

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Centre universitaire de Ouargla

Institut de Chimie industrielle

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en chimie industrielle
option génie chimique



Présenté par :

DJIDOUR Salah

MOHAMMEDI Mohammed Tahar

DEVELOPPEMENT D'UN LOGICIEL

EN GENIE CHIMIQUE

PARTIE 01

Prédiction de propriétés – Base de données – Synthèse de séparation

Encadré par :

KORICHI Mourad

Promotion 2000

Remerciement

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide considérable, le soutien, la dextérité et la revue critique du mémoire, tant sur le fond que sur la forme de notre encadreur M^r Korichi Mourad, qui n'a épargné aucun effort pour nous guider dans le chemin du savoir en consacrant son temps précieux pour que cette étude soit réalisée. Nous sommes également reconnaissants pour les conseils qu'il nous a octroyés et nous tenons vivement à le remercier.

Nous exprimons notre gratitude aux ingénieurs M^r MOAD Mohammed Ridha, M^r LAMAÏR Omar, M^r BOULIFA Brahim et M^r MEDJOUR Youcef, ainsi que M^r DJIDOUR Hadj Bachir et M^r Hafed pour leur aide de réaliser ce travail.

Nos remerciements vont également à nos enseignants et surtout M^r GUERRAF Nouredine et M^r SEGNI Ladjal

Nous sommes heureux d'avoir aujourd'hui, l'occasion de remercier infiniment :

- *Le professeur M^r MENEÏ de l'université de Constantine pour son aide.*
- *Le professeur M^r CHITOUR de l'école nationale polytechnique.*
- *L'administration de la bibliothèque de l'école nationale polytechnique et surtout M^r FETTA Abdelrahmane*
- *L'administration de la bibliothèque de l'institut de chimie industrielle (l'université de Constantine) et surtout M^{elle} Sofia.*

En terminant, il nous est agréable de remercier infiniment ceux et celles qui ont participé de près ou de loin afin d'achever ce mémoire

SALAH & MOHAMMED TAHAR

Table des matières

	Pages
Table des matières	I
Notations et symboles	III
Introduction	01
Chapitre I	Méthodes de prédiction de propriétés physiques et thermodynamiques
I.1	Définition de la méthode de contribution de groupes 03
I.2	L'historique de la méthode de contribution de groupes 04
I.3	Choix des méthodes utilisées 05
I.4	Classification de groupes moléculaires 07
Chapitre II	Classification et estimation de propriétés
II.1	Classification de propriétés 09
II.2	Estimation de propriétés 10
II.2.1	Propriétés primaires 10
II.2.1.1	Propriétés critiques 10
II.2.1.2	Point normal d'ébullition 12
II.2.1.3	Point normal de fusion 12
II.2.1.4	Enthalpie standard de formation 13
II.2.1.5	Enthalpie standard de vaporisation 13
II.2.1.6	Energie standard de Gibbs 14
II.2.1.7	Facteur acentrique 14
II.2.1.8	Volume molaire liquide à 298 K 15
II.2.1.9	Capacité calorifique des gaz 15
II.2.2	Propriétés secondaires 16
II.2.2.1	Facteur de compressibilité critique 16
II.2.2.2	Masse volumique 17
II.2.2.3	Viscosité 18
II.2.2.4	Volume molaire d'ébullition 23
II.2.2.5	Facteur polaire de Stiel 23
II.2.2.6	Pression de vapeur 24
II.2.2.7	Tension superficielle 25
II.2.2.8	Capacité calorifique des liquides 26
II.2.2.9	Conductivité thermique 27
II.2.2.10	Moment dipolaire 29

Chapitre III	Base de données	
III.1	Les bases de données dans le monde	31
III.1.1	DIPPR (Design Institute for Physical Property Data)	31
III.1.2	DDB (Dortmund Data Bank)	31
III.1.3	La banque de données Lyngby (Lyngby Data Bank)	32
III.2	La base de données élaborées	32
III.2.1	Le système de recherche	32
III.2.2	L'affichage des résultats	33
III.2.3	Système de sauvegarde	33
III.2.4	L'ajout d'un nouveau composant	33
Chapitre IV	Synthèse de séparation	
IV.1	Méthodologie	34
IV.1.1	Etude d'état physique des composés dans le mélange	35
IV.1.2	Génération de la matrice des pairs	35
IV.1.3	Identification de technique de séparation	35
Chapitre V	Structure et représentation du programme	
V.1	Présentation du programme	41
V.1.1	Prédiction des propriétés	42
V.1.2	Base de données	44
V.1.3	Synthèse de séparation	44
V.2	Structure du programme	45
Chapitre VI	Résultats et discussions	47
VI.1	Comparaison entre l'estimation de premier et de deuxième ordre	48
VI.2	Comparaison entre l'estimation de la méthode de Constantinou et Gani avec d'autre méthodes	50
VI.3	Comparaison entre les résultats de programme et les résultats expérimentaux	51
VI.4	Le Rôle de premier et de second ordre dans la distinction entre les isomères	53
Conclusion		54
Bibliographie		55
Appendice	Tables de contribution des groupes	56

Notations et symboles

a, b, c	Constantes universelles pour le facteur acentrique
B	Second coefficient de l'équation de Virial (adim)
C_p^g	Capacité calorifique des gaz (cal / g-mol K)
C_{pl}	Capacité calorifique des liquides (cal / g-mol K)
d	Constante universelle pour le volume molaire liquide
g_0	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de l'énergie de Gibbs de formation
g_{1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de l'énergie de Gibbs de formation
g_{2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de l'énergie de Gibbs de formation
g	Indice de gaz
h_p	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de l'enthalpie de formation
h_{f1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de l'enthalpie de formation
h_{f2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de l'enthalpie de formation
h_{v0}	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation
h_{v1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation
h_{v2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation
K	Constante de Boltzmann = 1.3805×10^{-16} ergs / K
L	Indice de liquide
M	Masse molaire
m	Indice de mélange
p_{c1}	Premier paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de la pression critique
p_{c2}	deuxième paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de la pression critique
p_{c1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de la pression critique
p_{c2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de la pression critique
P_c	Pression critique (bar)
P	Pression (atm)
P_{vp}	Pression de vapeur (mm Hg)
P_{vpr}	Pression de vapeur réduite = P_{vp}/P_c (adim)
R	Constante des gaz
t_{b0}	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de la température normale d'ébullition
t_{b1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de la température normale d'ébullition
t_{b2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de la température normale d'ébullition
T_b	Température normale d'ébullition (K)
t_{c0}	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de la température critique
t_{c1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de la température critique
t_{c2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de la température critique
T_c	Température critique (K)
t_{m0}	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation de la température normale de fusion
t_{m1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation de la température normale de fusion

t_{m2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation de la température normale de fusion
T_m	Température normale de fusion (K)
T_r	Température réduite (adim)
T_r^R	Température réduite de référence (adim)
TS	Tension superficielle (dyne/cm)
T	Température (K)
v_{c0}	Paramètre additionnel réglable utilisé pour l'estimation du volume critique
v_{c1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation du volume critique
v_{c2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation du volume critique
V_c	Volume critique ($m^3/kmol$)
V_{1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation du volume molaire liquide
V_{2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation du volume molaire liquide
V_L	Volume molaire liquide à 298 K ($m^3/kmol$)
V	Le volume molaire liquide à température T ($m^3/kmol$)
V_b	Volume molaire liquide à l'ébullition ($m^3/kmol$)
V^R	Le volume molaire liquide de référence
w_i	Le fraction massique
X	Facteur polaire de Stiel (adim)
y_i	Fraction molaire du composant i dans le mélange
Z	Facteur de compressibilité(adim)
Z_c	Facteur de compressibilité critique
Z_{cr}	Facteur de compressibilité critique réduit (adim)

Symboles grecs

ΔH_v	Enthalpie standard de vaporisation à 298 K (KJ / mole)
ΔH_f	Enthalpie standard de formation à 298 K (KJ / mole)
ΔG_f	Energie standard de formation de Gibbs à 298 K (KJ / mole)
ε	Constante d'énergie potentielle (ergs)
ω	Facteur acentrique (adim)
λ_g	Conductivité thermique des gaz (cal / cm S K)
λ_l	Conductivité thermique des gaz (cal / cm S K)
ω_{1i}	Contribution de premier ordre pour l'estimation du facteur acentrique
ω_{2j}	Contribution de second ordre pour l'estimation du facteur acentrique
Ω_v	Intégral de collision pour la viscosité
η_l	Viscosité des liquides (cP)
μ_p	moment dipolaire (debye)
η_g	Viscosité des gaz (μP)
ρ	Masse volumique (g/cm^3)
ρ_c	Masse volumique critique (g/cm^3)
ρ_r	Masse volumique réduite
ρ_m	Masse volumique du mélange
σ	Constante potentielle de longueur (A^0)

Introduction

Dans l'étude d'un système chimique, biochimique ou environnemental, la connaissance d'une variété de propriétés physiques et chimiques des composés purs et des mélanges dans des conditions spécifiées est exigée. Il n'est pas toujours possible, cependant, de trouver des valeurs expérimentales fiables de ces propriétés pour les composés d'intérêt dans la littérature, il n'est pas pratique de mesurer les propriétés comme le besoin survient.

Pour cette raison l'être humain a commencé à chercher des méthodes théoriques pour la détermination de ces propriétés, et à l'apparence d'ordinateur, il a tenu à exploiter les systèmes informatiques dans ce domaine par la création des logiciels de calcul et des bases de données ; il a utilisé tout ça dans les différentes études, tel que la simulation de procédés, et la conception des nouveaux produits.

Dans ce cadre nous avons voulu que notre travail devienne le premier pas pour l'accomplissement d'un logiciel en génie chimique, qui nous permet d'estimer plusieurs propriétés physiques et chimiques des corps purs et des mélanges, et d'exploiter ces informations dans plusieurs applications en génie chimique.

Notre programme qui s'appelle *AlSim* se compose de trois parties essentielles:

- La première partie (prédiction de propriétés) est consacrée aux prédictions des propriétés des corps purs et de mélanges des corps purs par les méthodes de contribution de groupes et autres méthodes.
- La deuxième partie (base de données) nous permet de consulter une base de données contient un nombre des constituants purs les plus utilisés à l'échelle industrielle avec leurs propriétés.
- La troisième partie (synthèse de séparation) est une exploitation de valeurs des propriétés précédentes des corps purs pour connaître la faisabilité de quelques méthodes de séparation.

Les deux premiers chapitres de ce travail sont consacrés aux méthodes de contribution de groupes leur principe, historique, les inconvénients d'anciennes méthodes, et l'avantage des méthodes utilisées. Ainsi que le classement de groupes moléculaires utilisés. On évoque aussi la base de choix des autres méthodes (qui ne sont pas des méthodes de contribution de groupes) pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et leurs mélanges, le classement de ces propriétés selon les méthodes utilisées, et leur relation avec la température.

Le troisième chapitre est consacré au module base de données, on parle de l'importance de bases des données dans la littérature, quelques bases de données mondiales et la base de données élaborée dans notre travail.

Au cours du quatrième chapitre, on analyse la faisabilité de méthodes de séparation à partir des propriétés relatives à chaque méthode.

Dans le cinquième chapitre, on présente la structure de programme élaboré et son mode d'utilisation.

En concluant, le dernier chapitre, on présente des résultats calculés par notre programme avec une petite discussion.

chapitre I

Méthodes de prédiction de propriétés physiques et thermodynamiques

Introduction

La base pour la conception et la simulation de toutes les unités industrielles est un ensemble de propriétés physiques et thermodynamiques de composés dans les procédés qui subissent une certaine forme de transformation. Cependant, comme la détermination expérimentale de ces propriétés nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer [13].

Dans ce chapitre on va proposer des méthodes de calcul de plusieurs propriétés physiques et thermodynamiques des composants organiques purs et leurs mélanges basée sur la contribution de groupes.

1.1 Définition de la méthode de contribution de groupes

Les méthodes de contribution de groupes (parfois appelée les équivalents de groupes) sont basées sur le principe d'additivité des groupes constituant les molécules à l'étude. Ce principe postule que chaque liaison ou atome ou groupement d'atomes constitutif d'une molécule apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée, les méthodes qui en découlent porte le nom de méthodes de contributions de groupes, par leur principe même, ces méthodes ont pour objectif de rapporter les propriétés des corps à leur structure moléculaire, leurs formes sont assez variées, et dépendent des types de groupements et d'environnements choisis, pour évaluer les contributions qui sont généralement additives.

La précision de ces méthodes dépend fortement des données expérimentales des propriétés des corps purs utilisés pour déterminer les valeurs des contributions de groupes.

La règle d'additivité était la première méthode proposée pour l'évaluation des diverses propriétés des substances. En principe, seulement la masse d'un composé chimique est exactement égale à la somme des masses de ses constituants. Avec l'exception de la masse,

toutes propriétés thermo-dynamiques physiques de transport, optiques, électriques, toxiques, etc. sont affectés plus ou moins par constitution. Cependant, en dépit des principes théoriques, il y a beaucoup de propriétés, qui sont approximativement additives, selon le choix des constituants[12].

Généralement toutes les méthodes de contribution de groupes ont le modèle d'évaluation des propriétés qui a la forme de l'équation suivante :

$$\underline{f(x) = \sum_i N_i C_i} \quad (1.1)$$

Où le C_i est la contribution de groupe du premier ordre de type- i qui se produit N_i fois et $f(X)$ est une fonction simple de la propriété X .

1.2 L'historique de la méthode de contribution de groupes

Pour l'évaluation des propriétés physiques et thermo-dynamiques des composés purs, les méthodes de contribution de groupe (Joback et Reid, 1984; Lydersen, 1955; Ambrose, 1978, 1980; Klincewicz et Reid, 1984; Reid et Al, 1987; Lyman et Al, 1990; Horvath, 1992) sont les plus largement répandues. Dans ces méthodes, la propriété d'un composé est estimée comme addition des contributions des groupes simples de premier ordre, qui peuvent se produire dans la structure moléculaire. Ils fournissent l'avantage important des évaluations rapides sans exiger les ressources informatiques substantielles. Cependant, plusieurs de ces méthodes sont d'exactitude et d'utilité incertaine. Par exemple, leur sérieux dans l'évaluation des propriétés essentielles dans des procédés de séparation, tels que le point d'ébullition normal, a été souvent remis en cause. En outre, l'évaluation de la température critique exige des valeurs expérimentalement déterminées du point d'ébullition normal qui ne peut pas être toujours disponible. Aussi la structure moléculaire est souvent trop simplifiée, préparant des isomères indiscernables[4]. En conclusion, les équations utilisées dans ces méthodes souvent donnent des résultats d'extrapolation faibles et peuvent rapporter des valeurs limites contradictoires avec la théorie.

Pour surmonter certains des inconvénients des techniques précédentes, plusieurs tentatives ont été rapportées dans la littérature. Fedors (1982) a fourni une méthode pour l'évaluation de la température critique basée exclusivement sur la structure moléculaire des composés. Bien que moins précis que d'autres techniques, la méthode ait été souvent recommandée dans la littérature due à son caractère prédictive pure. Parmi d'autres investigateurs, Jalowka et Daubert (1986) et Daubert et Bartakovits (1989) ont utilisé une autre classe des méthodes de

contribution de groupe impliquant le type des groupes fonctionnels présentés par Benson et al (1968), c.-à-d., groupage particulier des atomes dans un environnement indiqué d'autres atomes. En dépit de l'exactitude améliorée, l'emploi des groupes de Benson dépeint un arrangement assez compliqué (Reid et Al, 1987). En outre, la détermination des contributions de groupe est effectuée séparément pour des hydrocarbures et des non-hydrocarbures. Kreglenski et Zwolinski (1961), Tsonopoulos (1987), Gray et Al (1989), Teja et al (1990), et Magoulas et Tassios (1990) ont proposé de corrélérer les propriétés critiques et le point d'ébullition normal avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule pour la série homologue, telle que les alcanes et les alcanols normaux. Bien que ces corrélations se soient avérées précises, leur étendue des applications a été remise en cause par Kreglenski et Zwolinski (1961) et Tsonopoulos et Tan (1993).

Constantinou et al (1993, 1994) ont récemment proposé une nouvelle méthode additive d'évaluation de propriété qui est basée sur des opérateurs de conjugaison et applicable aux composés organiques. Dans cette méthode, la structure moléculaire d'un composé est regardée pendant qu'un hybride d'un certain nombre de forme conjuguée (des arrangements formels alternatifs des électrons de valence), et la propriété d'un composé est une combinaison linéaire de contribution de ces formes conjuguées. Constantinou et al (1993, 1994) ont prouvé qu'en incluant plus d'informations sur la structure moléculaire d'un composé dans une manière systématique, il est possible d'améliorer sensiblement l'exactitude d'une variété de propriétés des composés purs, de capturer les différences fines parmi des isomères, et de mener aux techniques prédictives pures. Cependant, la génération et l'énumération des formes conjuguées est une issue non triviale et exige un environnement de calcul symbolique (Prickett et al, 1993). En dépit de cette complexité, la méthode enrichit le domaine de l'évaluation de propriété en général et fournit une base, qui peut être considérée dans le développement des techniques plus simples[4].

Motivé par la revue précédente de littérature, les efforts ont été concentrés pour développer une nouvelle méthode d'évaluation de propriété qui surmonte les limitations imposées par les procédures actuellement utilisées et permet une analyse plus efficace et plus fiable des produits chimiques, biochimiques et environnementaux et des procédés.

1.3 Choix des méthodes utilisées

Dans notre travail nous avons utilisé deux types de méthodes :

1.3.1 Les méthodes de contribution de groupes

1.3.1.1 La méthode de Constantinou et Gani

La méthode de Constantinou et Gani est une nouvelle technique de contribution de groupes pour l'évaluation des propriétés des composés organiques. Dans cette méthode, l'évaluation de propriété est faite à deux niveaux. Le niveau de base a des contributions des groupes fonctionnels de premier ordre comme ceux actuellement appliqués pour l'évaluation des propriétés de mélange (Fredenslund et al, 1977; Derr and Deal, 1969). L'autre niveau a un ensemble de groupes de second ordre, qui ont les groupes de premier ordre comme modules. Ainsi, la méthode tient compte l'évaluation de premier ordre (employant seulement les groupes de premier ordre) et une approximation de second ordre plus précise (en utilisant les groupes de premier et de second ordre)[4].

Au premier niveau, des groupes décrivant la molécule entière doivent être choisis. Par exemple, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ est décrit de la façon suivante (1) CH_3CO , (1) CH_2CO , (2) CH_3 , (1) CH_2 . Dans le cas des substituants aromatiques, des groupes de type AC-R doivent être choisis. Par exemple, l'acétophénone est décrite par (1) AC , (5) AC-H et (1) CH_3CO .

Au deuxième niveau, la molécule entière n'a pas besoin d'être décrite par des groupes et la même partie moléculaire peut être couverte par plus d'un groupe. Par exemple, le cyclohexanol a seulement $\text{CH}_{\text{m}}\text{cyc-OH}$ comme groupe de second ordre.

On peut trouver des molécules qui n'ont besoin d'aucun groupe de second ordre comme l'acétophénone.

Le modèle d'évaluation de propriété a la forme de l'équation suivante :

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j \quad (1.2)$$

Où le C_i est la contribution de groupe du premier ordre de type- i qui se produit N_i fois, D_j est la contribution de groupe du second ordre de type- j qui se produit D_j fois. Au premier niveau de l'évaluation, le constant W est assigné la valeur nulle parce que seulement les groupes de premier ordre sont employés. Au deuxième niveau le W constant est assigné la valeur un. $f(X)$ est une fonction simple de la propriété X .

Malgré que cette méthode distingue entre les isomères, donne des résultats précis et simple à l'utiliser ; mais le nombre de propriétés qu'elle détermine est limité, ce qui nécessite l'utilisation d'anciennes méthodes de contribution de groupes qui se basent uniquement sur le premier ordre et ne distinguent pas entre les isomères.

Remarque : les groupes moléculaires de premier et de second ordre sont illustrés sur les tables 1, 2, 3 et 4 dans l'appendice.

1.3.1.2 La méthode de Joback

La méthode de Joback est une ancienne technique de contribution de groupes pour l'évaluation des propriétés des composés organiques. Dans cette méthode, l'évaluation de propriété est faite à un seul niveau qui a des contributions des groupes fonctionnels de premier ordre (voir l'appendice table 5).

Quoique cette méthode ne distingue pas les isomères, elle est fiable et applicable à plusieurs types des composés organiques, par rapport à d'autres méthodes.

1.3.2 Les autres méthodes

Les autres méthodes utilisées nécessitent les propriétés déterminées par les structures de contribution de groupes pour déterminer des autres. Dans notre travail nous avons basé notre choix de ces derniers sur les éléments suivants :

- La simplicité de la méthode (simple à la programmer).
- Son domaine d'application.
- L'erreur commise de l'application de cette dernière.

1.4 Classification de groupes moléculaires

Pour déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques par la méthode de contribution des groupes et pour faciliter l'utilisation des groupes moléculaires, on a utilisé deux types de classement :

1.4.1 Classification de groupes moléculaires du premier ordre

On a divisé les groupes moléculaires du premier ordre en cinq classes (selon le classement de monsieur Gani), chaque classe représente le nombre de valence, sauf la cinquième classe qui contient les groupes aromatiques (voir l'appendice table 1 et 2).

1.4.2 Classification de groupes moléculaires du second ordre à partir de ceux du premier ordre

Dans la nouvelle méthode, le rôle des groupes de second ordre est de fournir des informations plus structurales au sujet des parties de la structure moléculaire d'un composé où la description par les groupes de premier ordre est insuffisante. Le but final est d'augmenter l'exactitude, la fiabilité, et la gamme de l'applicabilité de l'évaluation de propriété, et surmonte certains des inconvénients des groupes de premier ordre, tels que la description partielle des effets de proximité et distingue parmi des isomères.

A partir de ces notions on a classé les groupes de second ordre à partir de ceux du premier ordre, prenant en considération les facteurs suivants :

- Les groupes du premier ordre qui ont la possibilité d'avoir des isomères, par exemple le groupe (C) de premier ordre peut représenter les groupes $((\text{CH}_3)_3\text{C})$ et $(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ de second ordre.
- En cas d'existence de plusieurs groupes de premier ordre représentant les mêmes groupes de second ordre, la priorité est pour celui qui est classé avant l'autre selon le classement des fonctions. Par exemple les groupes (OH) et (CH_2NH_2) de premier ordre peut représenter le groupe $(\text{CH}_m(\text{OH})\text{CH}_n(\text{NH}_p))$, mais la priorité est pour le groupe (OH).
- Dans le cas où il existe des groupes de premier ordre qui sont de la même fonction et représentent les mêmes groupes de second ordre, on compte le groupe commun de second ordre uniquement selon son existence dans la molécule.

chapitre II

Classification et estimation de propriétés

Introduction

La classification des composés est très utile dans le développement des modèles de propriété tels que la méthode de Constantinou et de Gani pour la prévision des propriétés des composants purs ou les méthodes d'UNIFAC et d'ASOG pour la prévision des coefficients liquides d'activité. Avec les outils appropriés, ces méthodes ont pu facilement être prolongées pour manipuler des nouvelles familles des composés ou des mélanges. Aussi, des tables spéciales de contribution de groupe ont pu générer pour manipuler des nouvelles familles des composés ou des mélanges pour augmenter l'exactitude des prévisions comparées aux prévisions avec les tables originales de contribution de groupe[7]. Ce sont justes certains de beaucoup d'exemples de l'utilité de la classification des composés.

Dans ce chapitre on a classé les propriétés en propriétés primaires qui sont déterminées par les méthodes de contribution de groupe et secondaires qui sont calculées à partir d'autres propriétés.

II- 1 Classification de propriétés

On peut classer toutes les propriétés en deux catégories :

1. Propriétés primaires

Les propriétés primaires sont les propriétés calculées directement par la méthode de contribution de groupe ; dans notre travail la température critique, la pression critique, le volume critique, la température normale de fusion, la température normale d'ébullition, l'enthalpie standard de formation à 298 K, l'enthalpie standard de vaporisation à 298 K, l'énergie standard de Gibbs, le volume molaire liquide à 298 K, le facteur acentrique, la masse molaire et la capacité calorifique des gaz sont des propriétés primaires.

2. Propriétés secondaires

Les propriétés secondaires sont les propriétés calculées à partir d'autres propriétés, comme la pression de vapeur, la viscosité, la capacité calorifique des liquides, etc.

On trouve sous cette catégorie :

- Propriétés qui dépendent de la température : on a la viscosité, la tension superficielle, la capacité calorifique des liquides, la conductivité thermique, la pression de vapeur et la masse volumique.
- Propriétés qui ne dépendent pas de la température : on a le volume molaire d'ébullition, le facteur polaire de Stiel et le moment dipolaire.

II.2 Estimation de propriétés

II.2.1 Propriétés primaires

II.2.1.1 Propriétés critiques

Définition: Lorsqu'un gaz est comprimé, ses molécules se rapprochent les unes des autres. Ce rapprochement favorise les forces d'attraction intermoléculaire et provoque la liquéfaction des gaz. Cependant, tant que l'énergie cinétique des molécules demeure au-dessus d'une certaine valeur, la pression ne peut réussir à elle seule à liquéfier, quelle que soit la pression exercée, s'appelle la température critique de ce gaz. La pression nécessaire pour liquéfier un gaz à la température critique s'appelle la pression critique. Le volume dans ce cas s'appelle le volume critique.

Les propriétés critiques au même titre que les autres propriétés, sont également des caractéristiques physiques de certaine substance chimique (gaz, liquide). La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé, en ce point la connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de température et de pression.

Les propriétés critiques des corps purs peuvent être déterminer soit à partir des méthodes de contribution de groupes qui exige la connaissance de la structure chimique, soit encore par des méthodes empiriques.

1. Propriétés critiques des corps purs[4]

Pour la détermination des propriétés critiques, Constantinou et Gani ont proposé les formules suivantes :

1.1 Température critique

$$\exp(T_c / t_{c0}) = \sum_i N_i t_{c1i} + \sum_j M_j t_{c2j} \quad (2.1)$$

Où : $t_{c0} = 181.128 \text{ K}$

T_c est la température critique, en °K.

1.2 Pression critique

$$\exp(P_c - p_{c1})^{-0.5} - p_{c1} = \sum_i N_i p_{c1i} + \sum_j M_j p_{c2j} \quad (2.2)$$

Où : $p_{c1} = 1.3705 \text{ bar}$

$p_{c2} = 0.100220 \text{ bar}^{-0.5}$

P_c est la pression critique, en bar.

1.3 Volume Critique

$$V_c - v_{c0} = \sum_i N_i v_{c1i} + \sum_j M_j v_{c2j} \quad (2.3)$$

Où : $v_{c0} = -0.004350 \text{ m}^3 / \text{kmol}$

V_c est le volume critique, en cm^3 .

2. Propriétés critiques de mélanges des corps purs[3]

Pour la détermination des propriétés critiques d'un mélange, on utilise les propriétés des composants purs qui constituent le mélange, et avec l'application de la règle d'additivité des mélanges idéaux, qui est définie par Gun et Prausnitz, on obtient les relations suivantes :

$$T_{Cm} = \sum_i y_i T_{Ci} \quad (2.4)$$

$$P_{Cm} = \sum_i y_i P_{Ci} \quad (2.5)$$

$$V_{Cm} = \sum_i y_i V_{Ci} \quad (2.6)$$

Où : T_{Cm} est la température critique du mélange, en °K.

$P_{c,m}$ est la température critique du mélange, en atm.

$V_{c,m}$ est la température critique du mélange, en cm^3 .

y_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange.

II.2.1.2 Point normal d'ébullition[4]

Définition: Lorsqu'on chauffe un liquide, ses molécules absorbent l'énergie calorifique ; leur énergie cinétique augmente et elles se déplacent plus rapidement. Un plus grand nombre de molécules peuvent alors surmonter l'attraction intermoléculaire et s'échapper du liquide. En conséquence, la pression de vapeur du liquide augmente quand la température s'élève. A une température donnée, la pression de vapeur aussi grande que la pression atmosphérique environnante ; le liquide se met alors à bouillir. Le point d'ébullition normal d'un liquide correspond à la température à laquelle la pression de vapeur du liquide vaut 760 mm de mercure, c.-à-d. la pression atmosphérique normale. Plus les forces d'attraction intermoléculaires dans un liquide sont grandes, plus le point d'ébullition est élevé.

Température normale d'ébullition des corps purs

Pour la détermination de la température normale d'ébullition, Constantinou et Gani ont proposé la formule suivante :

$$\exp(T_b/t_{b0}) = \sum_i N_i t_{b1i} + \sum_j M_j t_{b2j} \quad (2.7)$$

Où : $t_{b0} = 204.359 \text{ K}$

T_b est la température normale d'ébullition, en °K.

II.2.1.3 Point normal de fusion[4]

Définition: La perte de chaleur qui accompagne le refroidissement d'un liquide correspond à une diminution de l'énergie et du mouvement moléculaire. En abaissant suffisamment la température d'un liquide, on atteint le point de congélation, où le mouvement moléculaire est si lent que les forces intermoléculaires obligent les molécules à occuper certaines positions respectives fixées dans un arrangement géométrique cristallin. Le liquide se solidifie. Les liquides obtenus existent habituellement sous forme de cristaux rigides où le mouvement moléculaire se limite à un mouvement de vibration.

Le phénomène inverse est appelé fusion. Une quantité déterminée de chaleur est indispensable pour vaincre les forces intermoléculaires d'un solide et permettre le mouvement moléculaire nécessaire à la fusion. On l'appelle chaleur de fusion. Cette chaleur est libérée par le liquide pendant la congélation.

Température normale de fusion des corps purs

La température normale de fusion est donnée par la relation de Constantinou et Gani, qui est de la forme suivante :

$$\exp(T_m/t_{m0}) = \sum_i N_i t_{m1i} + \sum_j M_j t_{m2j} \quad (2.8)$$

Où : $t_{m0} = 102.425 \text{ K}$

T_m est la température normale de fusion, en °K.

II.2.1.4 Enthalpie standard de formation[4]

Définition: La chaleur de formation d'un corps pur représente la chaleur nécessaire pour former ce corps à partir de ces éléments dans des conditions standards ($T=298 \text{ K}$, $P=1 \text{ atm}$). L'enthalpie de formation des éléments naturels est nulle.

Enthalpie standard de formation des corps purs

Pour calculer l'enthalpie standard de formation Constantinou et Gani ont proposé la formule suivante :

$$\Delta H_f - h_{f0} = \sum_i N_i h_{f1i} + \sum_j M_j h_{f2j} \quad (2.9)$$

Où : $h_{f0} = 10.835 \text{ kJ / mol}$

ΔH_f est l'enthalpie standard de formation, en kJ /mol.

II.2.1.5 Enthalpie standard de vaporisation[4]

Définition : Lorsqu'un liquide se transforme en vapeur, ses molécules se séparent les unes des autres. Afin de surmonter les forces d'attraction qui les retiennent ensemble, ces molécules doivent accomplir un certain travail. L'énergie requise pour faire ce travail est appelée chaleur de vaporisation.

La chaleur de vaporisation est absorbée par le liquide qui se change en vapeur ; la même quantité de chaleur est rejetée par la vapeur qui revient à l'état liquide.

Les forces d'attraction entre les molécules d'un liquide sont considérablement plus fortes que celles des gaz. Pour séparer les molécules d'un liquide et le convertir en vapeur, on doit

faire absorber par ce liquide des quantités importantes de chaleur, cette quantité est nécessaire pour vaporiser à température et pression constante une unité de poids ou une mole d'un liquide est appelée chaleur latente de vaporisation (enthalpie de vaporisation). Elle est égale à la différence des enthalpies de la vapeur et celle du liquide saturé à la température considérée.

Enthalpie standard de vaporisation des corps purs

Pour calculer l'enthalpie standard de vaporisation Constantinou et Gani ont proposé la formule suivante :

$$\Delta H_v - h_{v0} = \sum_i N_i h_{vi} + \sum_j M_j h_{vj} \quad (2.10)$$

Où : $h_{v0} = 6.829 \text{ kJ / mol}$

ΔH_v est l'enthalpie standard de vaporisation, en kJ /mol.

II.2.1.6 Energie standard de Gibbs [4]

Energie standard de Gibbs des corps purs

Constantinou et Gani ont proposé la formule suivante Pour calculer l'énergie standard de Gibbs de formation.

$$\Delta G_f - g_0 = \sum_i N_i g_{fi} + \sum_j M_j g_{fj} \quad (2.11)$$

Où : $g_0 = -14.828 \text{ kJ / mol}$

ΔG_f est l'énergie standard de Gibbs de formation, en kJ /mol.

II.2.1.7 Facteur acentrique [11]

Définition: Le facteur acentrique de Pitzer(1955) a devenu l'un des propriétés les plus importantes utilisées dans les calculs correspondants états des composés et des mélanges purs. La définition du facteur acentrique de Pitzer (1955) caractérise la non-sphéricité des interactions moléculaires.

$$\omega = -1 - \log_{10} (P_r^{sat})_{Tr=0.7} \quad (2.12)$$

La valeur du facteur acentrique est zéro pour les gaz nobles et plus que zéro pour les substances polyatomiques.

Facteur acentrique des corps purs

Constantinou et Gani ont proposé une relation de la formule suivante :

$$\exp(\omega/a)^b - C = \sum_i N_i \omega_{1i} + \sum_j M_j \omega_{2j} \quad (2.13)$$

Où : $a = 0.4085$, $b = 0.5050$, $C = 1.1507$

ω est le facteur acentrique.

II.2.1.8 Volume molaire liquide à 298 K [11]

Définition : A cause des forces d'attraction intermoléculaires, les liquides conservent un volume défini. Ils ne se dilatent pas à la façon des gaz qui se répandent dans tout l'espace mis à leur disposition. Cependant, étant donné que les molécules d'un liquide glissent librement les unes sur les autres, le liquide épouse la forme de son contenant.

Le volume molaire d'un corps pur est défini comme étant le volume qu'occupe une mole de ce corps à la température T.

Volume molaire liquide des corps purs

Constantinou et Gani ont proposé une formule pour calculer le volume molaire liquide, elle est de la forme :

$$V_l - d = \sum_i N_i V_{li} + \sum_j M_j V_{2j} \quad (2.14)$$

Où : $d = 0.01211 \text{ m}^3 / \text{k mol}$

V_l est le volume molaire liquide à 298 °K, en m^3 / kmol

II.2.1.9 Capacité calorifique des gaz[3]

Définition : La capacité calorifique, appelée aussi la chaleur spécifique, représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une substance pour élever sa température de 1 kelvin.

La chaleur spécifique à pression constante C_p et celle à volume constant C_v sont liées par la relation suivante :

$$C_p = C_v + R \quad (2.15)$$

1. Capacité calorifique des corps purs :

Joback a proposé une corrélation permet d'estimer la capacité calorifique des gaz à différentes températures. L'équation qu'il a proposée est la suivante :

$$C_p^\circ = \left(\sum_j n_j A - 37.93 \right) + \left(\sum_j n_j B + 0.210 \right) T + \left(\sum_j n_j C - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j D + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (2.16)$$

Où : A, B, C et D sont des contributions des groupes (voir appendice (table 5))

C_p° est la capacité calorifique, en cal / g-mol K.

2. Capacité calorifique de mélanges des corps purs[3]

On peut obtenir la Capacité calorifique des mélanges de corps purs à partir de la relation de Kay qui est de la forme suivante.

$$C_{pm}^\circ = \sum_i y_i C_{pi}^\circ \quad (2.17)$$

Où : C_{pm}° est la capacité calorifique du mélange, en cal / g-mol K

y_i est la fraction molaire du composant i dans le mélange.

II.2.2 Propriétés secondaires

II.2.2.1 Facteur de compressibilité critique

1. Facteur de compressibilité critique des corps purs[2]

Le facteur de compressibilité critique est défini comme suit :

$$Z_c = P_c V_c / RT_c \quad (2.18)$$

Il est généralement compris entre 0.23 et 0.30, les valeurs faibles sont celles des composés très polaires[10].

2. Facteur de compressibilité critique de mélange des corps purs[2]

On peut aussi estimer le facteur de compressibilité critique de mélange des corps purs à partir de la relation (2.18), on obtient.

$$Z_{cm} = P_{cm} V_{cm} / RT_{cm} \quad (2.19)$$

Où : Z_{cm} est le facteur de compressibilité critique du mélange.

P_{cm} est la pression critique du mélange, en atm.

V_{cm} est le volume critique du mélange, en cm^3 .

T_{cm} est la température critique du mélange, en $^{\circ}\text{K}$.

R est le constant des gaz.

II.2.2.2 Masse volumique [2]

II.2.2.1.1 Masse volumique des corps purs liquides

Gunn et Yamada ont proposé l'équation de Racket avec modification. Sa forme peut s'écrire comme suit :

$$\underline{\underline{\rho = M / [V R Z_{cr}^{\Phi(T_r, T_r^R)}]}} \quad (2.20)$$

Où :

$$Z_{cr} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (2.21)$$

Et

$$\Phi(T_r, T_r^R) = (1 - T_r)^{2/7} - (1 - T_r^R)^{2/7} \quad (2.22)$$

II.2.2.1.2 Masse volumique des corps purs gazeux

La relation générale des gaz parfaits nous permet de calculer la masse volumique des gaz.

$$\underline{\underline{\rho = P / R Z T}} \quad (2.23)$$

Où Z est donné par la relation de Virial.

$$\underline{\underline{Z = 1 + BP / R T}} \quad (2.24)$$

Et B est le second coefficient de Virial qui est calculé selon les cas suivants :

1. Gaz polaires

Pour les gaz polaires Vetere a donné une méthode pour calculer le second coefficient de Virial,

$$B = (f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \omega_p f^{(2)}) (R T_c / P_c) \quad (2.25)$$

$$f^{(0)} = 0.1445 - 0.330 / T_r - 0.1385 / T_r^2 - 0.0121 / T_r^3 \quad (2.26)$$

$$f^{(1)} = 0.073 + 0.460 / T_r + 0.50 / T_r^2 - 0.097 / T_r^3 - 0.0073 / T_r^8 \quad (2.27)$$

$$f^{(2)} = 0.1042 - 0.2717 / T_r + 0.2388 / T_r^2 - 0.0716 / T_r^3 - (1.502 \times 10^{-4}) / T_r^8 \quad (2.28)$$

$$\omega_p = (T_b^{1.72} / M) - 2.63 \quad (2.29)$$

2. Gaz non-polaires

Pour les gaz non-polaires, Tsonopoulos a modifié la relation proposée par Pitzer et Curl.

$$B = (f^{(0)} + \omega f^{(1)}) (R T_c / P_c) \quad (2.30)$$

$$f^{(0)} = 0.1445 - 0.330 / T_r - 0.1385 / T_r^2 - 0.0121 / T_r^3 - 0.000607 / T_r^8 \quad (2.31)$$

$$f^{(1)} = 0.0637 + 0.331 / T_r^2 - 0.423 / T_r^3 - 0.008 / T_r^8 \quad (2.32)$$

II.2.2.1.3 Masse volumique de mélange des corps purs

On peut obtenir la masse volumique d'un mélange à partir de relation de Kay :

$$\rho_m = \sum_i y_i \rho_i \quad (2.33)$$

Où : ρ_m est la masse volumique du mélange, en g / cm³.

ρ_i est la masse volumique du composant i dans le mélange

y_i est la fraction molaire du composant i.

II.2.2.3 Viscosités [3]

Définition : La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres.

La viscosité joue un rôle important dans de nombreux procédés industriels qui mettent en jeu des écoulements de fluides ou de transfert de quantité de mouvement.

II.2.2.3.1 Viscosité des corps purs gazeux

1. A basse pression

La méthode de Chapman-Enskog nous permet de calculer la viscosité des gaz à basse pression. Elle s'écrit comme suit :

$$\eta_g = 26.69 (TM)^{0.5} / (\sigma^2 \Omega_v) \quad (2.34)$$

σ, Ω_v sont calculés selon les cas suivants :

1.1 Gaz non-polaires

Pour les gaz non-polaires, Lennard et Jones ont donné Les équations suivantes :

$$\sigma = (2.3551 - 0.087 \omega) / (P_c / T_c)^{1/3} \quad (2.35)$$

$$\Omega_v = (A / T^{*B}) + (C / \exp DT^*) + (E / \exp FT^*) \quad (2.36)$$

$$A = 1.16145 \quad B = 0.14874 \quad C = 0.52487 \quad D = 0.77320$$

$$E = 2.16178 \quad F = 2.43787$$

$$T^* = T / (\varepsilon / k) \quad (2.37)$$

$$\varepsilon / k = (0.7915 + 0.1693 \omega) T_c \quad (2.38)$$

1.2 Gaz polaires

Brokaw a proposé pour les gaz polaires les formules suivantes :

$$\sigma = (1.585 V_b / (1 + 1.3 \delta^2))^{1/3} \quad (2.39)$$

$$\Omega_v = (A / T^{*B}) + (C / \exp DT^*) + (E / \exp FT^*) + 0.2 \delta^2 / T^* \quad (2.40)$$

$$A = 1.16145 \quad B = 0.14874 \quad C = 0.52487 \quad D = 0.77320$$

$$E = 2.16178 \quad F = 2.43787$$

$$T^* = T / (\varepsilon / k) \quad (2.41)$$

$$\varepsilon / k = (1.18)(1 + 1.3 \delta^2) T_b \quad (2.42)$$

$$\delta = 1.94 \times 10^3 \mu_p / V_b T_b \quad (2.43)$$

2. A pression élevée

Pour la détermination de la viscosité des gaz à basse pression Reichenberg a développé une corrélation qui est applicable pour les gaz polaires et non-polaires. Elle est de la forme suivante.

$$\eta_g / \eta_g^0 = 1 + (1 - 0.45 q) [(AP_r^{1.5}) / (BP_r + (1 + CP_r^D)^{-1})] \quad (2.44)$$

Où : η_g^0 est la viscosité à basse pression en μP

Les constantes A, B, C et D sont données comme suit :

$$A = \frac{\alpha_1}{T_r} \exp(\alpha_2 T_r^{-\alpha_3}) \quad B = \Lambda (\beta_1 T_r - \beta_2)$$

$$C = \frac{\gamma_1}{T_r} \exp(\gamma_2 T_r^{-\gamma_3}) \quad D = \frac{\delta_1}{T_r} \exp(\delta_2 T_r^{-\delta_3})$$

$$\alpha_1 = 1.9824 \times 10^{-3} \quad \alpha_2 = 5.2683 \quad \alpha_3 = 0.5767$$

$$\beta_1 = 1.6552 \quad \beta_2 = 1.2760$$

$$\gamma_1 = 0.1319 \quad \gamma_2 = 3.7035 \quad \gamma_3 = 79.8678$$

$$\delta_1 = 2.9496 \quad \delta_2 = 2.9190 \quad \delta_3 = 16.6169$$

$$q = \frac{668 (\mu_p)^2 P_c}{T_c^2}$$

II.2.2.3.2 Viscosité des corps purs liquides

1. A basse température

Pour l'estimation de la viscosité de liquides à basse température Prezdziecki et Sridhar ont proposé la technique suivante :

$$\eta_L = \frac{V_0}{E (V - V_0)} \quad (2.45)$$

Où : η_L est la viscosité liquide en cP

V est le volume molaire liquide en cm^3/mole

Et les paramètres E et V_0 sont définis comme suit :

$$E = -1.12 + \frac{V_c}{12.94 + 0.10 M - 0.23 P_c + 0.042 T_m - 11.58 (T_m / T_c)} \quad (2.46)$$

$$V_0 = 0.0085 \omega T_c - 2.02 + \frac{V_f}{0.342 (T_m / T_c) + 0.894} \quad (2.47)$$

Où : T_c est la température critique, en K

P_c est pression critique, en bar

V_c est le volume critique, en cm^3/mole

M est masse moléculaire, en g / mole

T_m est le point de fusion, en °K.

ω est le facteur acentrique.

V_f est le volume molaire liquide à T_m , en $\text{cm}^3 / \text{mole}$

Le volume en fonction de la température se détermine par la méthode suivante :

$$V(T) = \frac{F(T)}{F(T^R)} V^R \quad (2.48)$$

Où : T^R est la température de référence, en °K

V^R est le volume de référence, en $\text{cm}^3 / \text{mole}$.

La fonction F est donnée comme suit :

$$F(T) = H1(1 - \omega H2) \quad (2.49)$$

$$\text{Où : } H1 = 0.33593 - 0.33953 T_r + 1.51941 T_r^2 - 2.02512 T_r^3 + 1.11422 T_r^4 \quad (2.50)$$

$$H2 = 0.29607 - 0.09045 T_r - 0.04842 T_r^2 \quad (2.51)$$

2. A température élevée

Letsou et Stiel ont proposé une corrélation pour l'estimation de la viscosité de liquides à température élevée. Cette corrélation est applicable pour une température réduite comprise entre 0.76 et 0.98.

$$\underline{\underline{\eta_{L, \xi} = (\eta_{L, \xi})^{(0)} + \omega(\eta_{L, \xi})^{(1)}}} \quad (2.52)$$

$$(\eta_{L, \xi})^{(0)} = 0.015147 - 0.02135 T_r + 0.0075 T_r^2 \quad (2.53)$$

$$(\eta_{L, \xi})^{(1)} = 0.042552 - 0.07674 T_r + 0.0340 T_r^2 \quad (2.54)$$

$$\xi = T_c^{1/6} / M^{1/2} P_c^{2/3} \quad (2.55)$$

II.2.2.3.3 Viscosité de mélange des corps purs gazeux

1. A basse pression

Wilke a proposé une méthode pour la détermination de la viscosité de mélange des gaz à basse pression. Elle a la forme suivante :

$$\underline{\underline{\eta_{gm} = \sum_{i=1}^n \left[y_i \eta_{gi} / \sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij} \right]}} \quad (2.56)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_{gi} / \eta_{gj})^{0.5} (M_j / M_i)^{0.25}\right]^2}{\left[8(1 + (M_i / M_j))\right]^{0.5}} \quad (2.57)$$

$$\Phi_{ji} = \frac{\eta_{gj}}{\eta_{gi}} \frac{M_i}{M_j} \Phi_{ij} \quad (2.58)$$

Où : η_{gm} est la viscosité du mélange.

η_{gi}, η_{gj} sont les viscosités des composés purs

M_i, M_j sont les masses molaires des composés purs

Pour un système binaire de 1 et 2 :

$$\eta_{gm} = \frac{y_1 \eta_{g1}}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_{g2}}{y_2 + y_1 \Phi_{21}} \quad (2.59)$$

Où : η_{gm} est la viscosité du mélange

η_{g1}, η_{g2} est la viscosités du composés purs

y_1, y_2 sont les fractions molaires

et

$$\Phi_{12} = \frac{\left[1 + (\eta_{g1} / \eta_{g2})^{0.5} (M_2 / M_1)^{0.25}\right]^2}{\left[8(1 + (M_1 / M_2))\right]^{0.5}}$$

$$\Phi_{21} = \frac{\eta_{g2}}{\eta_{g1}} \frac{M_1}{M_2} \Phi_{12}$$

2. A pression élevée :

Pour l'estimation de la viscosité de mélange des gaz à pression élevée, Dean et Stiel ont proposé la corrélation suivante :

$$(\eta_{gm} - \eta_{gm}^{\circ}) \xi_m = (1.08) \left[\exp(1.439 \rho_{rm}) - \exp(-1.111 \rho_{rm}^{1.858}) \right] \quad (2.60)$$

Où : η_{gm} est la viscosité du mélange à pression élevée, μP

η_{gm}° est la viscosité du mélange à basse pression, μP

$\rho_{r,m}$ est la masse volumique réduite du mélange, ρ_m / ρ_{cm}

ρ_m est la masse volumique du mélange, g-mol / cm^3 .

ρ_{cm} est la masse volumique critique du mélange, g-mol / $cm^3 = P_{cm} / [Z_{cm} R T_{cm}]$.

$$\xi_m = T_{Cm}^{1/6} / M_m^{1/2} P_{Cm}^{2/3}$$

Le poids moléculaire M_m du mélange est une moyenne de fractions molaires.

$$T_{Cm} = \sum_i y_i T_{Ci} \quad (2.61)$$

$$V_{Cm} = \sum_i y_i V_{Ci} \quad (2.62)$$

$$M_m = \sum_i y_i M_i \quad (2.63)$$

$$Z_{Cm} = \sum_i y_i Z_{Ci} \quad (2.64)$$

$$P_{Cm} = Z_{Cm} R T_{Cm} / V_{Cm} \quad (2.65)$$

II.2.2.3.4 Viscosité de mélange des corps purs liquides

La viscosité de mélanges des liquides peut estimer par la corrélation donnée par McAllister.

$$\underline{\underline{\ln(\eta_{l,m}) = \sum_i y_i \ln(\eta_{l,i})}} \quad (2.66)$$

II.2.2.4 Volume molaire d'ébullition [2]

Tyn et Calus ont proposé une corrélation nécessite la connaissance du volume critique, elle est défini comme suit :

$$\underline{\underline{V_b = 0.285 V_C^{1.048}}} \quad (2.67)$$

II.2.2.5 Facteur polaire de Stiel [2]

Le facteur polaire de Stiel est défini comme suit :

$$\underline{X = \log_{10} P_{\text{vpr}} (\text{à } T_r = 0.6) + 1.70\omega + 1.552} \quad (2.68)$$

Où : ω est le facteur acentrique.

P_{vpr} est la pression de vapeur à température réduite $T_r = 0.6$.

On évoque ici que le facteur polaire de Stiel est nécessaire pour l'estimation de quelques propriétés secondaires.

II.2.2.6 Pression de vapeur[2]

Définition : Lorsqu'un liquide est dans un vase clos, le phénomène de l'évaporation a lieu puisque, certaines molécules quittent la phase liquide. Dans cette situation, les molécules de la phase gazeuse ne disposent que d'un espace limité pour évoluer. Certaines d'entre elles retombent dans le liquide ; c'est le phénomène de la condensation. Il s'établit rapidement un équilibre dynamique à l'intérieur du vase clos où deux phénomènes opposés, l'évaporation et la condensation, se produisent à la même vitesse.

Lorsque l'équilibre est atteint, aucun changement ne semble se produire. En réalité, à chaque instant un certain nombre de molécules quittent le liquide tandis qu'un nombre égal passent de la vapeur au liquide.

La pression qu'exercent les molécules de la vapeur au-dessus du liquide s'appelle *pression de vapeur*. Cette pression ne dépend que de la température et de la nature du liquide ; elle n'est aucunement influencée par la quantité de liquide.

Pour la détermination de la pression de vapeur, Pitzer a proposé la corrélation suivante :

$$\underline{\ln P_{\text{vpr}} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)} \quad (2.69)$$

Où : $f^{(0)}$ et $f^{(1)}$ sont des fonctions données par Lee et Kesler comme suit :

$$f^{(0)}(T_r) = 5.92714 - (6.09648 / T_r) - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (2.70)$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15.2518 - (15.6857 / T_r) - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (2.71)$$

II.2.2.7 Tension superficielle[2]

Définition : Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δGS . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre

d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée *tension superficielle* (TS), elle est exprimée en ergs / cm², ou en dyne / cm. Elle s'écrit alors :

$$TS = (\delta GS / \delta S)_{T,P}$$

Où : δGS est l'énergie libre de surface.

δS est la surface correspondant à 1 cm².

T est la température, en °K.

P est la pression, en atm.

A la température réduite comprise entre 0.45 et 0.65, la tension superficielle, pour beaucoup de liquides organiques a une valeur variant de 20 à 40 dyne / cm. La valeur de la tension superficielle de l'eau est égale à 72.8 dyne / cm à 20°C. Pour les métaux à l'état liquide, la tension superficielle est comprise entre 300 et 600 dyne / cm, elle est de 471.6 dyne / cm pour le mercure à 20°C, et de 1819 dyne / cm pour le platine à l'état fondu (2000°C) [9].

II.2.2.7.1 Tension superficielle des corps purs

1. Liquides non-polaires

Pour l'estimation de la tension superficielle des liquides non-polaires, Brock et Bird ont proposé la corrélation suivante :

$$\underline{TS = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q(1 - T_r)^{11/9}} \quad (2.72)$$

Où :

$$Q = 0.1207 [1 + [(T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br})]] - 0.281 \quad (2.73)$$

2. Liquides polaires

L'utilisation de l'équation de Hakim et al. Nous permet d'estimer la tension superficielle de liquides polaires. Cette équation est donnée comme suit :

$$\underline{TS = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q[(1 - T_r) / 0.4]^m} \quad (2.74)$$

Où TS est la tension superficielle de liquides polaires en dyne / cm

P_c est la pression critique en atm.

T_c est la température critique en °K.

$$Q_p = 0.1574 + 0.359 \omega - 1.769 X - 13.69 X^2 - 0.510 \omega^2 + 1.298 \omega X$$

$$m = 1.210 + 0.5385 \omega - 14.61 X - 30.07 X^2 - 1.656 \omega^2 + 22.03 \omega X$$

$$X = \log P_{\text{vpr}} (\text{à } T_r = 0.6) + 1.70 \omega + 1.552$$

ω est le facteur acentrique.

II.2.2.7.2 Tension superficielle de mélange des corps purs

L'utilisation de la corrélation de Macleod-Sugden nous permet d'estimer la tension superficielle des mélanges. Elle a la forme suivante :

$$\underline{\underline{TS_m^{1/4} = \rho_{l,m} \sum_i^n y_i TS_i^{1/4} / \rho_{l,i}}} \quad (2.75)$$

Où : TS_m est la tension superficielle du mélange en dyne / cm.

TS_i est la tension superficielle du composé i dans le mélange.

$\rho_{l,m}$ est la masse volumique du mélange en g / cm^3 .

$\rho_{l,i}$ est la masse volumique du composé i dans le mélange.

y_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange.

II.2.2.8 Capacité calorifique des liquides [2]

1. Capacité calorifique des corps purs

Sternling et Brown ont proposé la corrélation suivante :

$$\underline{\underline{(C_{pl} - C_p^\circ) / R = (0.5 + 2.2 \omega) [3.67 + 11.64(1 - T_r)^4 + 0.634(1 - T_r)^{-1}]} \quad (2.76)$$

2. Capacité calorifique de mélange des corps purs

On peut obtenir la Capacité calorifique des mélanges de corps purs à partir de la relation de Kay qui est de la forme suivante :

$$\underline{\underline{C_{pLm} = \sum_i y_i C_{pLi}}} \quad (2.77)$$

Où : C_{pLm} est la capacité calorifique du mélange liquide en cal / g-mol K

C_{pLi} est la capacité calorifique du composé i dans le mélange.

y_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange

II.2.2.9 Conductivité thermique [2]

Définition : La conductivité thermique exprime le flux de chaleur dans un milieu, rapporté à l'unité de temps de surface perpendiculaire à la direction du flux et du gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie. La conductivité thermique des liquides est généralement indépendante de la pression, sauf au voisinage du point critique où le liquide devient similaire à un gaz dense. Celle des gaz est étroitement liée à la pression du gaz.

II.2.2.9.1 Conductivité thermique des corps purs gazeux

1. A basse pression

Eucken a proposé une corrélation basée sur la connaissance de la capacité calorifique, la viscosité et la masse molaire. Elle est de la forme suivante :

$$\lambda_g = (3.52 + 2.20C_p^o)(\eta_g / M) \quad (2.78)$$

Où : λ_g est la conductivité en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$.

2. A Pression élevée

Stiel et Thodos ont proposé la corrélation suivante :

$$(\lambda_g - \lambda_g^o)\Gamma Z_c^5 = f(\rho_r) \quad (2.79)$$

Où : λ_g^o est la conductivité thermique à basse pression, en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

ρ_r est la masse volumique réduite = ρ / ρ_c

- pour $\rho_r < 0.5$

$$f(\rho_r) = (14.0 \times 10^{-8}) (\exp(0.535 \rho_r) - 1)$$

- pour $0.5 < \rho_r < 2.0$

$$f(\rho_r) = (13.1 \times 10^{-8}) (\exp(0.67 \rho_r) - 1.069)$$

- pour $2.0 < \rho_r < 2.8$

$$f(\rho_r) = (2.976 \times 10^{-8}) (\exp(1.155 \rho_r) + 2.016)$$

$$\Gamma = T_c^{1/6} M^{1/6} / P_c^{2/3}$$

II.2.2.9.2 Conductivité thermique des corps purs liquides

Sato et Riedel ont proposé une corrélation basée sur la connaissance de la masse molaire, la température réduite et la température d'ébullition réduite. Elle est de la forme suivante :

$$\lambda_L = \frac{(2.64 \times 10^{-3} / M)(3 + 20(1 - T_r)^{2/3})}{(3 + 20(1 - T_{rb})^{2/3})} \quad (2.80)$$

Où : λ_L est la conductivité thermique en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

II.2.2.9.3 Conductivité thermique de mélange des corps purs gazeux

1. A basse pression

Mason et Saxena ont proposé la corrélation suivante :

$$\lambda_{gm} = \sum_{i=1}^n \left[y_i \lambda_{gi} / \sum_{j=1}^n y_j A_{ij} \right] \quad (2.81)$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + (\lambda_{gi} / \lambda_{gj})^{0.5} (M_j / M_i)^{0.25} \right]^2}{\left[8 (1 + (M_i / M_j)) \right]^{0.5}} \quad (2.82)$$

$$A_{ji} = \frac{\lambda_{gj}}{\lambda_{gi}} \frac{M_i}{M_j} A_{ij} \quad (2.83)$$

$$(\lambda_{gi} / \lambda_{gj}) = \frac{\Gamma_j \exp(0.0464 T_{ri}) \exp(-0.2412 T_{ri})}{\Gamma_i \exp(0.0464 T_{rj}) \exp(-0.2412 T_{rj})} \quad (2.84)$$

$$\Gamma = T_c^{1/6} M^{1/6} / P_c^{2/3}$$

Où ; λ_{gm} est conductivité thermique du mélange, en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

$\lambda_{gi}, \lambda_{gj}$ est conductivité thermique des composés purs.

M_i, M_j sont les masses molaires des composés purs.

2. A pression élevée

L'utilisation de la méthode de Stiel et Thodos pour les mélanges nous permet d'estimer la conductivité thermique de mélange des gaz à pression élevée.

$$\underline{(\lambda_{gm} - \lambda_{gm}^{\circ}) \Gamma Z_{cm}^5 = f(\rho_{rm})} \quad (2.85)$$

Où : λ_{gm} est la conductivité thermique du mélange en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

λ_{gm}° est la conductivité thermique du mélange à basse pression, en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

ρ_{rm} est la masse volumique réduite du mélange = ρ_m / ρ_{cm}

- pour $\rho_{rm} < 0.5$

$$f(\rho_{rm}) = (14.0 \times 10^{-8}) (\exp(0.535 \rho_{rm}) - 1)$$

- pour $0.5 < \rho_{rm} < 2.0$

$$f(\rho_{rm}) = (13.1 \times 10^{-8}) (\exp(0.67 \rho_{rm}) - 1.069)$$

- pour $2.0 < \rho_{rm} < 2.8$

$$f(\rho_{rm}) = (2.976 \times 10^{-8}) (\exp(1.155 \rho_{rm}) + 2.016)$$

$$\Gamma = T_{cm}^{1/6} M_m^{1/6} / P_{cm}^{2/3}$$

II.2.2.9.4 Conductivité thermique de mélange des corps purs liquides

L'équation suivante nous permet d'estimer la conductivité thermique de mélange des liquides.

$$\underline{\lambda_{l,m} = \sum_i w_i \lambda_{L,mi}^{-2}} \quad (2.86)$$

Où : $\lambda_{l,m}$ est la conductivité thermique du mélange en $\mu\text{cal} / \text{cm s K}$

w_i est la fraction massique du composé i dans le mélange.

II.2.2.10 Moment dipolaire [9]

Définition : Le moment dipolaire mesure la polarité des molécules ; cette polarité est due à un transfert de charge (nuage électronique), entre des atomes liés par des liaisons ; il est évident que pour les molécules symétriques il n'y a pas de déplacement du nuage électronique. Le moment dipolaire est nul.

Watanisiri Owens et Starling ont proposé la corrélation suivante pour l'estimation du moment dipolaire :

$$\underline{\mu_p = (u_1 / u_4) + (u_2 / u_3)} \quad (2.87)$$

avec :

$$u_1 = [(197.933 / M) + (0.039177 M)] \times (V_c / T_c)$$

$$u_2 = 0.318350 \times 10^{-2} \times V_c + 0.956274 \times 10^{-2} \times T_b - 0.54790 \times 10^{-3} \times \text{HUNP}$$

$$u_3 = - 1.34634 + 0.906609 \times \ln M$$

$$u_4 = - 4.85638 - 0.013548 \times M + 0.271994 \times 10^{-3} \times M^2 + 1.04024 \times \ln M$$

$$\text{HUNP} = - 10397.5 + 46.2881 \times T_b - 1373.91 \times (T_b)^{1/2} + 4595.81 \times \ln T_b$$

Où: μ_p est le moment dipolaire de la substance, en debye.

M est la masse molaire de la substance.

T_c est la température critique de la substance, en °K.

V_c est la volume critique de la substance, en $\text{cm}^3 / \text{g-mol}$.

T_b est la température d'ébullition de la substance, en °K.

Il est même possible de déduire le moment dipolaire réduit μ_r qui est un critère dimensionnel.

$$\mu_r = 100 \mu_p / (0.580489 T_c V_c)^{1/2}$$

2.88

chapitre III

Base de données

Introduction

La synthèse, la conception et l'optimisation des procédés industriels dépendent fortement de la disponibilité des données thermophysiques de propriété pour les substances pures et les mélanges. Si les données ne sont pas disponibles, aucune procédure de simulation ou la faisabilité d'étude n'est possible. Si les données ne sont pas fiables, le fonctionnement de l'appareil ne peut pas être garanti et les coûts figurés à l'avance peuvent être des nombres sans valeur. Sans accès à une base de données numérique et si la littérature ne contient pas des valeurs, les seules possibilités sont de mesurer les données ou les calculer avec une méthode de contribution de groupe ou une routine différente d'évaluation. La première alternative sera chère et longue, la seconde produira des données avec fiabilité inconnue dans la plupart des cas. Par conséquent l'accès à une base de données thermophysiques de propriété sera le premier choix.

L'objectif de cette partie dans notre programme est de réaliser une base de données simple au niveau de notre institut contient un nombre des constituants purs les plus utilisés à l'échelle industrielle avec leurs propriétés.

III.1 Les bases de données dans le monde

III.1.1 DIPPR (Design Institute for Physical Property Data)

La base de données DIPPR est développée par the American Institute of Chemical Engineers(AIChE). Elle compile 1,200 constituants chimiques avec 39 propriétés physiques et thermodynamiques (sans ou avec la variation de la température).

III.1.2 DDB (Dortmund Data Bank)

La base de données DDB est développée par J. Gmehling et U. Onken à l'université de Dortmund (Allemagne). Elle contient toutes les données des mélanges VLE, LLE, Chaleur spécifique d'excès, Chaleur de mélange, Solubilité des gaz, Activité à dilution infinie rapportée

dans la littérature depuis 1890. Le DETHERM le client Internet donne l'accès on-line. Pour plus de détails consultez le site web de DECHEMA sur <http://www.dechema.de>.

III.1.3 La banque de données Lyngby (Lyngby Data Bank)

Cette banque de données est développée par A. Fredenslund et collaborateurs à l'université Technique de Denmark. Elle contient toutes les données LLE.

Remarque :

Les banques de données Lyngby et Dortmund regroupent les propriétés physiques et thermodynamiques d'environ 2.85 millions de données pour 100,000 systèmes (environ 16,000 substances pures et 84,000 mélanges).

III.2 La base de données élaborée

Dans notre travail, on a élaboré une base de donnée contient 103 constituants de différentes familles et des données expérimentales des propriétés suivantes : la masse molaire, les propriétés critiques (température, pression, volume et facteur de compressibilité), le facteur acentrique, température de fusion, température d'ébullition, l'enthalpie de fusion, l'enthalpie de combustion, l'énergie de Gibbs de formation, paramètre de solubilité, volume liquide molaire, le point flash et le moment dipolaire, rayon de giration, les paramètres de Mathias-Coperman et les paramètres d'Antoine. Ainsi que les équations qui calculent la densité liquide et solide, la pression de vapeur la chaleur de vaporisation, la capacité calorifique solide, la capacité calorifique idéale, le second coefficient de Virial, la viscosité liquide et vapeur, la conductivité thermique liquide et vapeur et la tension superficielle.

III.2.1 Le système de recherche

Dans notre base de données la recherche d'un composant se fait d'une manière simple, selon le nom du composé, sa structure, sa formule, le nombre de ProSim et le nombre de CAS, suivant les méthodes suivies par toutes les bases de données dans le monde.

- Recherche par nom : si l'utilisateur a le nom du composé, il peut obtenir ses propriétés lorsqu'il clique sur "Name" (dans Search by) et écrit le nom voulu éthane ou méthane...etc.
- Recherche par formule : si l'utilisateur connaît la formule du composé, il peut cliquer sur "Formula" (dans Search by) et écrit la formule C₂H₆ ou C₂H₆O...etc., pour obtenir les propriétés du constituant.

- Recherche par structure : l'utilisateur peut aussi obtenir les propriétés d'un composant à partir de sa structure lorsqu'il clique sur "Structure" (dans Search by) et écrit la structure. Par exemple CH₃CH₃ pour l'éthane.
- Recherche par identification de ProSim : par la connaissance de l'identification de ProSim l'utilisateur peut cliquer sur "ProSim number" (dans Search by) et écrit le nombre de ProSim. Par exemple 100 pour l'éthane.
- Recherche par nombre de CAS (CAS-number) : "CAS-number" (dans Search by) permet à l'utilisateur d'obtenir les propriétés d'un constituant. Par exemple pour l'éthane le nombre de CAS est 0-84-74.

III.2.2 L'affichage des résultats

- Lorsque l'utilisateur clique sur le nom du composant, les propriétés vont être affichées dans un carré blanc, il peut aussi obtenir les propriétés de plusieurs composants dans le même carré.
- Le bouton "Font" permet à l'utilisateur de changer la forme et la taille de l'écriture d'affichage.
- Lorsque l'utilisateur clique sur le bouton "Clear", l'affichage va être effacer, c.-à-d. il peut commencer une nouvelle recherche.
- Le bouton "Print" permet d'imprimer les résultats.

III.2.3 Système de sauvegarde

- Le bouton "Save" permet de sauvegarder les résultats dans un fichier de type rtf.
- Le programme permet à l'utilisateur de nommer ce fichier.
- Ce dernier est traitable par Word c.-à-d. l'utilisateur peut le modifier facilement.

III.2.4 L'ajout d'un nouveau composant

Notre base de données contient 103 constituants c.-à-d. un nombre très réduit par rapport à d'autres bases de données. Pour cela, on a mis dans notre programme le bouton "Add component". Cette dernière est protégée par un mot de passe et permet à l'utilisateur d'ajouter un nouveau constituants avec ses propriétés.

chapitre IV

Synthèse de séparation

Introduction

Presque chaque procédé chimique contient une partie en comportant la séparation d'un mélange à plusieurs composants en produits. Pour chacune des tâches de séparation résultantes, plus qu'une technique de séparation peut être faisable. En outre, puisque plus d'une tâche de séparation sera fréquemment exigée, le meilleur ordre des tâches de séparation doit être établi.

L'objectif de ce chapitre est de présenter une méthodologie pour la configuration des systèmes de séparation par une analyse systématique des rapports entre les propriétés physico-chimiques et les techniques de séparation qui exploitent un sous-ensemble de ces propriétés et les conditions auxquels la technique de séparations devient faisable.

Ce chapitre décrit la base théorique pour la méthodologie, cette dernière inclut des analyses systématiques d'un éventail des propriétés physiques et chimiques des composants du mélange à séparer, identification des techniques appropriées de séparation (qui exploitent les propriétés pour avoir la séparation) et l'identification des tâches de séparation (définition du problème de séparation en termes de binaire). Utilisant les rapports entre les propriétés physico-chimiques et les principes de séparation.

IV.1 Méthodologie

La méthodologie se compose de deux niveaux avec l'augmentation de complexité pour le niveau plus élevé. La solution de problème commence à partir du niveau 1 et procède au niveau le plus élevé.

Dans ce chapitre on va discuter uniquement le niveau 1, Ce dernier comprend les étapes suivantes :

IV.1.1 Etude d'état physique des composés dans le mélange

Dans cette étape on va choisir les conditions (pression et température) où tous les composants seront liquides. Par exemple un mélange contient H₂O, CH₃COOH, CH₃COOCH₃ et CH₃OH, à la température 298 K et la pression 1 atm tous les composés sont à l'état liquide[5].

IV.1.2 Génération de la matrice des pairs

Un mélange de n_c composés a $NB = n_c (n_c - 1) / 2$ pairs, pour chaque pair i , propriétés p_j , $j = 1, NP$, on définit le rapport suivant :

$$R_{ij} = P_{Aj} / P_{Bj}$$

Où : A et B indiquent les deux composants pour le pair i .

NP est le nombre total des propriétés.

Le calcul du R pour tous les pairs donne une matrice de dimension NB x NP, où les lignes sont les pairs et les colonnes sont les valeurs de R_{ij} .

Par exemple le mélange précédent contient 6 pairs sont : MeAc / MeOH, MeAc / H₂O, MeAc / HOAc, MeOH / H₂O, MeOH / HOAc et HOAc / H₂O [5].

IV.1.3 Identification de technique de séparation

Dans cette étape on applique la représentation de Yu et Lien (1994). Cette dernière permet la prévision du point auquel la technique de séparation est faisable. Par exemple, pour un rapport de point de fusion supérieur ou égale à 1.20 la cristallisation est très faisable, pour un rapport de point de fusion entre 1.10 et 1.20 la cristallisation est faisable tandis que pour un rapport de point de fusion inférieur ou égal à 1.10 la cristallisation est considérée infaisable (voir table IV.3). Noter que, en principe, si les valeurs du R_{ij} ne sont pas proche de l'unité, la technique de séparation est plus possible d'être capable d'exploiter les différences dans la propriété j pour le pair i et que la signification de la déviation de l'unité est différente pour différents rapports de technique de séparation de propriété. Dans tous les cas, cependant, le rapport de propriété proche (le rapprochement se varie pour différentes propriétés) de l'unité indique une tâche de séparation difficile.

Lorsque la tâche séparation est difficile, l'algorithme recommande l'utilisation d'un agent externe (tel que une membrane ou passoire moléculaire) ou l'utilisation d'un agent de séparation de masse (tel que un solvant). D'après Yu et Lien (1994), il est possible de déterminer le point auquel une technique de séparation est faisable pour une tâche binaire de séparation par la détermination de $U(R_{ij})$, la " distribution de possibilité ". $U(R_{ij})$ est calculé par la connaissance R_{ij} et le choix des indices (m, M, N, n) qui sont les limites supérieures et

inférieures du R , la règle suivante est appliquée pour identifier les techniques de séparation correspondant à chaque tâche de séparation (pair).

Pour un pair i et technique de séparation k , si:

$R_{ij} \leq m_{kj}, j = 1, NP$, alors la technique de séparation k est infaisable pour le paire i ,
et $U(R_{ij}) = 0.0$

$m_{kj} < R_{ij} < M_{kj}, j = 1, NP$

Alors la technique de séparation k est faisable pour le pair i , et $U(R_{ij}) = (R_{ij} - m_{kj}) (M_{kj} - m_{kj})$

$m_{kj} \leq R_{ij} < M_{kj}, j = 1, NP$

Alors la technique de séparation k est très faisable pour le pair i , et $U(R_{ij}) = 1.0$

$N_{kj} < R_{ij} < n_{kj}, j = 1, NP$

Alors la technique de séparation k est faisable pour le pair i et $U(R_{ij}) = (n_{kj} - R_{ij}) (n_{kj} - N_{kj})$.

$R_{ij} \geq n_{kj}, j = 1, NP$

Alors la technique de séparation k est infaisable pour le pair i , et $U(R_{ij}) = 0.0$

On répète la règle ci-dessus pour tous les pairs et les techniques de séparation accomplissent la recherche des techniques faisables de séparation [6].

Technique de séparation	Type de séparation	Propriétés importantes des composés purs
Absorption	Séparation de gaz	Paramètre de solubilité
Distillation azéotropique	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, formation des azéotropes, paramètre de solubilité
Distillation cryogénique	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, chaleur de vaporisation, point d'ébullition
Cristallisation	Séparation solide-liquide	Point de fusion, chaleur de fusion au point de fusion
Désublimation	Séparation vapeur-liquide	Point triple (température et / ou pression)
Distillation	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, chaleur de vaporisation, point d'ébullition
Séchage	Séparation vapeur-solide	Pression de vapeur, diffusivité
Distillation extractive	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, chaleur de vaporisation, point d'ébullition, paramètre de solubilité
Opération de flash	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, chaleur de vaporisation, point d'ébullition

Fractionnement de mousse	Séparation liquide	Tension superficielle
Membranes de séparation de gaz	Séparation de gaz	Température critique, volume de van der Waals
Echange ionique	Séparation liquide	Charge d'ion
Lixiviation (extraction solide-liquide)	Séparation solide-liquide	Paramètre de solubilité, diffusivité
Extraction liquide-liquide	Séparation liquide-liquide	Paramètre de solubilité
Membranes liquides	Séparation liquide	Paramètre de solubilité, volume molaire, rayon de giration, affinité au porteur
	Séparation de gaz	
Microfiltration	Séparation liquide	Taille, masse moléculaire
Adsorption moléculaire de passoire	Séparation de gaz	Diamètre cinétique, volume de van der Waals, polarisabilité, moment dipolaire
Condensation partielle	Séparation vapeur-liquide	Pression de vapeur, chaleur de vaporisation, point d'ébullition
Pervaporisation	Séparation vapeur-liquide	Volume molaire, paramètre de solubilité, moment dipolaire
Stripping	Séparation gaz-liquide	Paramètre de solubilité
Sublimation	Séparation vapeur-liquide	Point triple (température et / ou pression)
Extraction supercritique	Séparation liquide-liquide	Paramètre de solubilité, température critique, pression critique
Ultrafiltration	Séparation liquide	Taille, masse moléculaire

TableIV.1 les relations entre les techniques de séparation et les propriétés des composés purs

Numéro de propriété	Propriété	Classification	Fonction de T et ou P
P1	Diamètre cinétique	Structurelle	Non
P2	Volume de van der Waals	Structurelle	Non
P3	Diamètre moléculaire	Structurelle	Non
P4	Masse moléculaire	Structurelle	Non
P5	Rayon de giration	Structurelle	Non
P6	Volume molaire	Chimique	Oui
P7	Polarisabilité	Chimique	Non
P8	Moment dipolaire	Chimique	Non
P9	Température critique	Physique	Non
P10	Pression critique	Physique	Non
P11	Point de fusion	Physique	Oui
P12	Chaleur de fusion à T_m	Chimique	Oui
P13	Pression du point triple	Physique	Oui
P14	Température du point triple	Physique	Oui
P15	Point d'ébullition	Physique	Oui
P16	Pression de vapeur	Physique	Oui
P17	Chaleur de vaporisation	Physique	Oui
P18	Chaleur de réaction	Chimique	Oui
P19	Energie libre de Gibbs	Chimique	Oui
P20	Chaleur de formation	Chimique	Oui
P21	Charge d'ion	Chimique	Non
P22	Paramètre de solubilité	Physique	Oui
P23	Indice de réfraction	Physique	Oui
P24	Tension superficielle	Transport	Oui
P25	Indice de connectivité	Structurelle	Non
P26	Constant diélectrique	Structurelle	Oui
P27	Fonction de Kirkwood	Structurelle	Oui
P28	Facteur électrostatique	Structurelle	Oui
P29	Réfraction moléculaire	Structurelle	Oui
P30	Paramètre solvatochromique	Structurelle	Oui
P31	Densité	Physique	Oui
P32	Viscosité	Transport	Oui

Table IV.2 liste des propriétés importantes des composés purs et leur classification

Processus de séparation	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
Absorption	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Distillation azeotropique	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Distillation cryogénique	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.12	1.80	-	-	-
	M													1.17	2.40			
Cristallisation	m	-	-	-	-	-	-	-	-	1.20	-	-	-	-	-	-	-	-
	M									1.27								
Désublimation	m	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	1.10	-	-	-	-	-	-	-
	M									40.0	1.20							
Distillation	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.01	1.05	-	-	-
	M													1.02	1.50			
Distillation extractive	m	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	0.0	0.0	-	-	-
	M													1.00	1.00			
	N													1.12	1.50			
	n													1.15	2.00			
Operation de flash	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.23	10.0	-	-	-
	M													1.40	15.0			
Fractionnement de mousse	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.57
	M																	2.08
Membranes de séparation de gaz	m	-	1.07	-	-	-	-	-	-	1.10	-	-	-	-	-	-	-	-
	M		1.10							1.20								
Echange ionique	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-
	M																2.00	-

Lixiviation	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Extraction liquide-liquide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X
Membranes liquides	m	-	-	-	1.	1.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.20
	M	-	-	-	90	1.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.28
Microfiltration	m	-	-	2.00	1.90	1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	M	-	-	3.00	2.40	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Adsorption moléculaire de passoire	m	1.05	1.07	-	-	-	-	-	1.08	1.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	M	1.10	1.10	-	-	-	-	-	1.10	1.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condensation partielle	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.90
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.15
Pervaporisation	m	-	-	-	-	-	-	3.20	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	1.90
	M	-	-	-	-	-	-	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.50
Stripping	m	-	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	X
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sublimation	m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	1.10	-	-
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.0	1.20	-	-
Extraction supercritique	m	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	X
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Ultrafiltration	m	-	-	2.00	1.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table IV.3 Les valeurs recommandées pour les indices de la faisabilité de séparation

chapitre V

Structure et présentation du programme

Introduction

Les corrélations proposées dans le cadre de notre étude permettent de calculer individuellement différentes propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Le programme élaboré permet de prévoir quelques propriétés physiques et thermodynamiques connaissant simplement les groupes moléculaires, de consulter une base de données qui contient des données expérimentales des propriétés physiques et thermodynamiques des constituants purs les plus utilisés à l'échelle industrielle et finalement de connaître la faisabilité de quelques méthodes de séparation de mélange des corps purs à partir de ses propriétés.

Dans ce chapitre, on va présenter la manière d'utilisation de notre programme d'une façon schématisée et sa structure avec les organigrammes de chaque module.

V.1 Présentation du programme

Le programme élaboré est un ensemble des sous programmes écrit en Borland Delphi (version4) sous environnement Windows.

On a choisi le Delphi pour les raisons suivantes :

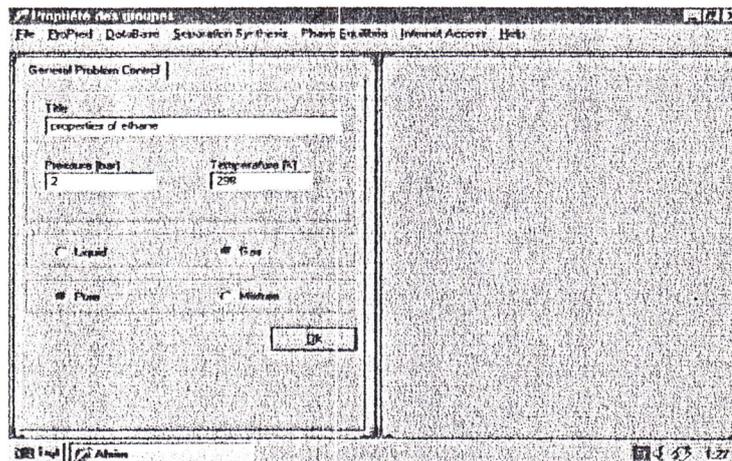
- C'est un langage visuel c.-à-d. nous permet de réaliser un programme avec une interface graphique, ce dernier est un type de format d'affichage qui permet à un utilisateur de choisir des commandes, de lancer des programmes et d'afficher des listes de fichiers et d'options en pointant sur des représentations pictographiques (des icônes) et sur des listes d'éléments de menu à l'écran. On effectue généralement des choix au moyen d'un clavier ou d'une souris.
- Il comprend des systèmes des bases de données.
- Il nous permet de créer des applications Internet.

Ce programme se compose de trois parties (modules) sont :

V.1.1 Prédiction des propriétés (ProPred)

Pour calculer les propriétés physiques et thermodynamiques d'un composant organique pur ou mélange, il faut passer par le module "ProPred" et définir bien les paramètres d'entré suivants sur la page "general problem control".

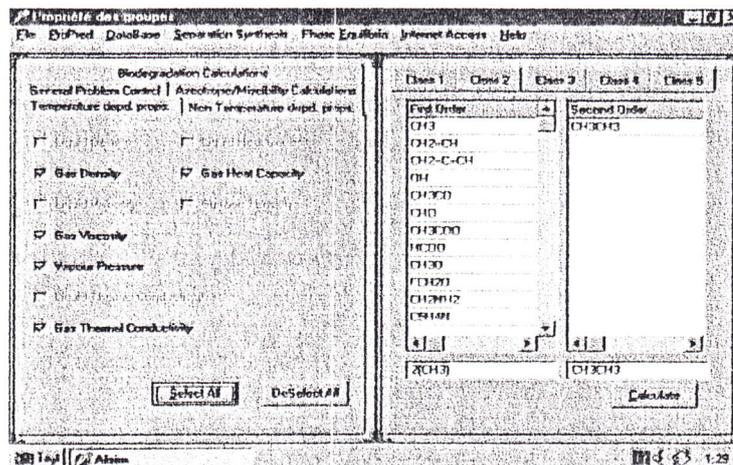
- 1) La valeur de la température (en kelvin)
- 2) La valeur de la pression (en atm).
- 3) L'état liquide ou gaz
- 4) Pur ou mélange



V.1.1.1 Cas des corps purs

Pour déterminer les propriétés d'un corps pur il faut :

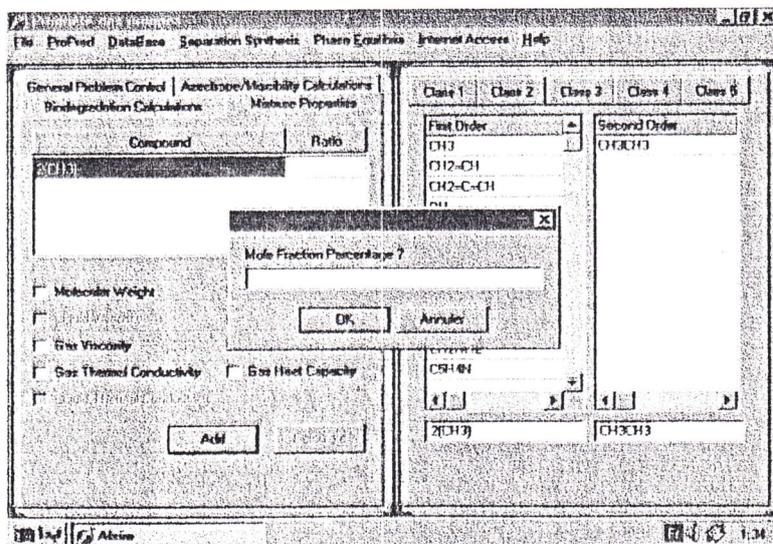
- Sélectionner les groupes moléculaires de premier et deuxième ordre.
- Sélectionner les propriétés.



V.1.1.2 Cas de mélange des corps purs

Pour déterminer les propriétés d'un mélange des corps purs, il faut :

- Choisir les groupes de premier et de second ordre.
- Donner le pourcentage molaire (X_i) du constituant.



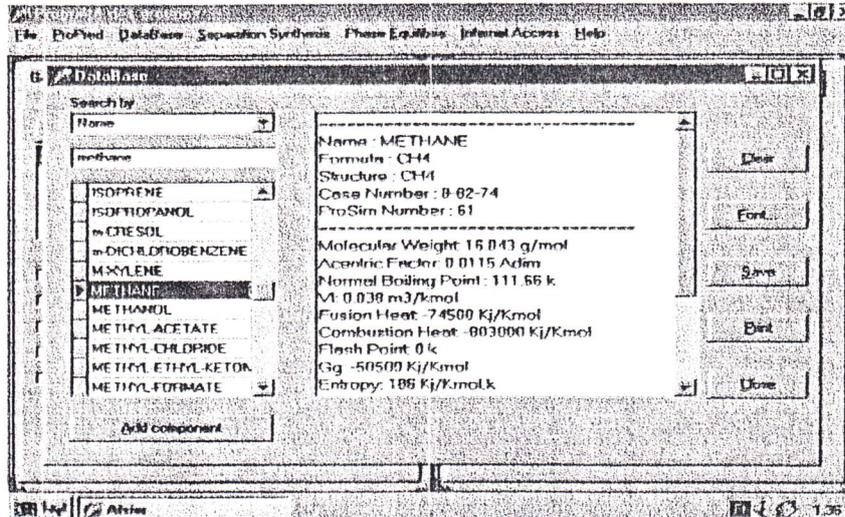
V.1.1.3 L'affichage des résultats

Le bouton "Calculate" permet à l'utilisateur de voir les résultats dans un tableau.

Property	Value	Unit	Method
Molecular Weight	30.06	g/mol	
Critical Temperature	305.41716949342	K	Constantinou & Gani
Critical Pressure	48.1737710146364	atm	Constantinou & Gani
Melting Point	91.3504527114208	K	Constantinou & Gani
Normal Boiling Point	184.553323616797	K	Constantinou & Gani
Gibbs Energy of Formation (298K)	-31.95	kJ/mol	Constantinou & Gani
Enthalpy of Vaporization (298K)	15.051	kJ/mol	Constantinou & Gani
Enthalpy of Formation (298K)	-81.951	kJ/mol	Constantinou & Gani

V.1.2 Base de données(DataBase)

Le système de recherche dans la base de données permet à l'utilisateur de connaître facilement des propriétés physiques et thermodynamiques d'un constituant.

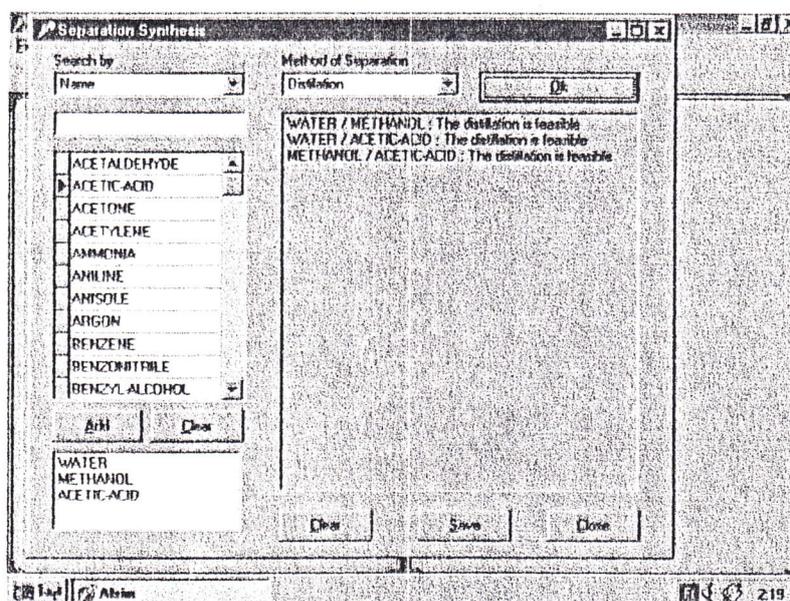


V.1.3 Synthèse de séparation(separation synthesis)

Ce module permet à l'utilisateur de connaître la faisabilité de quelques opérations unitaires pour la séparation d'un mélange contient trois constituants.

Le bouton "Add" ajoute à chaque fois un constituant

Le bouton "Ok" affiche les résultats.



V.2 Structure du programme

V.2.1 Organigramme du module "Prédictions de propriétés"

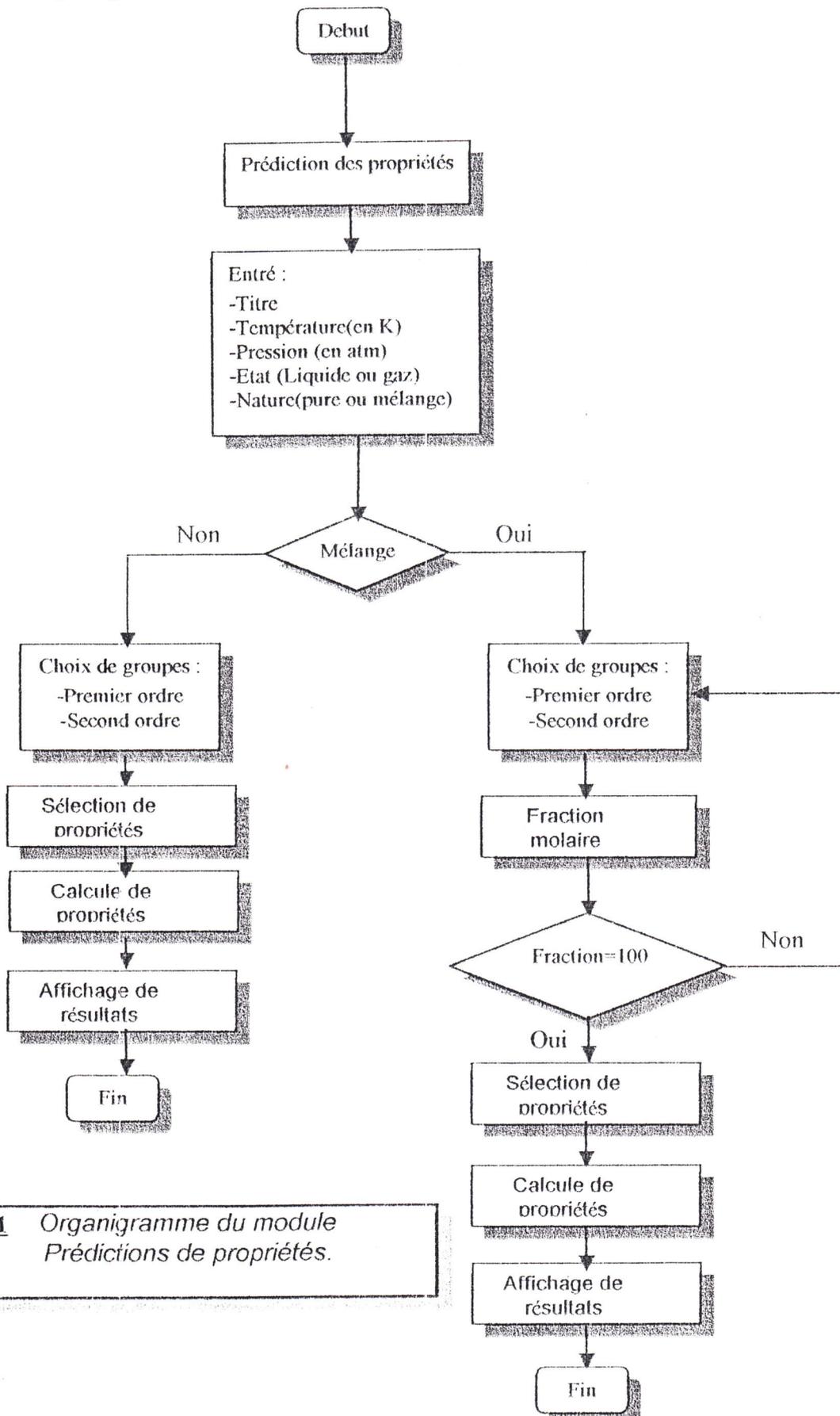


Figure V.1 Organigramme du module
Prédictions de propriétés.

V.2.2 Organigramme du module "base de données"

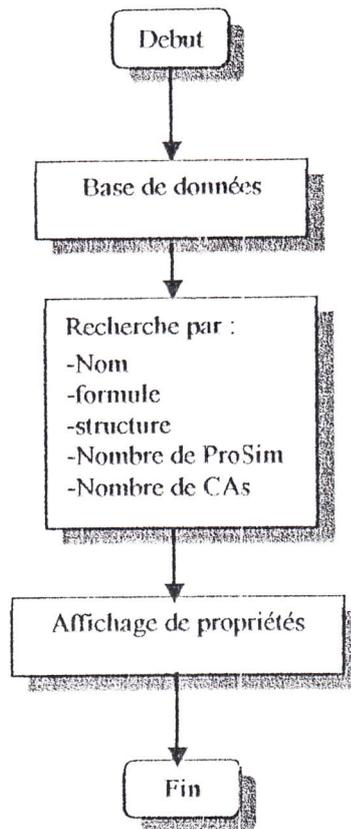
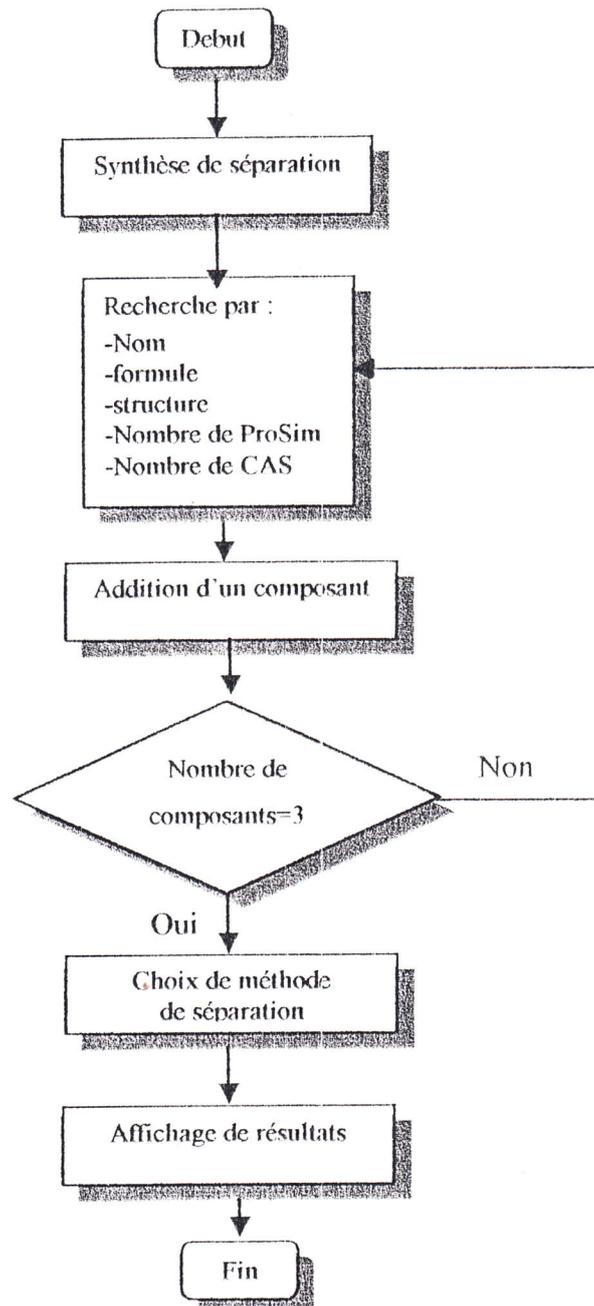


Figure V.2 Organigramme de module Base de données

V.2.3 Organigramme du module "synthèse de séparation"

**Figure V.3** Organigramme de module Synthèse de séparation

Chapitre VI

Résultats et discussions

Introduction :

Dans les chapitres précédents, on a parlé de méthodes corrélatives et leur importance dans le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques et la connaissance de la faisabilité de quelques méthodes de séparation, ainsi que la structure du programme élaboré. Dans ce chapitre on va donner quelques exemples de calcul à l'aide du programme, en basant sur la méthode de Gani et Constantinou car elle distingue entre les isomères, en comparant les résultats obtenus par l'estimation de premier ordre avec ceux de deuxième ordre, les résultats obtenus par la méthode de Gani et Constantinou avec ceux qui sont obtenus par les méthodes les plus utilisées actuellement et les résultats obtenus par notre programme avec des résultats expérimentaux.

VI.1 Comparaison entre l'estimation de premier et de deuxième ordre

Propriétés X	Points des données	Déviaton Standard 1-ordre	Déviaton Standard 2-ordre	$\Delta \Delta E$ 1-ordre	$\Delta \Delta E$ 2-ordre	$\Delta \Delta PE$ 1-ordre	$\Delta \Delta PE$ 2-ordre
Tc	285	12.96 K	6.98 K	9.12 K	4.85 K	1.62 %	0.85 %
Pc	269	2.34 bar	2.02 bar	1.43 bar	1.13 bar	3.72 %	2.85%

Vc	251	0.012 m ³ /kmol	0.01 m ³ /kmol	0.008 m ³ /kmol	0.006 m ³ /kmol	2.3 %	1.79 %
Teb	392	10.48 k	7.70 K	7.71 K	5.35 K	2.04 %	1.42 %
Tf	312	22.51 k	18.28 K	17.39 K	14.03 K	8.90 %	7.23 %
Hv	225	2.20 k j/mol	1.83 k j/mol	1.40 k j/mol	1.11 k j/mol	3.22 %	2.57 %
Hf	373	8.28 k j/mol	6.12 k j/mol	5.45 k j/mol	3.71 k j/mol	****	****
Gf	333	7.25 k j/mol	5.23 k j/mol	4.78 k j/mol	3.24 k j/mol	****	****
W	181	0.0291	0.015	0.0160	0.0100	4.71 %	3.00 %
VI	312	0.00236 m ³ /kmol	0.00192 m ³ /kmol	0.00139 m ³ /kmol	0.00105 m ³ /kmol	1.16 %	0.89 %

-Tableau 1-

$$\text{Déviation Standard} = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{est}} - X_{\text{exp}})^2}{N}}$$

$$\Delta AE = \frac{1}{N} \sum |X_{\text{est}} - X_{\text{exp}}|$$

$$\Delta APE = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{X_{\text{est}} - X_{\text{exp}}}{X_{\text{exp}}} \right| 100\%$$

Où : N est le nombre de données expérimentales.

X_{est} est la valeur estimée du propriété X.

X_{exp} est la valeur expérimentale du propriété X.

VI.2 Comparaison entre l'estimation de la méthode de Constantinou et Gani avec d'autre méthodes

VI.2.1 Les propriétés critiques

Méthodes	Tc	Tc	Pc	Pc	Vc	Vc
	AAE (K)	AAPE %	AAE (bar)	AAPE %	AAE(10^6 m ³ /mol)	AAPE %
Ambrose	4.3	0.7	1.8	4.6	8.5	2.8
Fedors	****	5.0	****	****	****	3.15
Joback et Reid	4.8	0.8	2.1	5.2	7.5	2.3
Klincewicset Reid	7.5	1.3	3.0	7.8	8.9	2.9
Lydersen	8.1	1.4	3.3	8.9	10.0	3.1
Constantinou et Gani	4.85	0.85	1.13	2.89	6.00	1.79

-Tableau 2-

VI.2.2 Température d'ébullition et de fusion

Méthode	Tb	Tb	Tm	Tm
	AAPE %	AAE(K)	AAE(K)	AAPE %
Joback et Reid	12.9	3.6	22.6	11.2
Constantinou et Gani	5.35	1.42	14.03	7.23

- Tableau 3 -

VI.2.3 L'enthalpie de formation, de vaporisation et l'énergie de Gibbs

Méthode	Hf	Hf	Hv	Hv	Gf	Gf
	AAE (kj/mol)	AAPE (%)	AAE (kj/mol)	AAPE (%)	AAE (kj/mol)	AAPE (%)
Benson et al.	4.2	****	****	****	****	****

Joback et Reid	8.4	****	***	*****	8.4	*****
Constantinou et Gani	3.71	****	1.11	2.57	3.24	*****

-Tableau 4 -

VI.3 Comparaison entre les résultats de programme et les résultats expérimentaux

Ethane (CH₃CH₃)

Propriété	Valeur expérimentale	Valeur calculer	Erreur %
Masse molaire	30.06	30.06	0
Température critique	305.32	305.417	0.03
Pression critique	48.083	48.17	0.18
Volume critique	145.5	148	1.71
Volume liquide molaire	55.2	64.39	16.64
Température de fusion	90.352	90.350	0.002
Température d'ébullition	184.55	184.553	0.001
Facteur acentrique	0.0995	0.0989	0.60
Energie de Gibbs de formation	-31.9	-31.98	0.25
Facteur de compressibilité critique	0.279	0.284	1.79

Benzène(C₆H₆)

Propriété	Valeur expérimentale	Valeur calculer	Erreur %
Masse molaire	78.114	78.12	0.007
Température critique	562.16	563.155	0.17
Pression critique	48.339	48.000	0.70
Volume critique	259	248.55	4.03
Volume liquide molaire	89.5	91.13	1.81
Température de fusion	278.68	222.76	20
Température d'ébullition	353.24	351.26	0.56
Facteur acentrique	0.21	0.21	0

Energie de Gibbs de formation	130	120.37	7.4
Facteur de compressibilité critique	0.271	0.258	4.79

Butanol-1(CH₃CH₂CH₂CH₂OH)

Propriété	Valeur expérimentale	Valeur calculer	Erreur %
Masse molaire	74.123	74.13	0.009
Température critique	563.05	558.91	0.73
Pression critique	43.652	41.42	5.11
Volume critique	275	276.94	0.70
Volume liquide molaire	92	92.99	1.08
Température de fusion	183.85	196.87	7.08
Température d'ébullition	393.81	393.89	0.02
Facteur acentrique	0.5938	0.61	2.72
Energie de Gibbs de formation	-160	-156.75	0.02
Facteur de compressibilité critique	0.26	0.250	3.84

Toluène(C₆H₅CH₃)

Propriété	Valeur expérimentale	Valeur calculer	Erreur %
Masse molaire	92.141	92.15	0.009
Température critique	591.8	596.171	0.73
Pression critique	40.523	41.25	1.794
Volume critique	316	310.04	1.886
Volume liquide molaire	107	106.84	0.149
Température de fusion	178.18	227.279	27.55
Température d'ébullition	383.78	386.115	0.608
Facteur acentrique	0.2621	0.268	2.25
Energie de Gibbs de formation	130	120.342	7.42
Facteur de compressibilité critique	0.264	0.261	1.136

VI.4 Le Rôle de premier et de second ordre dans la distinction entre les isomères

On prend comme exemple la détermination de la température critique de trois isomères.

Composant	Valeur Exp. (°K)	Premier ordre. (°K)	Second ordre. (°K)
2,3-Diméthylhexane	563.4	557.90	566.60
2,4-Diméthylhexane	553.5	557.90	553.41
2,5-Diméthylhexane	550.0	557.90	548.80

Les résultats présentés dans les tableaux précédents montrent la fiabilité des méthodes utilisées, et leur efficacité dans la distinction entre les isomères. Ce programme est capable de calculer un nombre pas mal des propriétés physiques et thermodynamiques sous différentes conditions. On évoque que les méthodes qui parfois ne donnent pas des résultats exactes pour quelques propriétés, tel que la méthodes de Constantinou et Gani pour l'estimation de la température de fusion, la méthode de Joback pour l'estimation de la capacité calorifique des gaz, ainsi que les méthodes qui estiment les propriétés secondaires.

CONCLUSION

Nous avons utilisé des corrélations plus fiables basées sur la contribution pour l'estimation de quelques propriétés physiques et thermodynamiques des composés organiques. Ces corrélations ont été appliquées pour les corps purs et les mélanges et exploitées dans la connaissance de la faisabilité de quelques méthodes de séparation.

Au cours de ce travail on a construis une base de donnée qui comprend des données expérimentales des propriétés physiques et thermodynamiques des composés organiques.

Nous dirons que les méthodes utilisées possèdent un grand intérêt pratique car elles permettent d'éviter le recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables, et qui sont longues et coûteuses.

Ce travail représente un outil de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques dans un domaine de validité plus large avec une erreur commise minimale.

Il est certain que notre travail forme un pas pour développée un logicielle en génie chimique au niveau national, donc il reste pour les autres de compléter ce travail par l'exploitation des autres travaux dans ce domaine, la recherche d'autres méthodes plus efficaces surtout celles qui déterminent les propriétés secondaires, l'ajout des autres propriétés et des autres modules tel que les équilibres de phases et l'amélioration des modules existés.

Bibliographie

1. J.P.Gravel, G.G.Hall et S.Madras – *Eléments de chimie moderne* – McGraw-Hill (1969)
2. R.C.Reid, J.M.Prausnitz and T.K.Sherwood – *The properties of gases and liquids* – McGraw-Hill (1977)
3. R.C.Reid, J.M.Prausnitz and T.K.Sherwood – *The properties of gases and liquids* – McGraw-Hill (1987)
4. L.Constantinou and R.Gani – *New group contribution method for estimating properties of pure compounds* – AiChe.Journal, 1994, Vol 40, No 10.
5. R.Gani and M.Hostoup – *Computer aided process design* – Technical university of Denmark (September 1999)
6. C.A.Jakslund, R.Gani, K.M– *Separation process design and synthesis based on thermodynamic insights* – Technical university of Denmark (July 1994)
7. T.L. Nielsen, J. Abildskov, P.M. Harper, I. Papaeconomou and R.Gani–*The CAPEC Database* – Technical university of Denmark(July 2000)
8. U. Westhaus, T. Dröge and R. Sass –*DEETHERM, A thermophysical property database* – DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Appartewesen (1998)
9. C.E. Chitour –*Raffinage (tome1), les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières* – O.P.U (1999)
10. C.E. Chitour – *Raffinage (tome2), Thermodynamique des fluides réels* – O.P.U (1998)
11. L.Constantinou and R.Gani – *Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a newgroup contribution method* – AiChe.Journal.June 1994.
12. L.Horvath– *Molecular design*– Elseiver (1992)
13. C.A.Jakslund, R.Gani, K.M– *Separation process design and synthesis based on thermodynamic insights* – Technical university of Denmark (July 1994)

Appendice

APPENDICE

Table 1. Les groupes de premier ordre et leur Contribution (Méthode de Constantinou et Gani).

Groupe	Classe	t_{ci}	ρ_{ci} ($\text{bar}^{-0.5}$)	V_{ci} (m^3 / kmol)	t_{bi}	t_{mi}
CH ₃	1	1.6781	0.019904	0.07504	0.8894	0.4640
CH ₂	2	3.4920	0.010558	0.05576	0.9225	0.9246
CH	3	4.0330	0.001315	0.03153	0.6033	0.3557
C	4	4.8823	-0.010404	-0.00034	0.2878	1.6479
CH ₂ = CH	1	5.0146	0.025014	0.11648	1.7827	1.6472
CH = CH	2	7.3691	0.017865	0.09541	1.8433	1.6322
CH ₂ = C	2	6.5081	0.022319	0.09183	1.7117	1.7899
CH = C	3	8.9582	0.012590	0.07327	1.7957	2.0018
C=C	4	11.3764	0.002044	0.07618	1.8881	5.1175
CH ₂ =C=CH	1	9.9318	0.031270	0.14831	3.1243	3.3439
ACH	5	3.7337	0.007542	0.04215	0.9297	1.4669
AC	5	14.6409	0.002136	0.03985	1.6254	0.2098
ACCH ₃	5	8.2130	0.019360	0.10364	1.9669	1.8635
ACCH ₂	5	10.3239	0.012200	0.10099	1.9478	0.4177
ACCH	5	10.4664	0.002769	0.07120	1.7444	-1.7567
OH	1	9.7292	0.005148	0.03897	3.2152	3.5979
ACOH	5	25.9145	-0.007444	0.03162	4.4014	13.7349
CH ₃ CO	1	13.2896	0.025073	0.13396	3.5668	4.8776
CH ₂ CO	2	14.6273	0.017841	0.11195	3.8967	5.6622
CHO	1	10.1986	0.014091	0.08635	2.8526	4.2927
CH ₃ COO	1	12.5965	0.029020	0.15890	3.6360	4.0823
CH ₂ COO	2	3.8116	0.021836	0.13649	3.3953	3.5572
HCOO	1	11.6057	0.013797	0.10565	3.1459	4.2250
CH ₃ O	1	6.4737	0.020440	0.08746	2.2536	2.9248
CH ₂ O	2	6.0723	0.015135	0.07286	1.6249	2.0695
CH-O	3	5.0663	0.009857	0.05865	1.1557	4.0352
FCH ₂ O	1	9.5059	0.009011	0.06858	2.5892	4.5047
CH ₂ NH ₂	1	12.1726	0.012558	0.13128	3.1656	6.7684
CHNH ₂	2	10.2075	0.010694	0.07527	2.5983	4.1187
CH ₃ NH	1	9.8544	0.012589	0.12152	3.1376	4.5341
CH ₂ NH	2	10.4677	0.010390	0.09956	2.6127	6.0609
CHNH	3	7.2121	-0.000462	0.09165	1.5780	3.4100
CH ₃ N	2	7.6924	0.015874	0.12598	2.1647	4.0580
CH ₂ N	3	5.5172	0.004917	0.06705	1.2171	0.9544
ACNH ₂	5	28.7570	0.001120	0.06358	5.4736	10.1031
C ₅ H ₄ N	1	29.1528	0.029565	0.24831	6.2800	* * * *
C ₅ H ₃ N	2	27.9464	0.025653	0.17027	5.9234	12.6275
CH ₂ CN	1	20.3781	0.036133	0.15831	5.0525	4.1859
COOH	1	23.7593	0.011507	0.10188	5.8337	11.5630
CH ₂ CL	1	11.0752	0.019789	0.11564	2.9637	3.3376
CHCL	2	10.8632	0.011360	0.10350	2.6948	2.9933

CCL	3	11.3959	0.003086	0.07922	2.2073	9.8409
CHCL ₂	1	16.3945	0.026808	0.16951	3.9300	5.1638
CCL ₂	2	* * * *	* * * *	* * * *	3.5600	* * * *
CCL ₃	1	18.5875	0.034935	0.21031	4.5797	10.2337
ACCL	5	14.1565	0.013135	0.01058	2.6293	2.7336
CH ₂ NO ₂	1	24.7369	0.020974	0.16531	5.7619	5.5424
CHNO ₂	2	23.2050	0.012241	0.14227	5.0767	4.9738
ACNO ₂	5	34.5870	0.015050	0.14258	6.0837	8.4724
CH ₂ SH	1	13.8058	0.013572	0.10252	3.2914	3.0044
I	1	17.3947	0.002753	0.10814	3.6650	4.6089
BR	1	10.5371	-0.001771	0.08281	2.6495	3.7442
CH ≡ C	1	7.5433	0.014827	0.09331	2.3678	3.9106
C ≡ C	2	11.4501	0.004115	0.07625	2.5645	9.5793
CL-(C=C)	1	5.4334	0.016004	0.05687	1.7824	1.5598
ACF	5	2.8977	0.013027	0.05672	0.9442	2.5015
HCON(CH ₂) ₂	2	* * * *	* * * *	* * * *	7.2644	* * * *
CF ₃	1	2.4778	0.044232	0.11480	1.2880	3.2411
CF ₂	2	1.7399	0.012884	0.09519	0.6115	* * * *
CF	3	3.5192	0.004673	* * * *	1.1739	* * * *
COO	2	12.1084	0.011294	0.08588	2.6446	3.4448
CCL ₂ F	1	9.8408	0.035446	0.18212	2.8881	7.4756
HCCLF	1	* * * *	* * * *	* * * *	2.3086	* * * *
CCLF ₂	1	4.8923	0.039004	0.14753	1.9163	2.7523
F	1	1.5974	0.014434	0.03783	1.0081	1.9623
CONH ₂	1	65.1053	0.004266	0.14431	10.3428	31.2786
CONHCH ₃	1	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *
CONHCH ₂	2	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *
CON(CH ₃) ₂	1	36.1403	0.040149	0.25031	7.6904	11.3770
CONCH ₃ CH ₂	2	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *
CON(CH ₂) ₂	3	* * * *	* * * *	* * * *	6.7822	* * * *
C ₂ H ₅ O ₂	1	17.9668	0.025435	0.16754	5.5566	* * * *
C ₂ H ₄ O ₂	2	* * * *	* * * *	* * * *	5.4248	* * * *
CH ₃ S	1	14.3969	0.016048	0.13021	3.6796	5.0506
CH ₂ S	2	17.7916	0.011105	0.11650	3.6763	3.1468
CHS	3	* * * *	* * * *	* * * *	2.6812	* * * *
C ₄ H ₃ S	1	* * * *	* * * *	* * * *	5.7093	* * * *
C ₄ H ₂ S	2	* * * *	* * * *	* * * *	5.8260	* * * *

Table 2. Les groupes de premier ordre et leur Contribution (Méthode de Constantinou et Gani).

Groupe	h_{1i} (kJ / mol)	g_{1i} (kJ / mol)	h_{v1i} (kJ / mol)	W_{1i}	V_{1i} (m ³ / k mol)
CH ₃	-45.947	-8.030	4.116	0.29602	0.02614
CH ₂	-20.763	8.231	4.650	0.14691	0.01641
CH	-3.766	19.848	2.771	-0.07063	0.00711
C	17.119	37.977	1.284	-0.35125	-0.00380
CH ₂ = CH	53.712	84.926	6.714	0.40842	0.03727
CH = CH	69.939	92.900	7.370	0.25224	0.02692
CH ₂ = C	64.145	88.402	6.797	0.22309	0.02697
CH = C	82.528	93.745	8.178	0.23492	0.01610
C=C	104.293	116.613	9.342	-0.21017	0.00296
CH ₂ =C=CH	197.322	221.308	12.318	0.73865	0.04340
ACH	11.189	22.533	4.098	0.15188	0.01317
AC	27.016	30.485	12.552	0.02725	0.00440
ACCH ₃	-19.243	22.505	9.776	0.33409	0.02888
ACCH ₂	9.404	41.228	10.185	0.14598	0.01916
ACCH	27.671	52.948	8.834	-0.08807	0.00993
OH	-181.422	-158.589	24.526	1.52370	0.00551
ACOH	-164.609	-132.097	40.246	0.73657	0.01133
CH ₃ CO	-182.329	-131.366	18.999	1.01522	0.03655
CH ₂ CO	-164.410	-132.386	20.041	0.63264	0.02816
CHO	-129.158	-107.858	12.909	0.96265	0.02002
CH ₃ COO	-389.737	-318.616	22.709	1.13257	0.04500
CH ₂ COO	-359.258	-291.188	17.759	0.75574	0.03567
HCOO	-332.822	-288.902	* * *	0.76454	0.02667
CH ₃ O	-163.569	-105.767	10.919	0.52646	0.03274
CH ₂ O	-151.143	-101.563	7.478	0.44184	0.02311
CH-O	-129.488	-92.099	5.708	0.21808	0.01799
FCH ₂ O	-140.313	-90.883	11.227	0.50922	0.02059
CH ₂ NH ₂	-15.505	58.085	14.599	0.79963	0.02646
CHNH ₂	3.320	63.051	11.876	* * * *	0.01952
CH ₃ NH	5.432	82.471	14.452	0.95344	0.02674
CH ₂ NH	23.101	95.888	14.481	0.55018	0.02318
CHNH	26.718	85.001	* * *	0.38623	0.01813
CH ₃ N	54.929	128.602	6.947	0.38447	0.01913
CH ₂ N	69.885	132.756	6.918	0.07508	0.01683
ACNH ₂	20.079	68.861	28.453	0.79337	0.01365
C ₅ H ₄ N	134.062	199.958	31.523	* * * *	0.06082
C ₅ H ₃ N	139.758	199.288	31.005	* * * *	0.05238
CH ₂ CN	88.298	121.544	23.340	* * * *	0.03313
COOH	-396.242	-349.242	43.046	1.67037	0.02232
CH ₂ CL	-73.568	-33.373	13.780	0.57021	0.03371
CHCL	-63.795	-31.502	11.985	* * * *	0.02663
CCL	-57.795	-25.261	9.818	* * * *	0.02020
CHCL ₂	-82.921	-35.814	19.208	0.71592	0.04682
CCL ₂	* * *	* * *	17.574	* * * *	* * * *
CCL ₃	-107.188	-53.332	* * *	0.61662	0.06202
ACCL	-16.752	-0.596	11.883	* * * *	0.02414
CH ₂ NO ₂	-66.138	17.963	30.644	* * * *	0.03375
CHNO ₂	-59.142	18.088	26.277	* * * *	0.02620

ACNO ₂	-7.365	60.161	***	*****	0.02505
CH ₂ SH	-8.253	16.731	14.931	*****	0.03446
I	57.546	46.945	14.364	0.23323	0.02791
BR	1.834	-1.721	11.423	0.27778	0.02143
CH≡C	220.803	217.003	7.751	0.61802	*****
C≡C	227.368	216.328	11.549	*****	0.01451
CL-(C=C)	-36.097	-28.148	***	*****	0.01533
ACF	-161.740	-144.549	4.877	0.26254	0.01727
HCON(CH ₂) ₂	***	***	***	*****	*****
CF ₃	-679.195	-626.580	8.901	0.50023	*****
CF ₂	***	***	1.860	*****	*****
CF	***	***	8.901	*****	*****
COO	-313.545	-281.495	***	*****	0.01917
CCL ₂ F	-258.960	-209.337	13.322	0.50260	0.05384
HCCLF	***	***	***	*****	*****
CCLF ₂	-446.835	-392.975	8.301	0.54685	0.05383
F	-223.398	-212.718	***	0.43796	*****
CONH ₂	-203.188	-136.742	***	*****	*****
CONHCH ₃	-67.778	***	***	*****	*****
CONHCH ₂	-182.096	***	51.787	*****	*****
CON(CH ₃) ₂	-189.888	-65.642	***	*****	0.05477
CONCH ₃ CH ₂	-46.562	***	***	*****	*****
CON(CH ₂) ₂	***	***	***	*****	*****
C ₂ H ₅ O ₂	-344.125	-241.373	***	*****	0.04104
C ₂ H ₄ O ₂	***	***	***	*****	*****
CH ₃ S	-2.084	30.222	16.921	*****	0.03484
CH ₂ S	18.022	38.346	17.117	0.42753	0.02732
CHS	***	***	13.265	*****	*****
C ₄ H ₃ S	***	***	27.966	*****	*****
C ₄ H ₂ S	***	***	***	*****	*****

Table 3. Les groupes de second ordre et leur Contribution (Méthode de Constantinou et Gani).

Groupe	t_{c1i}	p_{c1i} (bar ^{-0.5})	V_{c1i} (m ³ / kmol)	t_{b1i}	t_{m1i}	h_{1i} (kJ / mol)
(CH ₃) ₂ CH	-0.5334	0.000488	0.00400	-0.1157	0.0381	-0.860
(CH ₃) ₃ C	-0.5143	0.001410	0.00572	-0.0489	-0.2355	-1.338
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	1.0699	-0.001849	-0.00398	0.1798	0.4401	6.771
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂	1.9886	-0.005198	-0.01081	0.3189	-0.4923	7.205
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	5.8254	-0.013230	-0.02300	0.7273	6.0650	14.271
3 membered ring	-2.3305	0.003714	-0.00014	0.4745	1.3772	104.800
4 membered ring	-1.2978	0.001171	-0.00851	0.3563	* * * *	99.455
5 membered ring	-0.6785	0.000424	-0.00866	0.1919	0.6824	13.782
6 membered ring	0.8479	0.002257	0.01636	0.1957	1.5656	-9.660
7 membered ring	3.6714	-0.009799	-0.02700	0.3489	6.9709	15.465
CH _n = CH _m - CH _p = CH _k <i>k, n, m, p</i> ∈ (0,2)	0.4402	0.004186	-0.00781	0.1589	1.9913	-8.392
CH ₃ - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	0.0167	-0.000183	-0.00098	0.0668	0.2476	0.474
CH ₂ - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	-0.5231	0.003538	0.00281	-0.1406	-0.5870	1.472
CH - CH _m = CH _n or C - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	-0.3850	0.005675	0.00826	-0.9000	-0.2361	4.504
Alicyclic side chain C _{cyclic} C _m <i>m</i> > 1	2.1160	-0.002546	-0.01755	0.0511	-2.8298	1.252
CH ₃ CH ₃	2.0427	0.005175	0.00227	0.6884	1.4880	-2.792
CHCHO or CCHO	-1.5826	0.003659	-0.00664	-0.1074	2.0547	-2.092
CH ₃ COCH ₂	0.2996	0.001474	-0.00510	0.0224	-0.2951	0.975
CH ₃ COCH or CH ₃ COC	0.5018	-0.002303	-0.00122	0.0920	-0.2986	4.753
C _{cyclic} (= O)	2.9571	0.003818	-0.01966	0.5580	0.7143	14.145
ACCHO	1.1696	-0.002481	0.00664	0.0735	-0.6697	-3.173
CHCOOH or CCOOH	-1.7493	0.004920	0.00559	-0.1552	-3.1034	1.279
ACCOOH	6.1279	0.000344	-0.00415	0.7801	28.4324	12.245
CH ₃ COOCH or CH ₃ COOC	-1.3406	0.000659	-0.00293	-0.2383	0.4838	-7.807
COCH ₂ COO or COCHCOO or COCCOO	2.5413	0.001067	-0.00591	0.4456	0.0127	37.462
CO-CO-O	-2.7617	-0.004877	-0.00144	-0.1977	-2.3598	-16.097
ACCOO	-3.4235	-0.000541	0.02605	0.0835	-2.0198	-9.874
CHOH	-2.8035	-0.004393	-0.00777	-0.5385	-0.5480	-3.887
COH	-3.5442	0.000178	0.01511	-0.6331	0.3189	-24.125
CH _m (OH)CH _n (OH) <i>m, n</i> ∈ (0,2)	5.4941	0.005052	0.00397	1.4108	0.9124	0.366
CH _m cyclic-OH <i>m</i> ∈ (0,1)	0.3233	0.006917	-0.02297	-0.0690	9.5209	-16.333
CH _m (OH)CH _n (NH _p) <i>m, n, p</i> ∈ (0,3)	5.4864	0.001408	0.00433	1.0682	2.7826	-2.992

$\text{CH}_m(\text{NH}_2)\text{CH}_n(\text{NH}_2)$ $m, n \in (0,2)$	2.0699	0.002148	0.00580	0.4247	2.5114	2.855
$\text{CH}_m \text{cyclic}-\text{NH}_p-\text{CH}_n \text{cyclic}$ $m, n, p \in (0,2)$	2.1345	-0.005947	-0.01380	0.2499	1.0729	0.351
$\text{CH}_m-\text{O}-\text{CH}_n = \text{CH}_p$ $m, n, p \in (0,2)$	1.0159	-0.000878	0.00297	0.1134	0.2476	-8.644
$\Delta\text{C}-\text{O}-\text{CH}_m$ $m \in (0,3)$	-5.3307	-0.002249	-0.00045	-0.2596	0.1175	1.532
$\text{CH}_m \text{cyclic}-\text{S}-\text{CH}_n \text{cyclic}$ $m, n \in (0,2)$	4.4847	* * * *	* * * *	0.4408	-0.2914	-0.329
$\text{CH}_m = \text{CH}_n-\text{F}$ $m, n \in (0,2)$	-0.4996	0.000319	-0.00596	-0.1168	-0.0514	* * * *
$\text{CH}_m = \text{CH}_n-\text{Br}$ $m, n \in (0,2)$	-1.9334	-0.004305	0.00507	-0.3201	-1.6425	11.989
$\text{CH}_m = \text{CH}_n-\text{I}$ $m, n \in (0,2)$	* * * *	* * * *	* * * *	-0.4453	* * * *	* * * *
ACBr	-2.2947	0.009027	-0.00832	-0.6776	2.5832	12.285
ACI	2.8907	0.008247	-0.00341	-0.3678	-1.5511	11.207
$\text{CH}_m(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ $m \in (0,2)$	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	11.740

Table 4. Les groupes de second ordre et leur Contribution (Méthode de Constantinou et Gani).

Groupe	g_{ii} (kJ / mol)	$h_{v,ii}$ (kJ / mol)	W_{ii}	V_{ii} (m ³ / k mol)	Exemples
(CH ₃) ₂ CH	0.297	0.292	0.0174	0.00133	2-Methylpentane
(CH ₃) ₃ C	-0.399	-0.720	0.01922	0.00179	2,2-Dimethylpentane 2,2,4,4-Tetramethylpentane
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	6.342	0.868	-0.00475	-0.00203	2,3-Dimethylpentane 2,3,4-Trimethylpentane
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂	7.466	1.027	-0.02883	-0.00243	2,2,3-Trimethylpentane 2,2,3,4-Pentamethylpentane
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	16.224	2.426	-0.08632	-0.00744	2,2,3,3-Tetramethylpentane 2,2,3,3,4,4-Hexamethylpentane
3 membered ring	94.564	* * * *	0.17563	* * * *	Cyclopropane
4 membered ring	92.537	* * * *	0.22216	* * * *	Cyclobutane
5 membered ring	5.733	-0.568	0.16284	0.00213	Cyclopentane, EthylCyclopentane
6 membered ring	-8.180	-0.905	-0.03065	0.00063	Cyclohexane, MethylCyclohexane
7 membered ring	20.597	-0.847	-0.02094	-0.00519	Cycloheptane, EthylCycloheptane
CH _n = CH _m - CH _p = CH _k <i>k, n, m, p</i> ∈ (0,2)	-5.505	2.057	0.01648	-0.00188	1,3-Butadiene
CH ₃ - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	0.950	-0.073	0.00619	0.00009	Butene-2, 2-Methyl-Butene-2
CH ₂ - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	0.699	-0.369	-0.0115	0.00012	1,4-Pentadiene
CH - CH _m = CH _n or C - CH _m = CH _n <i>m, n</i> ∈ (0,2)	1.013	0.345	0.02778	0.00142	4-Methylpentene
Alicyclic side chain C _{cyclic} C _m <i>m</i> > 1	1.041	-0.114	-0.11024	-0.00107	Ethylcyclohexane, Propylcycloheptane
CH ₃ CH ₃	-1.062	* * * *	-0.1124	* * * *	Ethane (only)
CHCHO or CCHO	-1.359	0.207	* * * *	-0.00009	2-Methyl-Butyraldehyde
CH ₃ COCH ₂	0.075	-0.668	-0.16571	-0.00108	2-Pentanone
CH ₃ COCH or CH ₃ COC	* * * *	0.071	* * * *	-0.00111	3-Methyl-Pentanone-2
C _{cyclic} (= O)	23.539	0.744	* * * *	-0.00111	Cyclohexanone
ACCHO	-2.602	-3.410	* * * *	-0.00036	Benzaldehyde
CHCOOH or CCOOH	2.149	* * * *	0.08774	-0.00050	2-Methyl-Butanoic acid
ACCOOH	10.715	8.502	* * * *	0.00777	Benzoic acid
CH ₃ COOCH or CH ₃ COOC	-6.208	-3.345	-0.26623	0.00083	Isopropyl Acetate
COCH ₂ COO or COCHCOO or COCCOO	29.181	* * * *	* * * *	0.00036	Ethylacetoacetate
CO - O - CO	-11.809	1.517	0.91939	0.00198	Propanoic Anhydride
ACCOO	-7.415	* * * *	* * * *	0.00001	Benzoic Acid ethyl ester
CHOH	-6.770	-1.398	0.03654	-0.00092	2-Butanol
COH	-20.770	0.320	0.21106	0.00175	2-Methyl-Butanol-2
CH _m (OH)CH _n (OH) <i>m, n</i> ∈ (0,2)	3.805	-3.661	* * * *	0.00235	1,2,3-Propanetriol

CH_m cyclic-OH $m \in (0,1)$	-5.487	4.626	* * * *	-0.00250	Cyclopentanol
$CH_m(OH)CH_n(NH_p)$ $m,n,p \in (0,3)$	-1.600	* * * *	* * * *	0.00046	1-amino-2-butanol
$CH_m(NH_2)CH_n(NH_2)$ $m,n \in (0,2)$	1.858	* * * *	* * * *	* * * *	1,2-propanediamine
CH_m cyclic-NH _p -CH _n cyclic $m,n,p \in (0,2)$	8.846	2.311	-0.13106	-0.00179	Pyrrolidine
$CH_m-O-CH_n = CH_p$ $m,n,p \in (0,2)$	-13.167	* * * *	* * * *	-0.00206 0.01203	Ethyl-vinyl Ether
AC-O-CH _m $m \in (0,3)$	-0.654	* * * *	-0.01509	-0.00023	Ethyl Phenyl Ether
CH_m cyclic-S-CH _n cyclic $m,n \in (0,2)$	-2.091	0.972	* * * *	* * * *	Tetrahydro thiophene
$CH_m = CH_n-F$ $m,n \in (0,2)$	* * * *	* * * *	* * * *	-0.0058	1-Fluoro propene-1
$CH_m = CH_n-Br$ $m,n \in (0,2)$	12.373	* * * *	* * * *	* * * *	1-Bromo propene-1
$CH_m = CH_n-I$ $m,n \in (0,2)$	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	1-Iodo propene-1
ACBr	14.161	-7.488	-0.03078	0.00178	Bromotoluene
ACI	12.530	-4.864	0.00001	0.00171	Iodotoluene
$CH_m(NH_2)-COOH$ $m \in (0,2)$	* * * *	* * * *	* * * *	* * * *	2-amino hexanoic acid

Table 5. Les groupes de la méthode de Joback et leur Contribution.

Groupe	A	B	C	D
-CH ₃	1.95E+1	-8.08 E-3	1.53E- 4	-9.67E- 8
>CH ₂	-9.09E-1	9.50E- 2	-5.44E- 5	1.19E- 8
>CH-	-2.30 E+1	2.04E- 1	-2.65E- 4	1.20E- 7
>C<	-6.62E+1	4.27E- 1	-6.41E- 4	3.01E- 7
= CH2	2.36E+1	-3.81E- 2	1.72E- 4	-1.03E- 7
= CH-	-8.00	1.05E- 1	-9.63E- 5	3.56E- 8
= C<	-2.81E+1	2.08E- 1	-3.06E- 4	1.46E- 7
= C =	2.74E+1	-5.57E- 2	1.01E- 4	-5.02E- 8
≡ CH	2.45E+1	-2.71E- 2	1.11E- 4	-6.78E- 8
≡ C-	7.87	2.01E- 2	-8.33E- 6	1.39E- 9
-CH2 (ring)	-6.03	8.54E- 2	-8.00E- 6	-1.80E- 8
>CH- (ring)	-2.05E+1	1.62E- 1	-1.60E- 4	6.24E- 8
= CH- (ring)	-2.14	5.74E- 2	-1.64E- 6	-1.59E- 8
= C< (ring)	-8.25	1.01E- 1	-1.42E- 4	6.78E- 8
-F (ring)	2.65E+1	-9.13E- 2	1.91E- 4	-1.03E- 7
-Cl	3.33E+1	-9.63E- 2	1.87E- 4	-9.96E- 8
-Br	2.86E+1	-6.49E- 2	1.36E- 4	-7.45E- 8
-I	3.21E+1	-6.41E- 2	1.26E- 4	-6.87E- 8
-OH (alcohol)	2.57E+1	-6.91E- 2	1.77E- 4	-9.88E- 8
-OH (phenol)	-2.81	1.11E- 1	-1.16E- 4	4.94E- 8
-O-	2.55E+1	-6.32E- 2	1.11E- 4	-5.48E- 8
-O- (ring)	1.22E+1	-1.26E- 2	6.03E- 5	-3.86E- 8
>C=O	6.45	6.70E- 2	-3.57E- 5	2.86E- 9
>C=O (ring)	3.04E+1	-8.29E- 2	2.36E- 4	-1.31E- 7
O=CH- (aldehyde)	3.09E+1	-3.36E- 2	1.60E- 4	-9.88E- 8
-COOH (acid)	2.41E+1	4.27E- 2	8.04E- 5	-6.87E- 8
-COO- (ester)	2.45E+1	4.02E- 2	4.02E- 5	-4.52E- 8
=O	6.82	1.96E- 2	1.27E- 5	-1.78E- 8
-NH2	2.69E+1	-4.12E- 2	1.64E- 4	-9.76E- 8
>NH	-1.21	7.62E- 2	-4.86E- 5	1.05E- 8
>NH (ring)	1.18E+1	-2.30E- 2	1.07E- 4	-6.28E- 8
>N-	-3.11E+1	2.27E- 1	-3.20E- 4	1.46E- 7
-N=	-	-	-	-
-N= (ring)	8.83	-3.84E- 3	4.35E- 5	-2.60E- 8
=NH	5.69	-4.12E- 3	1.28E- 4	-8.88E- 8
-CN	3.65E+1	-7.33E- 2	1.84E- 4	-1.03E- 7
-NO2	2.59E+1	-3.74E- 3	1.29E- 4	-8.88E- 8
-SH	3.53E+1	-7.58E- 2	1.85E- 4	-1.03E- 7
-S-	1.96E+1	-5.61E- 3	4.02E- 5	-2.76E- 8
-S- (ring)	1.67E+1	4.81E- 3	2.77E- 5	-2.11E- 8