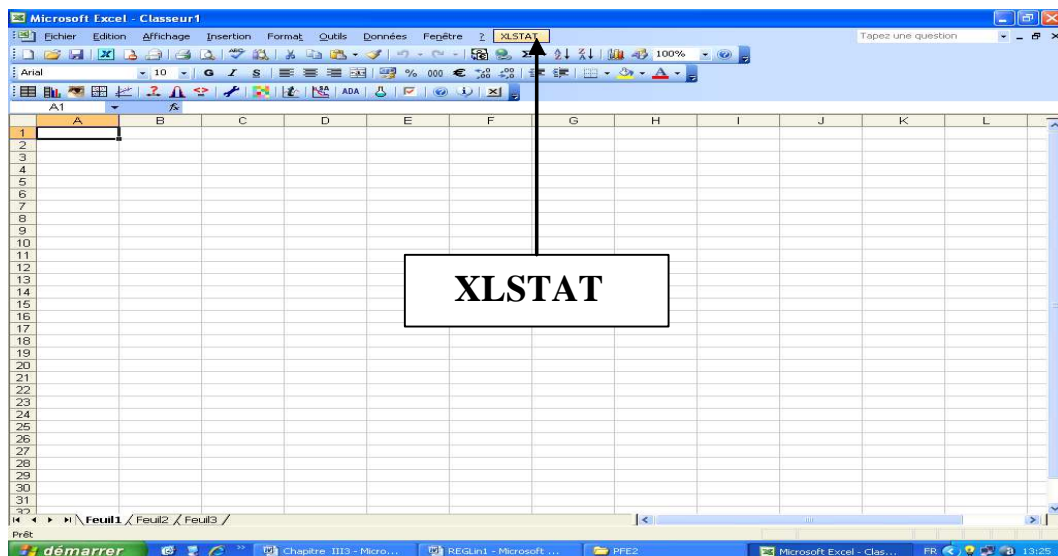
**Tableau (II.3) :** Modèles mathématique de la nouvelle méthode.

$T_b = a + b.(\sum N_i t_{bi} + IB_i)$	(II.3)
$T_f = a + b.(\sum N_i t_{fi} + IB_i)$	(II.4)
$T_c = Tb / [a + b.(\sum N_i t_{ci} + IB_i) + C.(\sum N_i t_{ci} + IB_i)^2]$	(II.5)
$P_c = 1 / [a + b.(\sum N_i p_{ci} + IB_i) + C.(\sum N_i p_{ci} + IB_i)^2]$	(II.6)
$V_c = a + b.(\sum N_i V_{ci} + IB_i)$	(II.7)

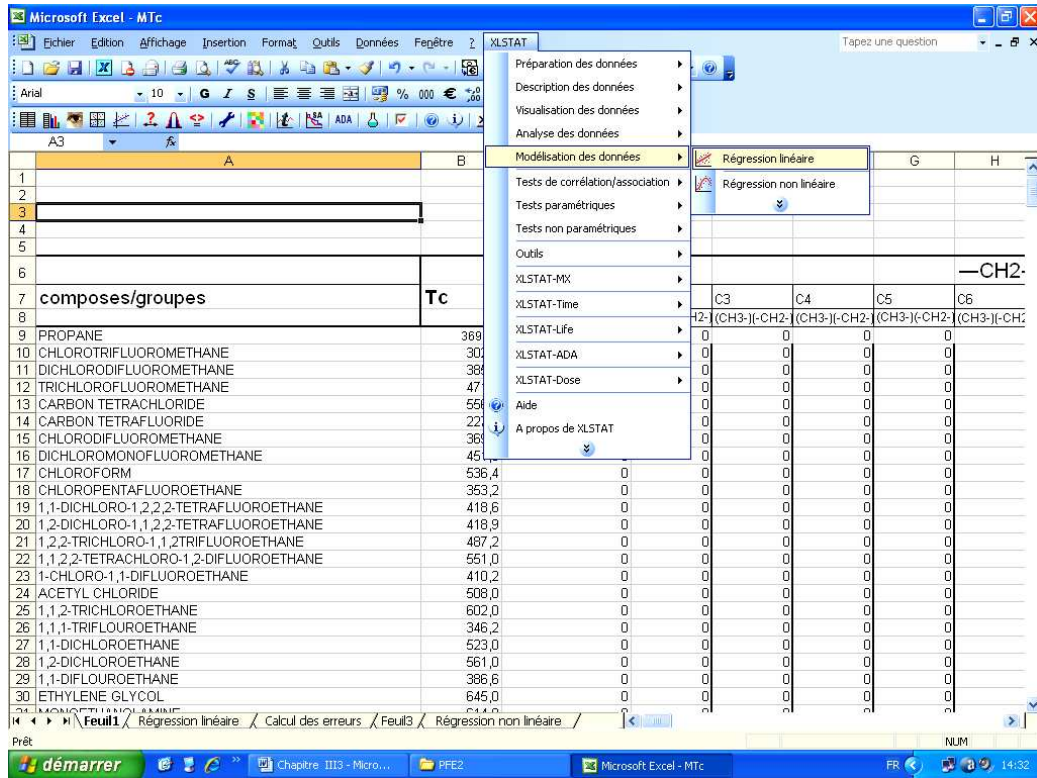
❖ **La régression :**

La régression est effectuée pour la détermination des interactions des groupes, avec le calcul des pourcentages moyens des erreurs. Pour appliquer cette régression on a utilisé le logiciel XLSTAT, l'utilisation de ce logiciel est facile, simple et rapide.

### II.2.4 Les étapes de régression :



Ouvrir une feuille d'Excel et lancer le logiciel XLSTAT par le clic sur l'icône de ce dernier, d'après la barre de menu choisir XLSTAT. Une liste va apparaître, cette dernière contient les différentes tâches du logiciel XLSTAT.



De la liste précédente, choisir « modélisation des données » ; puis « régression linéaires » si on veut faire une régression linéaire ou « régression non linéaire » si on veut faire une régression non linéaire.

### 1-si le modèle qu'on veut l'utiliser est un modèle linéaire :

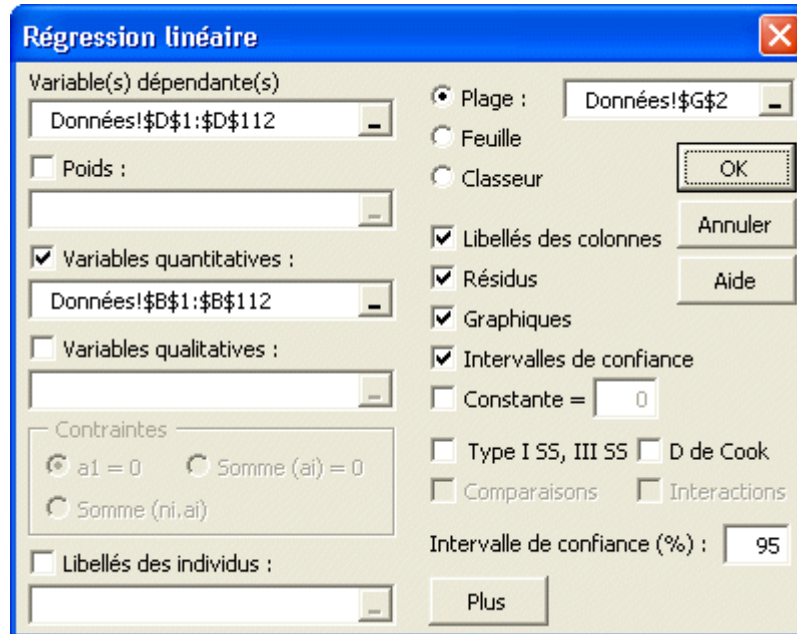
La régression linéaire est la méthode statistique la plus utilisée. On distingue habituellement la régression simple (une seule variable explicative) de la régression multiple (plusieurs variables explicatives) bien que le cadre conceptuel et la méthode des calculs soient identiques.

Le principe de la régression linéaire est de modéliser une variable dépendante quantitative  $Y$ , à travers d'une combinaison linéaire de  $(p)$  variables explicatives quantitatives,  $X_1, X_2, \dots, X_p$ . le modèle déterministe (ne prenant pas en compte d'aléatoire) s'écrit pour une observation  $i$ .

$$Y_i = A_0 + \sum_{j=1}^N N_j X_{ij} + \varepsilon_i \quad (\text{II.8})$$

Où  $Y_i$  est la valeur observée pour la variable dépendante pour l'observation  $i$ ,  $X_{ij}$  est la valeur prise par la variable  $j$  pour l'observation  $i$  et  $\varepsilon_i$  est l'erreur du modèle.

Dans ce travail on a utilisé la régression linéaire pour estimer les points d'ébullition et de fusion, le volume et la pression critique Cette régression est faite par le choix de l'ongle "régression linéaire". Une fois cette dernière est sélectionnée, une boite de dialogue va apparaitre.



**Tableau(II.4):** Coefficient d'ajustement (linéaire).

R (coefficient de corrélation)	0.767
R <sup>2</sup> (coefficient de détermination)	0.588
R <sup>2</sup> aj. (coefficient de détermination ajusté)	0.581
SCR	15688.836

De la boite précédente, sélectionner "variables(s) dépendante(s)" pour sélectionner les valeurs expérimentales des propriétés à modéliser (les Yi), puis choisir "variables quantitatives" pour sélectionner les variables indépendante (les Xij). Après cette étape, on passe aux autres onglets de cette boite pour sélectionner les autres paramètres, puis on click sur le bouton OK.

Une fois que vous avez cliqué sur le bouton "OK", les calculs commencent puis les résultats sont affichés.



**Tableaux résultants :**

Le premier tableau de résultats fournit les coefficients d'ajustement du modèle. Le  $R^2$  (coefficient de détermination) donne une idée du % de variabilité de la variable à modéliser, expliqué par les variables. Si ce coefficient est proche de 1, la régression au modèle linéaire est mieux.

Le deuxième tableau (II.5) fournit les détails sur le modèle, il est essentiel lorsque le modèle doit être utilisé pour faire des prévisions, simulations ou s'il doit être comparé à d'autre résultats.

**Tableau(II.5):** Analyse de la variance (linéaire).

Source	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F de Fisher	Pr > F
Modèle	2	22432.272	11216.136	77.210	< 0.0001
Résidus	108	15688.836	145.267		
Total	110	38121.108			

Le tableau (II.4) représente l'analyse des résidus. Une attention particulière doit être portée aux résidus centrés réduits qui étant données les hypothèses liées à la régression linéaire.

**Graphes résultants :**

le premier graphe est permet l'intervalle autour de l'estimation ponctuelle aussi appelé intervalle de prédiction. On voit ainsi clairement une tendance linéaire, mais avec une forte variabilité autour de la droite. Les valeurs suspectes sont en dehors du second intervalle de confiance. Le deuxième graphe indique que les résidus croissent en fonction du poids. (ces graphes est permet dans chapitre III à bas).

**2- si le modèle qu'on veut l'utilisé est un modèle non linéaire :**

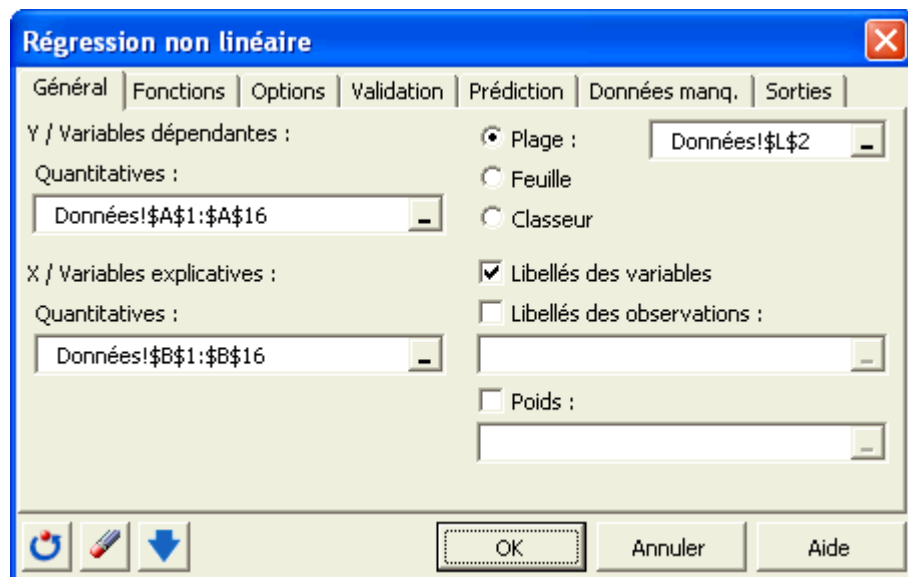
La régression non linéaire permet de modéliser des phénomènes complexes n'entrant pas dans le cadre du modèle linéaire. XLSTAT propose des fonctions préprogrammées parmi lesquelles l'utilisateur pourra éventuellement trouver le modèle décrivant le phénomène à modéliser.

Lorsque le modèle recherché n'est pas disponible, l'utilisateur a la possibilité de définir un nouveau modèle et de l'ajouter à sa librairie personnelle. Pour améliorer la vitesse et la fiabilité des calculs, il est recommandé d'ajouter les dérivées de la fonction par rapport à chacun des paramètres du modèle.

Dans ce travail, on a fait la régression non linéaire pour la température critique. Les étapes de cette régression sont comme suit :

- ❖ Une régression linéaire pour ces propriétés.
- ❖ Une régression non linéaire liant les valeurs expérimentales des propriétés en fonction de valeurs prédites des mêmes propriétés résultantes de la régression linéaire. Les étapes de la régression non linéaire sont les suivantes :

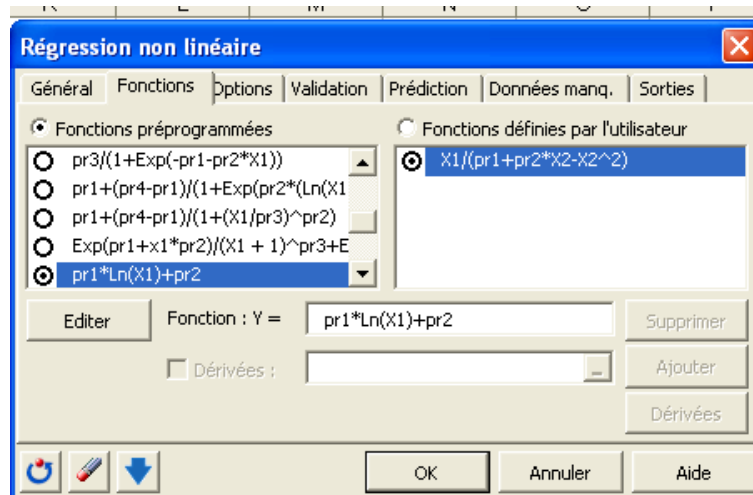
De la barre de menu, choisir XLSTAT puis choisir "modélisation non linéaire", une liste de dialogue vas apparaître.



Dans cette boîte suivez les mêmes étapes que celle de la régression linéaire pour sélectionner les données à modéliser. Une fois cette étape effectuée, passez à l'onglet "fonctions" pour sélectionner le modèle mathématique à utiliser. Par exemple pour la température critique, on a choisis le modèle suivant :

$$T_c = T_b / [a + b \cdot \sum (N_i \cdot t_{ci} + I B_i) + C \cdot (\sum N_i \cdot t_{ci} + I B_i)^2] \quad (II.5)$$

Après sélectionner le modèle continuer avec les autres paramètres puis cliquer sur le bouton OK



Une fois que vous avez cliqué sur le bouton "OK", les calculs commencent puis les résultats sont affichés. Le premier tableau de résultats fournit des statistiques simples sur les données sélectionnées. Le second tableau (ci-dessous) donne les coefficients d'ajustement du modèle parmi lesquels le  $R^2$  (coefficient de détermination) qui donne une idée du % de variabilité de la variable dépendante, expliqué par la variable explicative. La somme des carrés des résidus (SCE) est le critère utilisé par XLSTAT pour ajuster le modèle.

**Tableau (II.6):** Coefficient d'ajustement (non linéaire)

Observation	15.000
s	
DDL	11.000
$R^2$	0.992
SCE	8786.405
MCE	798.764
RMCE	28.262
Itérations	10.000

L'équation du modèle est fournie. La syntaxe est compatible avec Excel afin de rendre sa réutilisation aisée.

Equation du modèle :						
$T_c = T_{eb}(\exp)/(0,612363117596783+5,14165446731036E-04*\text{sum}+BI+-2,15125313008342E-07*\text{sum}+BI^2)$						

**Les graphes :**

Le premier graphe permet de visualiser les données et la courbe du module ajusté.

Les autres graphes permettent d'analyser les résidus et sont particulièrement utiles lorsque le nombre des données est important.

**II.3- Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons expliqué le principe de la nouvelle méthode, définit la base de données utilisée, ainsi que la modèle proposé, et on a expliqué les étapes de régression, à savoir régression linéaire ou non linéaire.

## Chapitre III

### Résultats et discussion

#### III.1-Introduction :

Dans les chapitres précédents, on a parlé des méthodes prédictives et leur importance dans le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques, on a détaillé la méthodologie de développement de la nouvelle méthode, et on a expliqué les étapes de régression.

Dans ce chapitre on va présenter quelques résultats de régression des données expérimentales aux modèles proposés, obtenus par le logiciel XLSTAT, ainsi que la comparaison entre les qualités de prédiction des modèles des propriétés entre eux, et la qualité de prédiction entre les modèles des propriétés de la récente méthode et les modèles des autres méthodes. Pour cela, on a utilisé deux formes de présentation des résultats, sont des résultats sous forme des tableaux et sous forme des figures.

#### III.2-Résultats de régression :

Le résultat du travail qu'on a fait, est une collection des modèles mathématiques représentant les cinq propriétés physiques étudiées. Ces modèles mathématiques sont basés sur les valeurs d'une collection, des interactions, constitués de 49 groupes de contributions pour chaque propriété. Les distributions des valeurs de ces paramètres sont listées au tableau (III.1)

**Tableau (III.1) :** Valeurs des contributions d'interactions binaires.

Les interactions	Tf	Pc	Vc	Tb	Tc
CH3 - and -CH2 -	-24,6441	-8,4072	49,5845	30,5796	34,4952
CH3 - and >CH- ®	-34,3438	-5,1397	50,1214	23,4091	25,0064
CH3 - and >CH-	-20,9274	-5,4861	48,4124	18,8930	20,2549
CH3 - and >C®	33,4453	-6,1984	56,3775	18,6197	10,9437
CH3 - and =CH-	-21,6168	-5,4713	53,5110	39,8837	29,3028
CH3 - and =C	-12,5269	-5,2743	51,9660	17,8248	18,6130
CH3 - and =C®	14,2300	-3,5861	69,0195	34,8999	59,3250
CH3 - and C-	-0,9881	-5,0023	50,7029	16,5652	15,3117
CH3 - and -CHO	29,9325	-3,5814	80,1688	45,8194	42,9870

-CH <sub>2</sub> - and -CH <sub>2</sub> -	9,0763	-1,4712	55,7072	17,5464	16,6236
-CH <sub>2</sub> - and >CH-	9,6300	0,5732	55,0708	15,1156	14,5358
-CH <sub>2</sub> - and >C <sup>®</sup>	-25,1681	-1,0809	40,2803	16,1534	32,1417
-CH <sub>2</sub> - and =CH-	-11,5378	-1,2330	61,5043	19,8421	21,3903
-CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup> and =CH- <sup>®</sup>	-41,8716	-4,3147	11,0652	13,5203	14,2872
-CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup> and C- <sup>®</sup>	-36,1538	0,1677	25,4135	12,3576	15,4851
-CH <sub>2</sub> - and C-	19,9978	1,5985	50,2951	23,8808	32,1594
-CH <sub>2</sub> - and -OH (a)	26,8419	-1,6190	7,3946	91,5729	97,4671
-CH <sub>2</sub> - and -COOH	70,1381	-6,4269	51,4128	140,3245	154,5546
-CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup> and -CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup>	7,3792	-1,8238	34,3682	19,9258	26,3430
-CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup> and >CH- <sup>®</sup>	6,0439	-1,5892	38,8859	16,8561	19,3739
-CH <sub>2</sub> - and >CH- <sup>®</sup>	-42,0830	-2,9615	40,3855	26,3315	31,1401
-CH <sub>2</sub> - <sup>®</sup> and =C <sup>®</sup>	-40,9622	4,2803	9,0218	-0,2584	-3,3920
-CH <sub>2</sub> - and =C	24,6976	1,4833	33,8061	13,6440	18,9263
=CH <sub>2</sub> and =CH <sub>2</sub> (d,b)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
=CH <sub>2</sub> and =CH-(d,b)	-21,9284	-6,5374	28,0177	25,2340	25,9394
=CH <sub>2</sub> and =C(d,b)	-43,2816	-5,9121	54,7055	18,5301	16,7373
=CH <sub>2</sub> and =C=(d,b)	-30,9667	-2,4669	17,8849	12,6569	11,7205
>CH- and >CH-	38,9719	2,1704	36,2618	16,1959	25,5693
>CH- and >CH- <sup>®</sup>	1,7142	0,9719	37,6208	27,2772	24,9023
>CH- <sup>®</sup> and >CH- <sup>®</sup>	40,5885	-2,4922	13,2684	4,2273	3,6628
>CH- and >C	24,5481	2,8796	20,9374	20,0573	28,1334
>CH- and =CH-	-8,4896	0,5571	54,7311	-15,9321	2,1366
>CH- and -OH (a)	44,7556	-0,0125	25,7101	74,6429	69,3621
>CH- and -COOH	76,9771	-1,4802	83,1441	144,8255	163,4953
=CH- and -COOH	110,3551	2,8222	77,0572	155,5643	191,8072
=CH- and =CH-(d,b)	17,2843	-2,8349	27,9135	11,1660	-0,0873
=CH- <sup>®</sup> and =CH- <sup>®</sup> (s,b)	-17,6827	-5,3088	18,7221	27,4086	31,5464
=CH- <sup>®</sup> and =CH- <sup>®</sup> (d,b)	45,3964	6,1709	52,1602	20,6653	36,5031
=CH- and =C(d,b)	-3,0876	-1,1583	38,7660	-0,9326	15,0536
=CH- and =C <sup>®</sup>	55,4651	-5,1853	117,3246	60,7830	78,4730
=CH- <sup>®</sup> and C= <sup>®</sup> (d,b)	9,2468	-3,0521	34,6320	18,6239	14,3714
CH and C- (t,b)	-28,9755	-1,1446	14,1238	11,6170	14,3537

C- and C-(t,b)	-25,8799	-1,1459	24,0588	8,7823	8,4979
>C and >C(s,b)	69,4105	3,9080	9,9097	25,9371	56,6113
>C- and =CH- (s,b)	25,5316	3,0144	48,0936	18,0779	43,4467
=C and =C(d,b)	40,4877	0,4691	55,5518	27,7867	39,9960
=C and =C	17,0916	3,1734	46,8346	-7,7961	8,8419
=C® and =C®	-3,2122	-3,3705	-21,8911	1,3230	8,7532
=C® and -OH (p)	46,1866	12,8918	-23,9664	81,6468	91,5864

En plus, s'ajoutent aux contributions d'interactions les constantes de corrélations. Les valeurs de ces dernières pour chaque propriété, sont listées au tableau (III.2).

**Tableau (III.2) :** Les constante obtenues par la nouvelle méthode.

Propriété / Constante	Tc	Tf	Tb	Pc	Vc
<b>a</b>	<b>0,6123</b>	<b>189,02599</b>	<b>239,8036</b>	<b>-0.1213</b>	<b>108,339</b>
<b>b</b>	<b>5,14 .10<sup>-4</sup></b>	<b>1,00031</b>	<b>1,00008</b>	<b>-1,9.10<sup>-3</sup></b>	<b>1,00001</b>
<b>c</b>	<b>-2,15.10<sup>-7</sup></b>	<b>/</b>	<b>/</b>	<b>-5,9.10<sup>-5</sup></b>	<b>/</b>

### III.3-Sommaire statistique et teste de modélisation :

Dans cette partie, et afin d'illustrer la fiabilité de la méthode développée, nous allons représenter quelques sommaires statistiques des résultats obtenues à partir de la régression pour les propriétés étudiées, ainsi que des comparaisons entre la récente méthode et quelques méthodes de contributions ou d'interactions des groupes, et on termine par des exemples d'applications pour toutes les propriétés.

### 1. Constantes de corrélations :

**Tableaux (III.3) :** Coefficient d'ajustement (corrélation) des propriétés étudiées.

Coefficient d'ajustement	Tf	Tc	Tb	Pc	Vc
<b>R<sup>2</sup>( régression linéaire)</b>	0,8374	0,942	0,959	0,854	0,9885
<b>R<sup>2</sup>( régression non linéaire)</b>	/	0,910	/	0,846	/
<b>R<sup>2</sup><sub>ajusté</sub>( régression linéaire)</b>	0,8368	0,929	0,950	0,823	0,9884
<b>R<sup>2</sup><sub>ajusté</sub>( régression non linéaire)</b>	/	/	/	/	/

### 2. Erreurs de modélisation :

**Tableau (III.4) :** Erreurs de modélisation.

Propriétés	Nombre de composés	AAE	AAPE	SD
<b>Tf</b>	268	22.53	11.22	30.63
<b>Tc</b>	276	21.21	3.49	32.72
<b>Tb</b>	276	15.28	3.84	20.83
<b>Vc</b>	276	18.21	4.47	30.51
<b>Pc</b>	275	3.00	12.65	4.42

L'analyse des tableaux des constantes de corrélations et des erreurs de modélisation, nous permet de tirer les points suivants :

- ❖ Les coefficients d'ajustement de la prédiction pour toutes les propriétés, sont en globale proche de 1, la chose qui montre que les modèles de la méthode proposée présente une précision élevée.
- ❖ Le modèle du volume critique et le plus précis, alors que le modèle de la température de fusion est le moins précis.

D'autre coté, et d'après les valeurs du pourcentage de l'erreur absolu moyen (AAPE) de chaque propriétés on peut conclure que :



La précision du modèle de point de fusion (Tf), obtenue par la régression des données des valeurs de 268 composés, a donné un pourcentage d'erreur égale à 11.2% qui est moyennement acceptable.

La précision du modèle du point d'ébullition (Tb), obtenu par la régression des données des valeurs de 276 composés, a donné un pourcentage d'erreur égale à 3.84%, qui est bien..

La précision du modèle de volume critique (Vc), obtenue par la régression des données des valeurs de 276 composés est égale à 4.47%. Cette valeur est généralement bien.

Pour (Tc), la température critique, la précision du modèle de prédiction est la meilleure par rapport aux autres propriétés, sa valeur qui est égale à 3.49% est obtenue de la régression des valeurs de 276 composés.

Enfin, la précision du modèle de prédiction de la pression critique (Pc), est atteinte 12.65%, obtenue par la régression des valeurs de 275 composés. Cette valeur est moins précise que les autres propriétés.

### III.4- Comparaison avec les autres méthodes :

Afin d'illustrer la fiabilité de la méthode développée par rapport aux autres méthodes, on a fait une comparaison entre cette dernière et la méthode de Joback et Reid [2], et de Marrero et Pardillo [9]. Cette comparaison a été effectuée sur deux facteurs sont les valeurs de pourcentage de l'erreur absolu moyen, et la distinction entre les isomères.

#### III.4.1- Comparaison selon les valeurs d'AAPE :

**Tableau (III.5) :** Comparaison selon les valeurs d'AAPE.

Méthode	AAPE (%)				
	Tb	TF	Tc	Vc	Pc
<b>Marrero et Pardillo</b>	1,34	/	0,48	1,45	2,92
<b>Joback et Reid</b>	3,6	11,2	0,8	2,3	5,2
<b>La méthode proposée</b>	3,84	11,22	3,07	4,47	12,65

D'après le tableau (III.5), on constate que :

1. L'AAPE de toutes les propriétés de la méthode proposée, présente une précision moins que les méthodes de **Joback et Reid** et de **Marrero et Pardillo**.

2. Pour les autres méthodes et la méthode proposée, la prédiction de la température critique est la meilleure que les autres propriétés.

#### III.4.2-Comparaison selon la distinction entre les isomères :

**Tableau (III.6) :** Comparaison selon la distinction entre les isomères.

Propriété	Composé	Valeur Expérimentale	Joback et Reid	Marrero et Pardillo	Nouvelle méthode proposée	
					Model linaire	Model non linaire
<b>Tb</b>	3-methyl heptane	392,08	382,20	395,01	387,91	/
	4-methyl heptane	390,86	382,20	395,01	389,001	/
<b>Tf</b>	3-methyl heptane	152,6	164,92	-	159,07	/
	4-methyl heptane	152,2	164,92	-	159,13	/
<b>Tc</b>	3-methyl heptane	563,6	557,91	567,58	556,96	571,01
	4-methyl heptane	561,7	557,91	567,58	557,02	569,21
<b>Vc</b>	3-methyl heptane	464	486,5	474,3	480,34	/
	4-methyl heptane	476	486,5	474,3	480,39	/
<b>Pc</b>	3-methyl heptane	25,12	25,55	25,79	26,98	26,12
	4-methyl heptane	25,08	25,55	25,79	26,98	26,18

Le tableau (III.6), montre que :

1. La méthode proposée peut distinguer entre les isomères. Depuis qu'on observe que les exemples de 3-méthylheptane et 4-méthylheptane sont des isomères.
2. Quand on applique la méthode de Joback et Reid [2] (méthode de contribution des groupes simples), on obtient les même groupes simples pour les deux composés, donc les valeurs estimées étant les mêmes.
3. Aussi, quand on utilise la méthode de Marrero et Pardillo [9] (méthode des interactions binaires), on trouve aussi les mêmes interactions dans les deux composés, on obtient donc les mêmes valeurs estimées des propriétés.
4. pour la méthode de contribution des interactions binaires et la nouvelle méthode proposée on peut obtenir des valeurs des propriétés estimées différentes.

### III.5- Exemples applications :

Voici des exemples d'application de calcul pour la méthode proposée, concernant 06 composés de 04 familles chimiques différentes :

- 1- n-NONANOIC ACID , trans-CROTONIC ACID (acid)
- 2- 1-TRIDECANOL, 2-METHYL-1-BUTANOL (alcool)
- 3- 3-METHYL-1-BUTYNE, (alcynes)
- 4- 1-DECENE (alcènes)

On prendre comme propriétés :

- ❖ volume critique (régression linéaire)
- ❖ La température critique (régression non linéaire)

**Tableau (III.7) :** Exemples applications de température critique (régression non linéaire)

Composé	Valeurs Exp.	Interactions	Fréquence	Contribution
<b>n-NONANOIC ACID</b>	710,70	-CH <sub>2</sub> -and-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -and-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -and-COOH	6 1 1	16,62 34,5 154,56  ΣNici = <b>288,78</b>
<b>1-TRIDECANOL</b>	734	-CH <sub>2</sub> -and-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -and-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -and-OH	11 1 1	16,62 34,5 97,467  ΣNici= <b>314,787</b>
<b>3-METHYL-1-BUTYNE</b>	463,2	CH <sub>3</sub> -and-CH< -CH-and-C-( t.b) >CH- andC-	2 1 1	20,25 14,35 28,133  ΣNici= <b>172,46</b>

$$T_c = X_1/a + bX_2 + c.X_2^2$$

$$T_c = T_{eb}(\text{exp}) / 0,61236 + 5,14165 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sum} + IB_i - 2,15125 \cdot 10^{-7} \cdot (\text{sum} + IB_i)^2$$

$$T_{c1} = 528,75 / 0,61236 + 5,14165 \cdot 10^{-4} \cdot 291,58 - 2,15125 \cdot 10^{-7} \cdot (291,58)^2$$

$$= 710,6945 \text{K}$$

$$T_{c2} = 553,6 / 0,61236 + 5,14165 \cdot 10^{-4} \cdot 317,607 - 2,15125 \cdot 10^{-7} \cdot (317,607)^2$$

$$= 734,25 \text{K}$$

$$T_{c2} = 302,15 / 0,61236 + 5,14165 \cdot 10^{-4} \cdot 85,537 - 2,15125 \cdot 10^{-7} \cdot (85,537)^2$$

$$= 461,46 \text{K}$$

**Tableau (III.8) :** Exemple d'application pour la volume critique (régression linéaire)

Composé	Valeurs Exp.	Interactions	Fréquence	Contribution
<b>1-DECENE</b>	584	-CH <sub>2</sub> -and-CH <sub>2</sub> -	6	55,707
		CH <sub>3</sub> -and-CH <sub>2</sub> -	1	49,58
		=CH <sub>2</sub> and -CH=	1	28,01
		-CH <sub>2</sub> -and -CH=	1	61,50
				$\sum N_{i} = 473,33$
<b>2-METHYL-1-BUTANOL</b>	327	CH <sub>3</sub> -and-CH <sub>2</sub> -	1	49,58
		CH <sub>3</sub> -and-CH<	1	48,41
		-CH <sub>2</sub> -and-CH<	2	55,07
		-CH <sub>2</sub> -and-OH	1	7,39
				$\sum N_{i} = 215,52$
<b>trans-CROTONIC ACID</b>	270	-CH <sub>3</sub> -and =CH-	1	53,51
		=CH-and=CH-	1	27,91
		=CH-and-COOH	1	77,057
				$\sum N_{i} = 158,47$

$$V_c = a + b.(\sum N_i V_{c_i} + IB_i)$$

$$V_{c1} = 108,33899 + 1,00001.(473,33 + 2,648) = 584,321 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

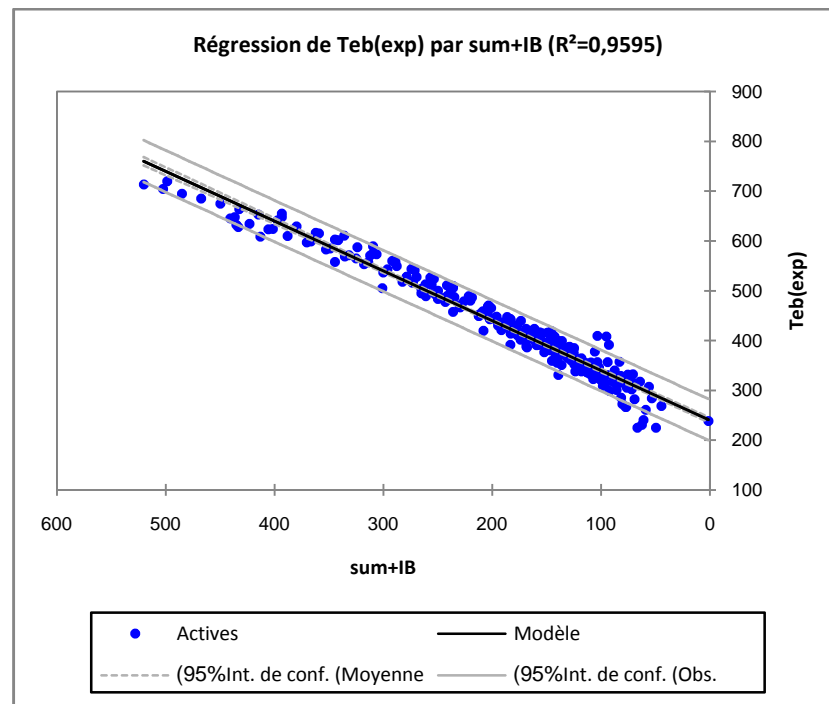
$$V_{c2} = 108,33899 + 1,00001.(215,52 + 2,754) = 326,615 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{c3} = 108,33899 + 1,00001.(158,47 + 2,627) = 269,437 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

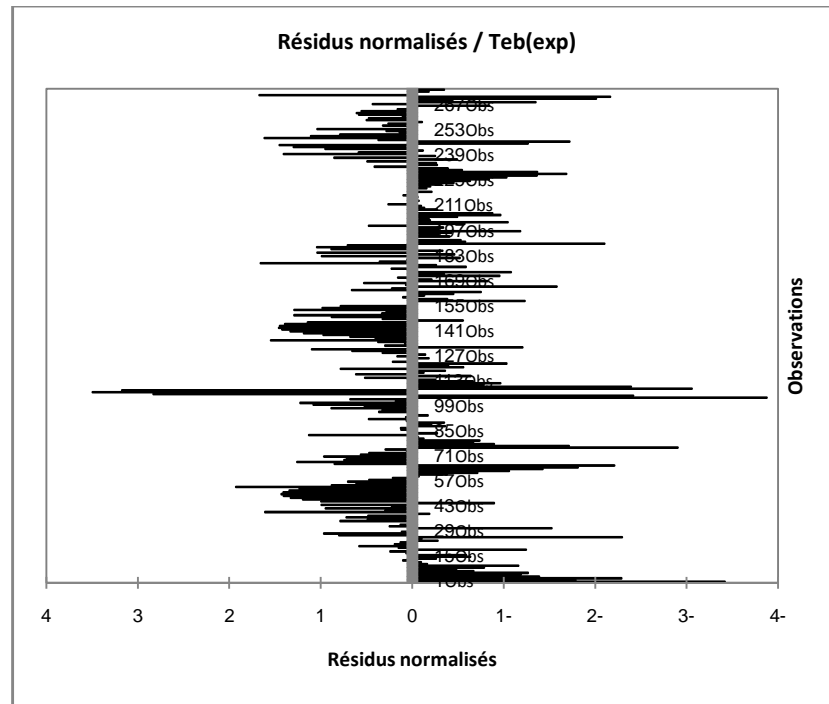
### III.6-Graphes :

La représentation graphique est une autre manière de représentation des données, Dans cette partie nous avons basés sur deux types des graphes. Ces deux graphiques permettent de visualiser respectivement la distance entre les prédictions et les observations (valeurs expérimentales ; pour un modèle idéal, les points seraient tous sur la bissectrice), les résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active,. Ce dernier graphique permet de voir rapidement si un nombre anormal de données sort de l'intervalle  $[-2, 2]$  sachant que ce dernier, sous hypothèse de normalité, doit contenir environ 95% des données. Il est à noter que la collection des données de validation est choisie aléatoirement.

#### III.6.1- Graphes de $T_b$ :

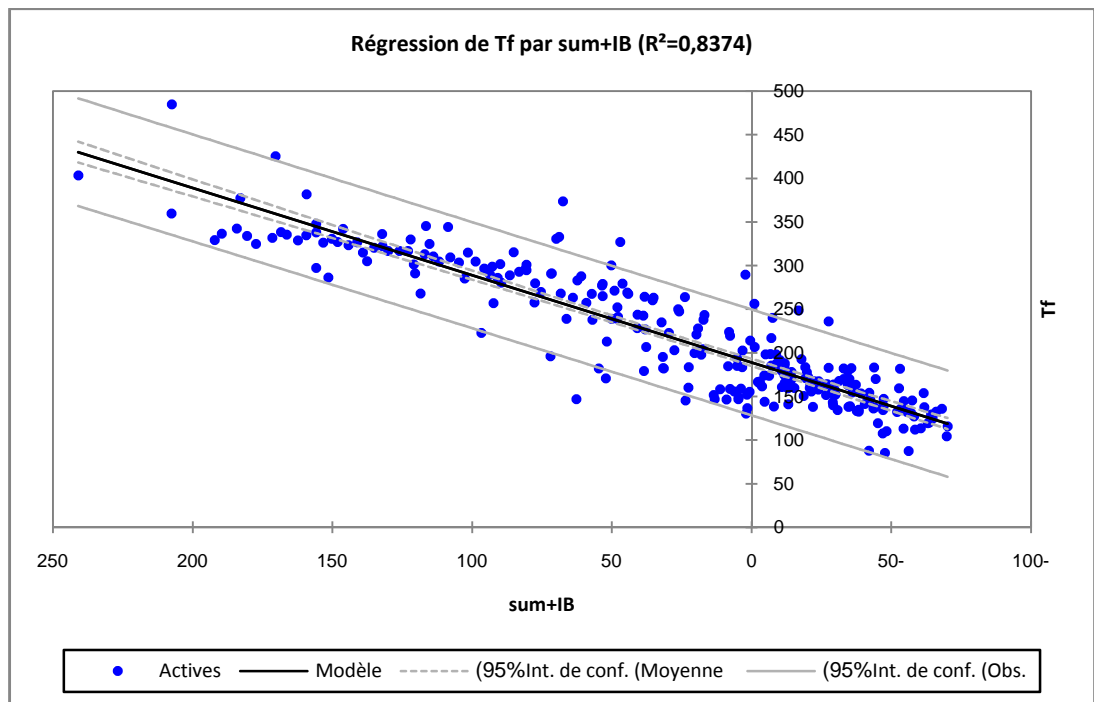


**Figure (III.1) :** Distance entre les prédictions et les observations du point d'ébullition.

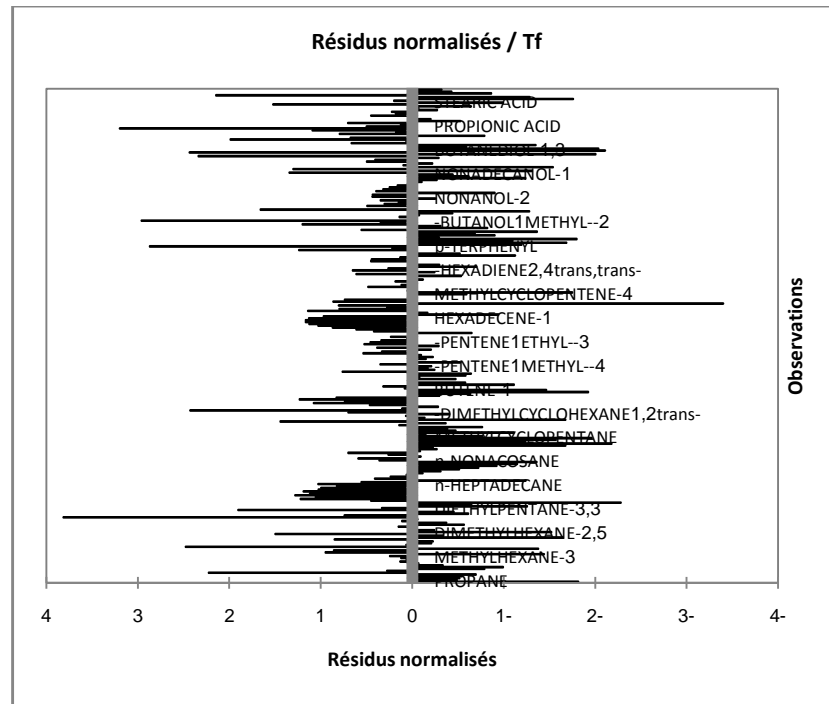


**Figure (III.2) :** Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du point d'ébullition.

III.6.2-Graphes de Tf :

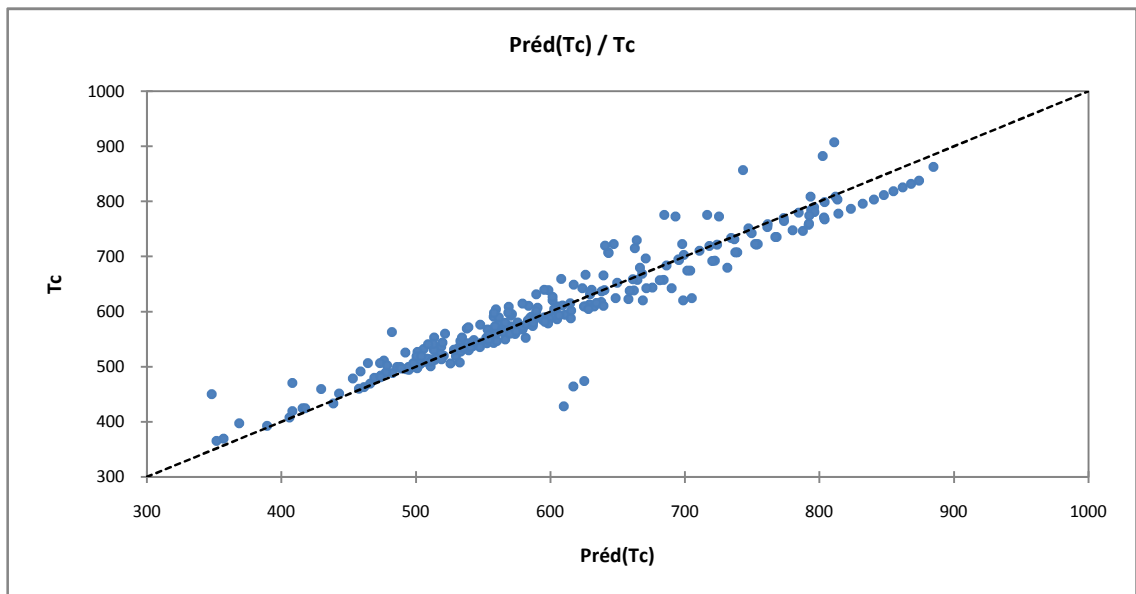


**Figure (III.3) :** Distance entre les prédictions et les observations du point de Fusion.



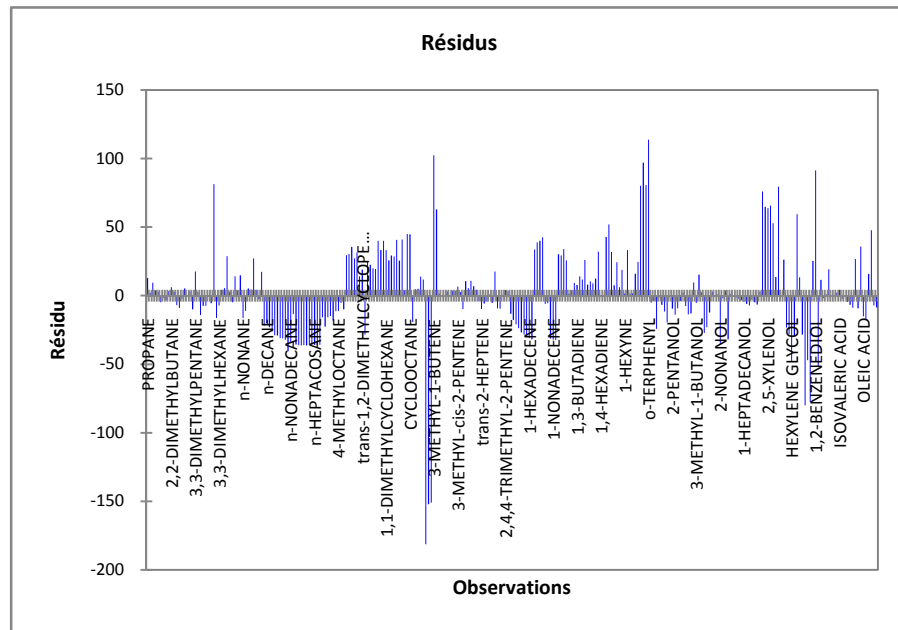
**Figure (III.4) :** Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du point de Fusion.

**III.6.3-Graphes de Tc :**



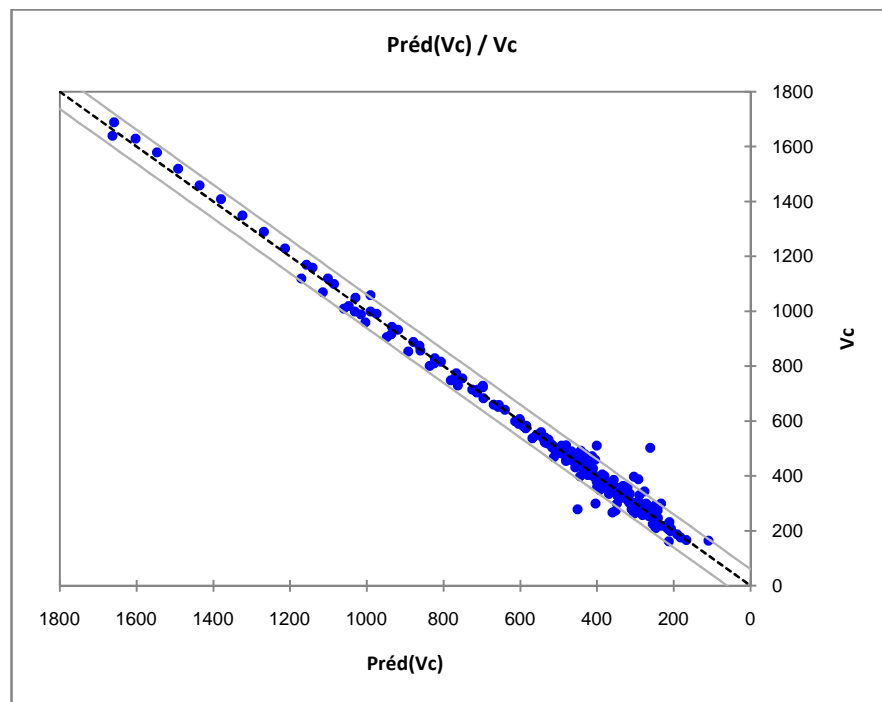
**Figure (III.5) :** Distance entre les prédictions et les observations de la température critique.



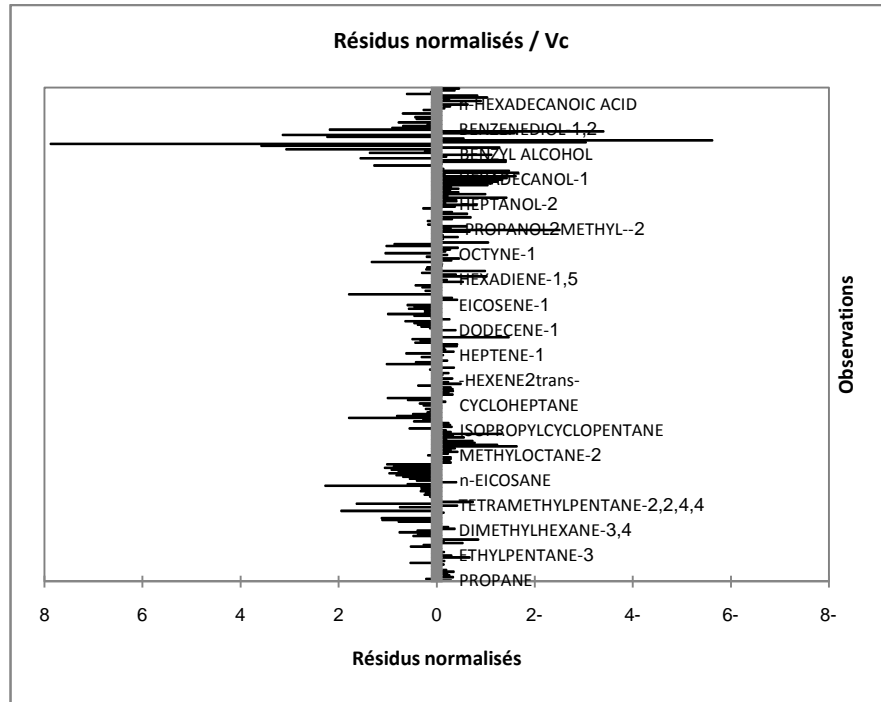


**Figure (III.6) :** Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active de la température critique.

### III.6.4-Graphes de Vc :

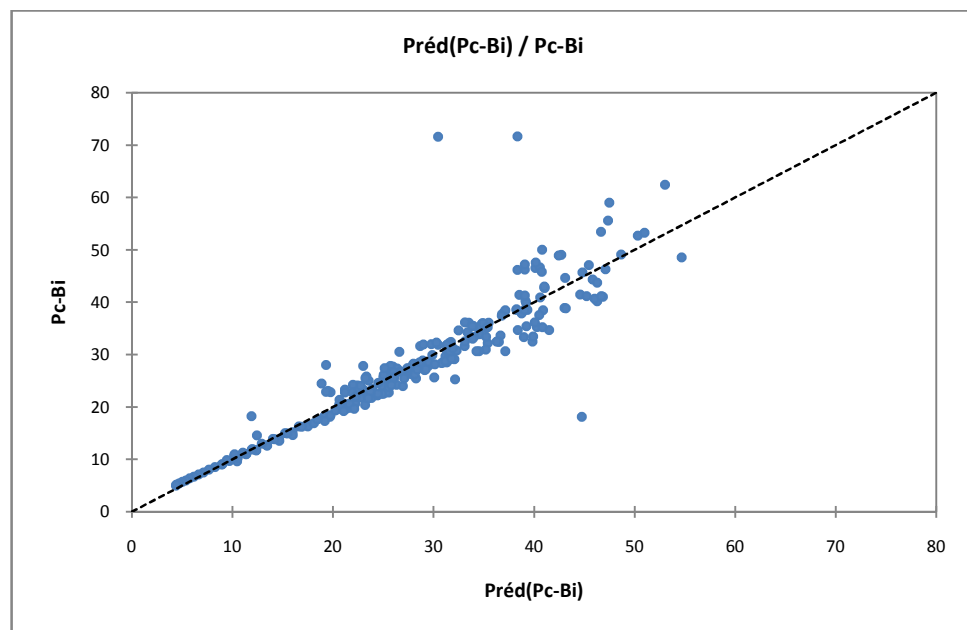


**Figure (III.7) :** Distance entre les prédictions et les observations du volume critique.

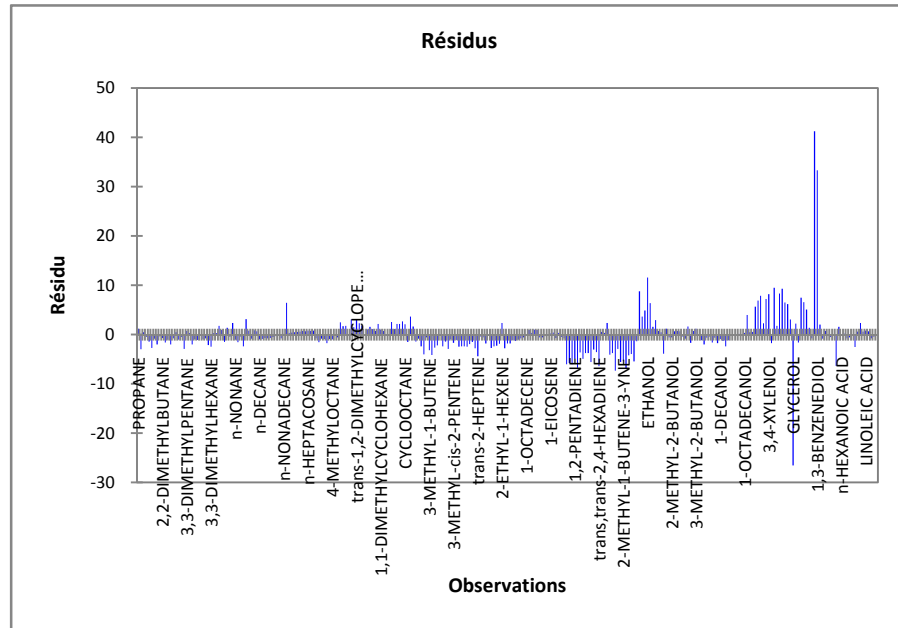


**Figure (III.8) :** Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active du volume critique.

III.6.5-Graphes de Pc :



**Figure (III.9) :** Distance entre les prédictions et les observations de la pression critique.



**Figure (III.10) :** Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active de la pression critique.

L'analyse des résultats graphiques montre que :

1. La différence entre les prédictions et les valeurs expérimentales comme le représentent les graphes de distance et les graphes des diagrammes en bâtons, n'est pas grande pour toutes les propriétés, à l'exception de quelques points qui représentent une divergence de la bissectrice. On peut dire en générale, que la plupart des points prédits s'approchent de l'idéalité, c'est-à-dire s'approchent de confondre avec les valeurs expérimentales sur la bissectrice.
2. D'autre côté, la comparaison entre les graphes de distance (de point de vue bande qui comprise les points d'intersections et de point de vue nombre des valeurs divergent) des propriétés elles mêmes, montre que le graphique du volume critique ( $V_c$ ) devient en première place, alors que le graphique la température de fusion en dernière place.

### III.7-Conclusion :

Dans ce chapitre on a essayé de présenter les résultats des régressions des valeurs expérimentales des propriétés étudiées aux modèles proposés ; obtenus par la nouvelle méthode sous deux formes, sont les sommaires statistiques et les graphiques, et de comparer ces résultats avec d'autres méthodes. Après l'analyse de ces résultats on peut conclure que:

- ❖ La méthode proposée a donné des résultats généralement bien pour toutes les propriétés.
- ❖ Elle a aussi réalisé le but demandé, qui est la distinction entre des isomères de quelques composés organiques.

## **Conclusion**

Dans ce travail de fin d'étude, on a proposé une nouvelle technique d'estimation des propriétés physiques basée sur les interactions binaires (interactions entre deux groupes simple et voisins). Ce principe des interactions est similaire à celui de Marerro et Pardillo [9], à l'exception que ce dernier basé sur des interactions binaires seulement. Le nombre d'interactions binaires utilisé est égal à 49, ce nombre ne représente pas toutes les possibilités des interactions binaires, mais il couvre seulement la collection des 300 composés choisis pour former la base de données.

D'autre côté, et afin d'illustrer la fiabilité des modèles utilisés, en comparaison avec les autres méthodes de prédiction, on a utilisé deux types des résultats, sont les sommaires statistiques et les graphiques. Donc d'après ce travail, on peut tire les conclusions suivantes :

☞ La fragmentation des molécules des composés organiques selon le principe des interactions binaires, rend le nombre de ces interactions plus grande si on utilise en plus des composés organiques, donc complique les fragmentions et rend le temps de réalisation grande.

☞ La base de données utilisée ne couvre pas toutes les familles chimiques, comme les hétérocycles.

☞ La technique utilisé pour développer cette méthode, a l'avantage de distinguer entre les différentes isomères des composés organiques, au contraire des autre méthodes comme la méthode de Joback et Reid [2] basée sur des groupes simples et la méthode de Marerro et Pardillo [9].

☞ La régression a donné des valeurs des coefficients des corrélations généralement bien, et s'étende entre  $R^2 = 0,83$  pour la température du fusion et  $R^2 = 0,98$  pour le volume critique, avec un pourcentage de déviation moyennement acceptable.

☞ Quand le nombre de composés qui constitue la base de données est grand par rapport au nombre des interactions, la régression sera plus précise.

**Recommandations :**

A la fin, et pour les travaux du futur, on propose les recommandations suivantes :

☞ Elargir la base de données pour couvrir toutes les familles chimiques, et la plupart des composés organiques.

☞ Faire une étude statistique pour les valeurs expérimentales des propriétés étudiées afin de minimiser les grandes fluctuations, agrandir la précision des modèles étudiés et trouver des solutions pour les points singuliers.

☞ Chercher une méthode pour réduire le nombre des interactions binaires, si on décide d'élargir, en plus, la base des données.

☞ Appliquer cette technique sur d'autres propriétés physiques et thermodynamiques.

## ***Bibliographies***

- [1] Lydersen, A. L., "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds," Rep., Univ. Cool. Exp. Stn., Madison, WI\_1955.
- [2] Joback, K. G., and Reid, R. C.. "Estimation Of Pure-Component Properties from Group-Contributions". (1987)*Chem. Eng. Commun.*, 57, 233-243
- [3] Constantinou, L. and Gani, R. "New Group-Contribution Method for The Estimation of Properties of Pure Organic Compounds". (1994). *AIChEJ*, 10, 1697-1710.
- [4] ] « Boukhalfa Makhlof » Mémoire de fin d'étude en vue l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en (CH I) (Détermination des propriétés physique et thermodynamique par la méthode de contribution groupes) Université de Ouargla 1995-1996, (13)
- [5] Leonidas Constantinou et Rafiqul Gani fluid phase equilibria (an international journal) «Molecular structure based estimation of properties for process design » 1996, (77, 79, 80).
- [6] Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York\_1987.
- [7] Didire Dalmazzone et Anna Salmon, Sofiane Guella (DD, AS, SG) «A second ordre group contribution method for thr prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporisation of organic compounds» 2006.,*Fluid phase equilibria* 242, 29-42
- [8] Yash Nannoolal, Jurgen Rarey, Deresh Ramjugerennath, Wulfrie Cordes (sauth Arica) «Estimation of pure compenent properties, Part1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contirbution and group interactions » 2004,*Fluid phase equilibria* 226, 45-63
- [9] Marrero, M. J. and Pardillo, F. E. "Estimation of Pure Compounds Properties Using Group-Interaction Contribution". (1999). *AIChEJ.*,45, 615-621.
- [10] ] XLSTAT <http://WWW.XLSTAT.com/> Fr/home
- [11] « SAIDAT Mustapha » Mémoire de fin d'étude en vue l'obtention du diplôme magister  
(Etude et développement d'une bibliothèque orientée objet de calcul de propriétés physiques et thermodynamique basée sur le concept de contribution des groupes organiques fonctionnels) Université de Ouargla 2003-2004, (7)
- [12] Toteschini, R and Consonni, V " Handbook of Molecular Descriptor" 11th ed., Wiley-VCH, Wienhiem, Germany\_2000.

## ملخص:

إن استعمال برمجيات المحاكاة لتصميم وتحليل الطرائق الصناعية، أضحي نهجا مشتركا على المستوى الصناعي وكذلك على مستوى البحث العلمي. و يعتبر كلا من قاعدة المعطيات للمركبات الكيميائية وكذلك خادم الخصائص بمثابة القلب النابض لنظام محاكاة الطرق الصناعية، إذن وللحصول على قيمة هذه الخصائص تكون إما من البيانات التجريبية أو يمكن الاعتماد عليها من أساليب التنبؤ. و الهدف من هذا العمل هو تطوير تقنية التنبؤ في الخصائص الفيزيائية على أساس تجزئة التركيب الجزيئي. يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تقسيم البنية الجزيئية للمركبات العضوية، مع الأخذ بعين الاعتبار التفاعل بين مجموعتين واحدة وما يتصل بها من التركيب الجزيئي. و بالإضافة إلى ذلك، ومن أجل التمييز بين إيزومرات مختلفة و أضيف معامل يسمى " مؤشر بالابان ". استخدمت هاته الطريقة لحساب كلا من نقاط الغليان و الانصهار وكذا الحجم، الضغط و درجة الحرارة الحرجة.

*الكلمات المفتاحية: المجموعات المساهمة، الانحدار، التنبؤ، معامل بالابان.*

## Résumé:

L'utilisation des logiciels de simulation pour la conception et l'analyse des procédés est devenue une démarche courante à l'échelle industrielle et à la recherche scientifique.

La base de données et le serveur de propriétés sont considérés comme étant le cœur d'un système de simulation de procédés, donc l'obtention des valeurs de propriétés peut se faire: soit à partir des données expérimentales ou bien à partir des méthodes de prédiction fiables.

L'objectif de ce travail est le développement d'une technique de prédiction de propriétés physiques basées sur la fragmentation de la structure moléculaire. Le principe de base utilisé pour fragmenter la structure moléculaire des composés organiques, prend en considération les interactions entre deux groupes simples et voisins de la structure moléculaire. De plus, et afin de distinguer entre les différentes isomères, on a ajouté un coefficient appelé Indice de Balaban « Balaban Index ». Ce coefficient joue le rôle d'un empreint digital pour chaque constituant. La techniques développé a été utilisé pour cinq propriétés physiques sont, les points d'ébullitions et de fusion ainsi que les cordonnés critiques.

*Mots clés: Contribution de groupes, Prédiction , Régression, Indice de Balabane.*