

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université 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 :**

ATLILI Hafsa

## Thème

Simulation des paramètres d'interaction  
par la méthode de Monté Carlo

Encadré par :  
Korichi Mourad

Promotion 2001

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université 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 :**

ATLILI Hafsa

## Thème

simulation des paramètres d'interaction  
par la méthode de Monté Carlo

Encadré par :  
Korichi Mourad

Promotion 2001

## Summury :

*In this work, interaction parameter has been calculated by the Monte Carlo simulation.*

*The main of this work is calculate :*

*1- the average energy, and derive it to calculate parameter interaction wich is usually determined experimentally, but this could be a difficult process.*

*2- Coefficient d'activity ( $\gamma$ ) has been calculated also by a results of parameter interaction, and the results is compared with the experimental values.*

*The results of this study could will be use to predict liquid- liquid equilibria*

## ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب معامل التأثير المتبادل بواسطة التحاكي النظري مونتي كارلو. خطوات العمل تركز على ما يلي:

١- حساب الطاقة المتوسطة للتأثيرات المتبادلة واشتقاقها لحساب معامل التأثير المتبادل بين الجزيئات

هذه العملية تقام غالبا بالطرق التجريبية و قد تكون في بعض الأحيان عمليه مكلفة.

٢- حساب معامل النشاط باستعمال نتائج معامل التأثير المتبادل و مقارنته بالنتائج العملية. هذه النتائج تستعمل في حساب التوازنات سائل- سائل.

## Résumé

*Dans ce travail on a calculé les paramètres d'interaction par la simulation de Monté - Carlo, les étapes de travail sont :*

*1- calculer l'énergie d' interaction et la dérivée pour obtenir les paramètres d'interaction, qui sont généralement déterminés expérimentalement. Ce qui est dans certains cas un processus difficile.*

*2- Calculer le Coefficient d'activité ( $\gamma$ ), en utilisant les résultats des paramètres d'interaction, les résultats sont comparés avec les valeurs expérimentales.*

*Les résultats de cette étude peuvent être utilisés pour prédire l'équilibre liquide-liquide.*





Alger le, 10/09/2001

A/

Dr **H. ATTILI**

Département de Chimie Industrielle

Centre Universitaire de Ouargla, BP 511 Ouargla 30000

Fax : 029 71 51 61

E-mail : m.korichi@arn.dz et korichi\_mourad@yahoo.com

**Objet** : votre proposition de communication N° Réf 042/SOP/01 : 3<sup>ème</sup> C.A.G.P  
**H. ATTILI et al.**

Cher(e) Collègue,

Nous avons le plaisir de vous informer que votre résumé de communication intitulée : "**Evaluation des propriétés thermodynamiques et équilibre de phase par simulation théorique basée sur la méthode de Monté Carlo**", a été présélectionné et, de ce fait nous vous prions de nous adresser le texte de votre communication (n'excédant pas (08) huit pages) selon le canevas de présentation ci-joint.

Le texte intégral en trois exemplaires sur papier A4 et sur disquette 3" 1/2 doivent nous parvenir au plus tard le **30 octobre 2001** au secrétariat de l'A.N.D.R.U.

Restant à votre disposition, et dans l'attente de vous rencontrer à ce congrès, nous vous prions, cher(e) Collègue, de recevoir nos meilleurs sentiments.

Le Président du Comité d'Organisation.

Dr. T. BOUKHAROUBA.





*Merci à DIEU*

*Je remercie mon encadreur M<sup>er</sup> KORICHI MORAD, enseignant au niveau de l'université de OUARGLA*

*mes remerciements et mes respectueuse salutations vont également à tous les enseignants, et à toute l'administration de l'institut de chimie industrielle, et de l'université de ouargla. Merci messieurs.*

*Je remercie ainsi :*

- ❖ Mr Dadenna Abd El Ghani*
- ❖ Mon oncle Abd El Hamid*
- ❖ M<sup>elle</sup> Nora Chaouch*
- ❖ M<sup>er</sup> Saidat Mustapha*
- ❖ M<sup>er</sup> Dada Moussa Lazhar*
- ❖ Les étudiants de cinquième année chimie industrielle promotion 2001, et principalement à nos collègues au laboratoire de simulation.*
- ❖ Les travailleurs de la bibliothèque de l'université de ouargla.*
- ❖ Les travailleurs de l'institut de chimie industrielle.*
- ❖ Tous qui a m'aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.*



*Je dédie ce travail à :*

- ❖ *Ma mère pour sa générosité, sa patience, son amour et qui a pu faire de moi ce que je suis aujourd'hui.*
- ❖ *Mon père qui a été toujours mon soutien tout le long de ma formation.*
- ❖ *Ma chère grande mère.*
- ❖ *Ma sœur NADIA et son mari ABD EL REZEK et leurs enfants ANFAL et AMINE.*
- ❖ *Ma sœur MALIKA et son mari LAZHAR et leurs enfants SIRINE, MARJA et ABD ELLAH.*
- ❖ *Ma sœur ZOHRA et son fiancé KHALED.*
- ❖ *Mes frères SAMIR, YACINE, MOHAMED EL HADI et ABD EL SALEM.*
- ❖ *Mes oncles ABD EL HAMID, MOHAMED, SAID, ABD EL HALIM BELKHIR, HADJ AYOUB, ABDELRAHMAN et ABDELRAHMAN.*
- ❖ *Mes tantes AICHA, KHADIJA, SALHA, NAFISSA, LATIFA, SAIDA, AICHA, NASSIMA, CHERIFA et AICHA.*
- ❖ *Mes cousines et mes cousins chacun par son nom.*
- ❖ *Mes amies intimes FATIMA, HANOUNA, ASMA et DORSAF.*
- ❖ *Mes amies MANEL, AMEL, SAMIA et HANAN.*
- ❖ *Les familles : BELMILOU, SABER, FENTIZ, KHCHIBA, EL KOUF, SAKHRI et ZIDOURI.*
- ❖ *La promotion de cinquième année chimie industrielle 2000/2001.*

HAFSA

## LISTE DES FIGURES

Figure		page
I-1	présentation des charges	3
II-1	présentation d'un soluté entouré par des molécules de solvant dans un cube	8
III-1	Scéma illustré de l'algorithme de Monte-Carlo	14
III-2	Système périodique en deux dimensions	16
III-3	L'échantillonnage préférentiel	17
III-4	L'organigramme de Monte-Carlo couplé par l'échantillonnage préférentiel	18
IV-1	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Méthanol à T=20°C	29
IV-2	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Dichlorométhane à T=20°C	30
IV-3	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane - Acide acétique à T=20°C	31
IV-4	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=20°C	32
IV-5	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane Acide acétique à T=40°C	34
IV-6	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=40°C	35
IV-7	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Méthanol à T=20°C en fonction de la fraction molaire	37
IV-8	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Dichlorométhane à T=20°C en fonction de la fraction molaire	37



IV-9	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlorméthane - Acide acétique à T=20°C en fonction de la fraction molaire	38
IV-10	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=20°C en fonction de la fraction molaire	38
IV-11	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlorméthane - Acide acétique à T=40°C en fonction de la fraction molaire	39
IV-12	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=40°C en fonction de la fraction molaire	39

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
IV-1	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 20^{\circ}\text{C}$ .	23
IV-2	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 20^{\circ}\text{C}$ .	23
IV-3	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 20^{\circ}\text{C}$ .	23
IV-4	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 40^{\circ}\text{C}$ .	24
IV-5	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 40^{\circ}\text{C}$ .	24
IV-6	Les résultats d'énergie d'interactions moléculaire moyenne binaire calculée par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS à température $T = 40^{\circ}\text{C}$ .	24
IV-7	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$ calculés par le modèle MGS à $T = 20^{\circ}\text{C}$	26
IV-8	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$ calculés par le modèle MGS à $T = 20^{\circ}\text{C}$	26
IV-9	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$	26

	calculés par le modèle MGS à $T = 20^{\circ}\text{C}$	
IV-10	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$	27
	calculés par le modèle MGS à $T = 40^{\circ}\text{C}$	
IV-11	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$	27
	calculés par le modèle MGS à $T = 40^{\circ}\text{C}$	
IV-12	Les paramètres d'interactions $\mu_{ij}$	27
	calculés par le modèle MGS à $T = 40^{\circ}\text{C}$	
IV-13	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé Eau –Tetrachlorométhane à $T=20^{\circ}\text{C}$	28
IV-14	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Méthanol à $T=20^{\circ}\text{C}$	29
IV-15	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Dichlorométhane à $T=20^{\circ}\text{C}$	30
IV-16	le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane - Acide acétique à $T=20^{\circ}\text{C}$	31
IV-17	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé Acétone – Méthanol à $T=20^{\circ}\text{C}$	31
IV-18	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé Eau –Dichlorométhane à $T=40^{\circ}\text{C}$	32
IV-19	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane -Acide acétique à $T=40^{\circ}\text{C}$	33
IV-20	Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à $T=40^{\circ}\text{C}$	34
IV-21	l'erreur faite, dans le calcul du coefficient d'activité ( $\gamma$ ) à $T=20$	36



## NOTATIONS ET SYMBOLES

---

### LISTE DES SYMBOLES

- A : Constante dans l'équation de la fonction d'énergie potentielle.
- $a_{ij}$  : Paramètre d'interaction.
- a : Constante prise entre 0,02 et 0,03 nm.
- B : Constante dans l'équation de la fonction d'énergie potentielle.
- C : Constante dans l'équation de la fonction d'énergie potentielle.
- D : Constante dans l'équation de la fonction d'énergie potentielle.
- E : Energie d'interaction entre atome ou molécule.
- E : Champ électrique.
- e : Charge élémentaire.
- F : Force intermoléculaire.
- G : Fonction de Gibbs.
- h : Constante de Planck.
- k : Constante de Boltzmann.
- $m_i$  : La masse de la molécule (i)
- N : Nombre de configuration .
- r : Distance entre le centre de dipôle et l'ion.
- r : Constante prise entre 9 et 16.
- R : Constante des gaz parfait.
- T : Température en ( $^{\circ}$ k)
- $U_{cd}^{\circ}$  : Energie d'intervention en phase solide.
- $U_{C\alpha}$  : Energie d'intervention charge / dipôle induit.
- $U_{cd}$  : Energie d'intervention en phase « L » ou « S » (charge / dipôle).
- $U_L$  : Energie de dispersion de London.
- $U_{rep}$  : Potentiel de répulsion.

- $V_1$  : Les interactions avec un champ extérieur  
 $V_2$  : Les interactions de Van Der Waals  
 $V_3$  : Les interactions entre trois molécules individuelles  
 $x$  : Fraction molaire.  
 $Z_e$  : Charge d'ion.  
 $Z$  : Nombre de coordination.

### **LETTRES GRECOUE :**

- $\gamma$  : Coefficient d'activité.  
 $\nu$  : Fréquence de vibration de charge électrique.  
 $\mu$  : Mouvement dipolaire électrique.  
 $\mu_i$  : Moment dipolaire induit.  
 $\theta$  : Angle entre le secteur  $r$  et le secteur  $\mu$ .  
 $\alpha$  : Polarisabilité.  
 $\alpha_0$  : Polarisabilité électrique de la molécule.  
 $\tau$  : paramètre ajustable (modèle UNIQUAC).  
 $\phi$  : Fraction de surface (modèle UNIQUAC).  
 $\epsilon_0$  : Permittivité de vide.

### **Indices :**

- C : Combinatoire.  
E : Excès.  
i : Molécule (i).  
J : Molécule (j).

### **Abréviations :**

- MC : La méthode de Monté –Carlo  
MD : La méthode de la dynamique moléculaire  
MGS : le système graphique moléculaire.

- MIC : l'image minimale de convention.  
PBC : les conditions aux limites périodiques.  
PS : l'échantillonnage préférentiel.  
NRTL : Non Random of Two Liquids.  
UNIQUAC: Universal QUASI-Chemical.  
UNIFAC : UNIQUAC Functional Groupe Activité Coefficient



# SOMMAIRE

	<i>Page</i>
Résumé	I
Travaux en voie de publications	II
Remerciements	III
Dédicace	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VII
Notations et symboles	IX
Sommaire	XI
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>GENERALE</b>	
<b><u>CHAPITRE I :</u></b>	
<b>FORCES D'INTERACTION INTERMOLECULAIRE</b>	
I-1	2
I-2	2
I-2-1	2
I-2-1-1	2
I-2-1-2	3
I-2-1-3	3
I-2-1-4	3
I-2-1-5	4
I-2-1-6	4
I-2-1-7	4
I-2-1-8	5
I-2-2	5
<b><u>CHAPITRE II :</u></b>	
<b>ETUDE DES PARAMETRES D'INTERACTION</b>	
II-1	6
II-2	7
II-3	8
<b><u>CHAPITRE III :</u></b>	
<b>LES METHODES DE LA SIMULATION MOLECULAIRE</b>	
III-1	11
III-2	12

---

III-2-1	Historique	12
III-2-2	Principe de la méthode	12
III-2-3	L'algorithme de la méthode de MC	13
III-2-4	Les conditions aux limites	14
III-2-4-1	Les conditions aux limites périodiques.	15
III-2-4-2	L'image minimale de convention..	15
III-2-4-3	L'échantillonnage préférentiel	16
III-3	L'énergie potentielle utilisée dans ce travail	19
III-3-1	L'énergie potentielle incorporée dans le système graphique moléculaire (MGS)	20
<b>CHAPITRE IV :</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
IV-2	L'énergie d'interaction	22
IV-2-1	L'énergie d'interaction à 20°C	22
IV-2-2	L'énergie d'interaction à 40°C	23
IV-3	Les Paramètres d'interactions	25
IV-3-1	Les Paramètres d'interactions à 20°C	25
IV-3-2	Les Paramètres d'interactions à 40°C	26
IV-4	Les propriétés thermodynamiques	27
IV-4-1	Le coefficient d'activité ( $\gamma$ )	27
IV-4-2	Le coefficient d'activité ( $\gamma$ ) en fonction de la concentration	37
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		40
<b>ANNEXE</b>		

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les équilibres liquide-vapeur et les équilibres liquide – liquide conditionnent les procédés de séparation, cependant leur prédiction est délicate, car elle repose sur une connaissance et une présentation précise, c'est pour cette raison qu'on fait souvent appelle à des approches théoriques qui sont basées sur la simulation moléculaire.

Cette méthode nous aide à éviter les problèmes que l'on rencontre au cours du calcul d'équilibre expérimental, tels que la toxicité résultante de l'utilisation des produits chimiques volatils au cours de l'analyse, de plus elle nous permet de réaliser les opérations requises dans un minimum de temps et avec un coût raisonnable.

Cette technique peut également calculer les propriétés microscopiques des mélanges étudiés essentiellement les interactions moléculaires.

L'objectif de ce travail vise justement le calcul des paramètres d'interactions par le moyen d'une méthode de simulation moléculaire appropriée : Monté Carlo

Ce travail est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : Forces d'interaction intermoléculaire

Chapitre II : Etude des paramètres d'interaction

Chapitre III : Les méthodes de la simulation moléculaire

Chapitre IV : Résultats et discussion



## **CHAPITRE I :**

# **FORCES D'INTERACTION INTERMOLECULAIRE**

D'une manière générale on distingue deux types d'interaction :

- *Interaction intramoléculaire*
- *Interaction intermoléculaire*

Ces interactions ne forment pas des liaisons au sens chimique, mais plutôt des rapprochements électrostatiques, elles sont plus à étudier simples dans les deux états extrêmes de la matière à savoir l'état solide et l'état gazeux par contre dans l'état liquide elles sont plus compliquées [1].

### **I-1 Définition:**

Les interactions intermoléculaires sont des interactions qui existent entre deux molécules.

Ces interactions sont liées aux translations, rotations et aux vibrations de la molécule, on peut éliminer l'effet de vibrations suivant le principe de BORNOPPENHEIMER en supposant que la molécule est rigide [ 2 ].

### **I-2 Types de forces d'interaction intermoléculaire :**

#### **I-2-1 Forces d'attraction :**

Il existe plusieurs formes de force d'attraction citées comme suit :

##### **I-2-1-1 Interactions électrostatiques (Keesom) :**

Ces forces d'attraction dépendent de la distribution asymétrique de la charge, elles sont plus importantes lorsqu'on dispose d'ions et de molécules polaires dans un système déterminés [3, 4].

**I-2-1-2 Interaction charge – charge (colombienne) :**

Ce type d'interaction est dû à une attraction électrostatique d'ion de charge opposée, ces ions peuvent être soit des atomes chargés, soit des entités covalentes constituant des ions complexes [3, 4].

L'énergie d'interaction est calculée par la loi de Colombe suivante :

$$E_{ij}^{qq} = q_i q_j / r_{ij} \dots \dots \dots \text{I-1}$$

Où :

$E_{ij}^{qq}$  : l'énergie d'interaction de type électrostatique entre deux charges i et j.

**I-2-1-3 Interaction charge/dipôle :**

Lorsqu'on met une molécule dipolaire et un ion de charge  $Z_e$  dans un seul milieu une force d'attraction apparaît entre la charge d'ion est la charge opposée du dipôle[3].

- L'énergie d'interaction en phase solide est donnée par :

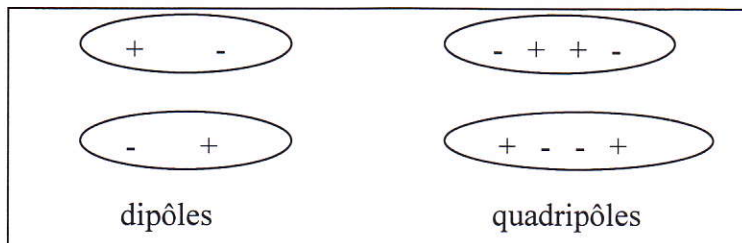
$$U_{cd}(r) = \frac{-Z_e \cdot \mu \cdot \cos\theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} \dots \dots \dots \text{I-2}$$

- L'énergie d'interaction en phase liquide ou gazeuse est donnée par :

$$U_{cd}(r) = \frac{-Z_e^2 e^2 \cdot \mu^2}{6(4\pi \epsilon_0)^2 \cdot K.T r^4} \dots \dots \dots \text{I-3}$$

**I-2-1-4 Interaction dipôle/dipôle :**

Ce type d'interaction existe entre deux molécules polaires, ayant des dipôles permanents et qui sont proches l'une de l'autre [3].



**Figure I-1 : Présentation des charges**

**I-2-1-5 Interaction électrostatique induite :**

Lorsque deux molécules l'une polaire et l'autre apolaire se présentent dans un champ électrique, les charges négatives vont se déplacer dans un sens et les charges positives dans le sens opposé, cette rélocalisation fait entraîner l'apparition d'un moment dipolaire[3, 4].

Ce dipôle ainsi induit sera proportionnel au champ électrique comme le montre l'équation suivante :

$$\vec{\mu}_i = \alpha \cdot \vec{E}_i \dots\dots\dots \text{I-4}$$

**I-2-1-6 Interaction charge / dipôle induit :**

Dans le cas où la molécule est proche d'un ion, ce dernier engendre un dipôle électrique qui interagira avec la charge, l'énergie d'interaction sera alors[3, 4] :

$$U_{cd} = \frac{Z_e e^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \dots\dots\dots \text{I-5}$$

**I-2-1-7 Interaction dipôle / dipôle induit dite de DEBY :**

Ce type d'interaction se manifeste entre une molécule non polaire, et une molécule portant un moment dipolaire permanent.

Cette dernière fait créer un champ électrique où les charges électriques de ce dipôle vont induire dans l'autre molécule un moment dipolaire qui va interagir avec le dipôle permanent attractivement afin de créer une cohésion. Ce moment dipolaire induit est donné par l'équation (I-6)

$$\mu_i^{\text{induit}} = \alpha_i q_i / r_{ij}^2 \dots\dots\dots \text{I-6}$$

En ajoutant que les deux dipôles ; induit et permanent ; créaient une énergie d'interaction moléculaire  $E_{ij}$ .



$$E_{ij} = \alpha_i \mu_j^2 / r_{ij}^2 \dots\dots\dots \text{I-7}$$

Où :

$E_{ij}$  : énergie potentielle de la force d'induction [3, 4].

**I-2-1-8 Forces de dispersion (LONDON) :**

Ces forces existent dans un système des molécules apolaires, dans ce cas il n'existe pas de moment dipolaire net, mais l'oscillation électronique peut provoquer des moments instantanés entre les deux molécules, où on constate l'apparition d'une force appelée : Force de London [4].

$$U_L(r) = \frac{3\alpha_0^2 h_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \dots\dots\dots \text{I-8}$$

Où :

$U_L(r)$  : l'énergie de dispersion de London dans le cas de deux molécules identiques [4].

**I-2-2 Forces de répulsion :**

Les interactions permettent de concevoir une attraction, mais cette attraction va être arrêtée à un certain moment par les forces de répulsion venant du fait que les molécules occupent un certain volume dans l'espace et devient vite impénétrable [5, 6].

Afin de décrire les interactions, on introduit le potentiel de répulsion selon les formules suivantes [3] :

$$U_{rep} = A.e^{-r/a} \quad \text{ou} \quad U_{rep} = (\sigma / r)^n \dots\dots\dots \text{I-9}$$

Où on peut distinguer deux types d'énergies selon l'angle d'orientation moléculaire, une énergie potentielle dépend de l'angle d'orientation et une énergie potentielle qui ne dépend pas de cet angle [4].



## **CHAPITRE II :** **ETUDE DES PARAMETES D'INTERACTION**

Un défi important appliqué en thermodynamique est la prédiction du comportement de mélange phasique sans l'utilisation des données expérimentales, parce qu'elles ne sont pas toujours disponibles.

Cette prédiction est nécessaire dans le processus de séparation des mélange complexes appliqués dans le secteur industriel chimique [7, 8].

La plupart des travaux théoriques thermodynamiques sont basés sur la description d'un système d'interaction moléculaire qui est approximative et souvent empirique dans la nature [8] et la plupart des méthodes existées dépendent des modèles thermodynamiques comme ceux utilisés pour le calcul de coefficient d'activité dans un système liquide, parmi ces modèles on cite : UNIQUAC, Wilson, NRTL, UNIFAC, Margules, Van laar...etc

L'étude des paramètres d'interaction montre l'importance des méthodes théoriques proposées pour prédire les paramètres d'interaction qui peuvent conduire à des résultats utiles comparés raisonnablement avec ceux expérimentaux en démontrant leurs capacités de prédire l'équilibre phasique (liquide-liquide) [7].

Soulignant que la prédiction de ces paramètres d'interaction peut avoir lieu par deux voies : expérimentale et théorique.

### **II-1 Détermination des paramètres d'interaction expérimentalement [4]:**

Afin d'estimer ces paramètres par voie expérimentale autrement dit chimique, on procède aux étapes suivantes :

- Préparation des mélanges binaires ou ternaires.
- Agitation parfaite pour bien mélanger les constituants de mélange
- Décantation afin d'avoir la séparation.

- Détermination de la composition de chaque phase séparée soit par :
  - la chromatographie
  - l'indice de réfraction au cas où l'on dispose de produits purs.
- Calcul de la valeur des paramètres d'interaction en employant l'équation suivante :

$$(a_i)_1 = (a_i)_2 \quad \left( \sum_i x_i \right)_1 = \left( \sum_i x_i \right)_2 \dots \dots \dots \text{II-1}$$

- Minimisation à l'aide des fonctions objectives afin de déterminer les paramètres d'interaction, et qui ne sont pas définitivement obtenus par l'étape précédente.

Parmi les fonctions objectives, on cite les formes suivantes :

$$F_a = \sum_l \sum_K \sum_i [(a_{iKl})_1 - (a_{iKl})_2]^2 \dots \dots \dots \text{II-2}$$

$$F_a = \sum_l \sum_K \text{Min} \sum_i \sum_j [(x_{ijKl})_1 - (x_{ijKl})_2]^2 \dots \dots \dots \text{II-3}$$

**II-2 Détermination des paramètres d'interaction théoriquement [4]:**

Cette voie applique l'algorithme de Monte Carlo qui consiste à commencer par une configuration initiale en positionnant au centre d'un cube simple une molécule de soluté entouré par des molécules de solvant, puis on détermine l'énergie d'interaction entre une paire de molécules en groupe.

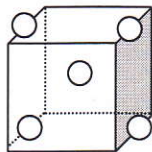
Dans ce travail nous avons considérés que le nombre de molécule de solvant autour du soluté  $Z = 1$ .

L'expression de calcul de paramètre d'interaction est la suivante :

$$\mu_{ij} = \frac{E_{ij} - E_{jj}}{RT} \dots \dots \dots \text{II-5}$$

Où on suppose:

$$E_{ij} = E_{ji} \dots \dots \dots \text{II-6}$$



**Figure II – 1 :**Présentation d'un soluté entouré par des molécules du solvant dans un cube

La simulation des paramètres d'interaction par la méthode de Monte Carlo est une méthode théorique qui nous permet de calculer l'énergie d'interaction afin d'obtenir les paramètres d'interaction nécessaires pour le calcul du coefficient d'activité indisponible pour la prédiction des équilibres liquide-liquide.

L'application de cette méthode nécessite l'utilisation des modèles qui manifestent une puissance dans le calcul des équilibres (spécialement les équilibres liquide-liquide).

### **II-3- Modèle thermodynamique UNIQUAC [7, 8] :**

Pour déterminer les paramètres d'interaction, nous avons choisi le modèle thermodynamique UNIQUAC car :

- ❖ Il possède deux paramètres ajustables au lieu de trois paramètres comme NRTL, Wilson...etc,
- ❖ C'est un modèle semi théorique qui se base sur le modèle quasi chimique.
- ❖ Il prend en considération la taille et la forme variées des molécules

L'UNIQUAC est une extension de l'équation originale de Wilson, ou on peut obtenir la phase de séparation en ajoutant un terme de combinaison, taille et aspect à trois paramètres résiduels modifiés.

L'enthalpie d'excès de Gibbs prend en considération l'effet de la taille et de la forme de la molécule, ainsi que l'effet énergétique dans la solution (mélange liquide).



Son expression mathématique est donnée selon :

$$g = G^E / RT = g^c + g^R \dots\dots\dots \text{II-7}$$

Où :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \dots\dots\dots \text{II-8}$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \dots\dots\dots \text{II-9}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \dots\dots\dots \text{II-10}$$

$\Phi_i$  : fraction de volume moyen, donnée par:  $\phi_i = X_i r_i$

$\theta_i$  : fraction de zone moyenne du composant, donnée par :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \dots\dots\dots \text{II-11}$$

Z : nombre de coordination lattice, à une valeur constante comprise entre :  $6 \leq Z \leq 12 \phi_i$ .

i : espèces chimiques.

J : indice.

$$r_i = V_{wi} / 15.17 \dots\dots\dots \text{II-12}$$

$$q_i = A_{wi} / 2.5 \times 10^9 \dots\dots\dots \text{II-13}$$

$V_w^i$ ,  $A_w^i$  : volume et surface de la molécule de VanDerWaals.

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \dots\dots\dots \text{II-14}$$



Le coefficient d'activité pour ce modèle et pour le constituant i est donnée par:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \dots \dots \dots \text{II-15}$$

Avec :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} + \ln \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} - 5q_i \left[ \frac{1 - \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}}{\frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}} + \ln \frac{\frac{r_i}{\sum_j x_j r_j}}{\frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}} \right] \dots \dots \dots \text{II-16}$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right] \dots \dots \dots \text{II-17}$$

## **CHAPITRE - III**

### **LES METHODES DE LA SIMULATION**

### **MOLECULAIRE**

La séparation des mélanges complexes dans l'industrie chimique est un problème très important, son processus nécessite des équipements coûteux et un temps de réalisation important. C'est pour cette raison on applique une approche théorique basée sur la simulation moléculaire[8].

Parmi les méthodes de la simulation moléculaire on cite :

- La méthode de la dynamique moléculaire.
- La méthode de Monté Carlo.

#### **III-1 LA METHODE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE :**

Cette méthode est basée sur le mouvement de molécules en fonction du temps, à partir d'une répartition initiale spatiale des atomes souvent déduite de l'expérimentale, où on résout les équations de Newton  $F = m\gamma$  pour chaque masse [4,9].

Cette méthode nous donne des informations sur le système à étudier comme (énergie, température, angle de torsion, trajectoire, propriétés thermodynamiques et propriétés de transport).

Son algorithme est le suivant :

- 1) Prédiction de la vitesse, l'accélération et la position à  $t = (t+\delta t)$
- 2) Evaluation de la force  $F$ , puis de la détermination de l'accélération ( $\gamma_i = F$ ) pour les nouvelles positions.
- 3) Faire la correction des positions, vitesses et accélérations.
- 4) Calcul de toutes les variables intéressantes (position, énergie propriétés, trajectoire vitesse) [3] .

## **III-2 LA METHODE DE MONTE - CARLO (MC) :**

### **III-2-1 HISTORIQUE :**

La méthode de MC bien qu'utiliser depuis longtemps, a pris une importance croissante depuis sa mise en œuvre, pour la simulation des réactions nucléaires.[10]

Les principaux types de problèmes efficacement traités par la méthode de Monté Carlo sont les calculs d'intégration multiples qui ont été étudié par Van NEWMANN et ULAM (1945), et les problèmes de collision élastiques des particules qui sont traités par LORD KELVIEN (1901), et Métropolis et ces collaborateurs en 1953 ont introduit l'approche statistique et la génération des nombres aléatoires pour étudier les solutions liquides [2,4].

Actuellement La méthode de MC est une méthode très utilisée dans des différents domaines tels que : (biologie, chimie, mécanique de fluide....etc.).

### **III-2-2 PRINCIPE DE LA METHODE :**

Cette technique stochastique est basée sur les techniques empruntées aux de hasard, son principe est fondé sur la génération des configurations, puis chercher à priori les états de plus basse énergie parmi tous les états possibles [4,11]

Dans notre cas le choix est porté sur la méthode de MC car :

- Elle est plus flexible que celle de la dynamique moléculaire parce qu'elle nécessite pas la résolution des équations différentielles.
- Elle nous informe sur l'énergie qui est notre but cependant la méthode de MD nous donne beaucoup d'informations qui ne sont pas nécessaire dans ce travail.

Pour le calcul des paramètres d'interactions qu'on peut utiliser dans la détermination de l'équilibre de phase dans les solutions, c'est pour ça nous avons opté la méthode de Métropolis et ces collaborateurs dont leur algorithme n'est autre que l'algorithme de base de la méthode MC .



### III-2-3 ALGORITHME DE LA METHODE DE MONTE CARLO [4] :

L'algorithme de Metropolis et ces collaborateurs (1953) génère des configurations aléatoires qui s'arrêtent lorsqu'on abouti à une énergie de potentiel minimale.

Les étapes de cet algorithme sont :

- 1) Génération d'une configuration aléatoirement ou régulièrement.
- 2) Choix de la molécule de solvant à perturber aléatoirement ou par l'algorithme de l'échantillonnage préférentiel (PS).
- 3) Faire un mouvement de translation d'un pas  $\delta r$  pour les coordonnées des atomes dans la molécule choisie.
- 4) Choix de l'axe de rotation aléatoirement dans un intervalle de  $(-\theta, \theta)$
- 5) Calcul de la différence d'énergie dans le système entre deux configurations associés.
- 6) L'acceptation de la configuration est dans le cas où  $\delta E_p \leq 0$ , car l'énergie d'interaction est minimale ; le système sera stable ; on ajoute cet énergie à la chaîne de Markov et on refait les mêmes étapes de 1.
- 7) Si  $\delta E_p \geq 0$ , dans ce cas la position n'est pas favorable à cause de l'élévation dans la valeur d'énergie, alors on génère un nombre aléatoire  $\varepsilon_1$ , compris entre 0 et 1.

Si  $\varepsilon_1 < \exp(-\delta E_p/RT)$ , l'énergie et le mouvement sont acceptés, et on les introduits dans le calcul de la moyenne énergétique puis on refait les mêmes étapes de (1).

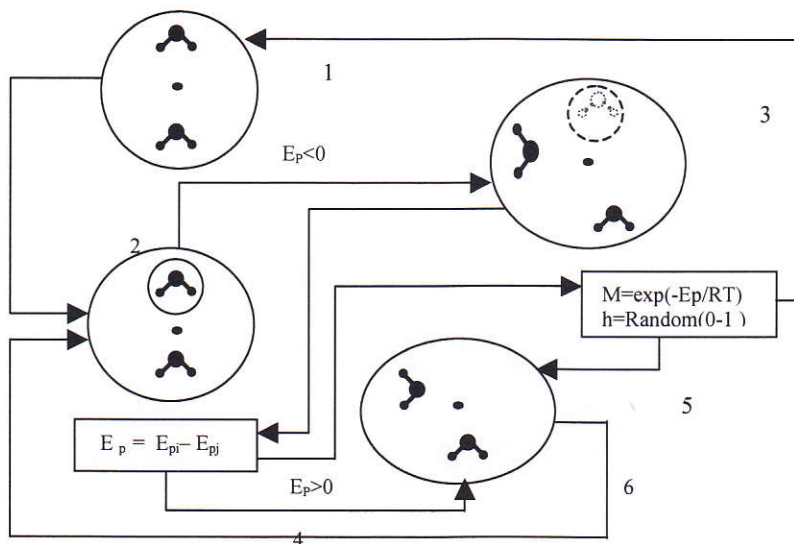
Si  $\varepsilon_1 > \exp(-\delta E_p/RT)$ , la molécule retourne à sa position de départ.

Dans ce cas on prend en considération l'énergie dans le calcul de l'énergie moyenne de système et on refait les étapes précédentes fig (I).

Il est impératif de noter que :

Si  $\delta E_p > 0$  avec une augmentation légère de l'énergie,  $\delta E_p$  est dans les environs de 0, et par conséquent  $\exp(-\delta E_p/RT)$  est approximativement égale à 1 et que tout nombre aléatoire  $\varepsilon_1$ , a de grandes chances d'être inférieur à  $\exp(-\delta E_p/R)$  et configuration est acceptée cette démarche permet donc d'accepter certaines configuration selon le facteur de Boltzmann qui nous donne une représentation réelle des interactions dans le système [3].





**Figure III-1 :** Schéma illustré de l’algorithme de Monté Carlo

- 1 – Configuration initiale.
- 2 – Sélection.
- 3 – Perturbation.
- 4 – Calcul de la différence d’énergie.
- 5 – Test de Metropolis.
- 6– Acceptation

**III-2-4 LES CONDITIONS AUX LIMITES[4] :**

Le temps de la simulation moléculaire varie suivant le problème, mais on veut toujours réaliser la simulation dans un temps réduit avec une représentation réaliste du système. C’est pour cette raison que Metropolis et ces collaborateurs (1953) ont proposés l’algorithme de condition limite périodique (PBC). L’image minimale de convention (MIC) et Scheraga et ces collaborateurs (1978) ont proposés l’algorithme de l’échantillonnage préférentiel (PS).

### **III-2-4-1 LES CONDITIONS AUX LIMITES PERIODIQUE**

#### **« PERIODIC BOUNDRY CONDITION " PBC " » :**

Pour maintenir une dimension finie dans les systèmes liquides qu'on veut les simuler, ainsi réduire le temps de calcul, le principe de PBC est introduit par Metropolis et ses collaborateurs (1953), qui consiste à faire entourer la cellule de base par des images identiques, comme il est montré dans la figure ( II)

L'algorithme de PBC est donné comme suit :

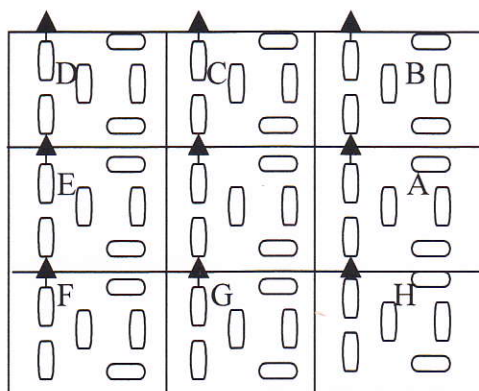
- 1) La molécule à perturber subit des translations et rotations.
- 2) On calcule la nouvelle position, si le centre de gravité de la molécule est en dehors de la cellule cubique, on fait la pénétrer dans le cube par un mouvement de translation en rentrant par la face opposé d'une façon qu'on garde le nombre de molécules constant dans la cellule.

### **III-2-4-2 L'IMAGE MINIMALE DE CONVENTION**

#### **(MINIMAL IMAGE CONVENTION M I C ) :**

supposant qu'on peut, par simulation, ajouter des termes des interactions entre molécules dans le calcul d'énergie de potentiel par paires, donc on calcule tous les termes de l'énergie dans la cellule de base, et aussi celles avec les images qui sont un résultat de (PBC).

Pratiquement on a une infinité d'interaction mise en jeu, c'est pour ça en ne peut pas calculer ces termes, pour résoudre ce problème, on a considéré que les interactions ont une distance définie, qui ne dépasse pas la moitié de la longueur du côté du cube



**figure III-2 :** Système périodique en deux dimensions.

### III-2-4-3 L'ECHANTILLONNAGE PREFERENTIEL

#### (PREFERENTIEL SEMPLING "PS") :

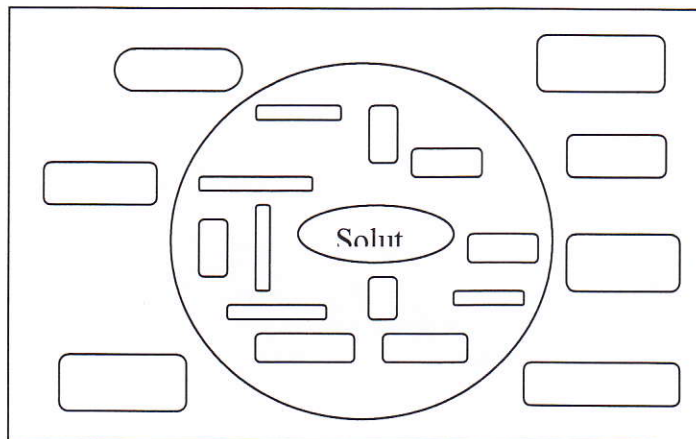
L'énergie d'interaction est calculé dans la simulation entre deux molécules qui peuvent être solvants et solutés ou solvants entre eux, alors on rencontre le phénomène de solvation qui manifeste quant une molécule du soluté est entourée par des molécules de solvants.

On défini une région ( R ) dans la solution dans laquelle l'énergie d'interaction n'est pas négligeable.

Dans la méthode de "PS" on perturbe les molécules qui sont dans la région R .  
fig (III ).

L'algorithme de "PS" est résumé comme suit :

- 1) On choisi la molécule à perturber.
- 2) On accepte la perturbation automatiquement dans le cas où la molécule est à l'intérieur de la région ( R ), puis la molécule sera déplacée par un mouvement de translation et rotation.



**Figure III-3:** L'échantillonnage préférentiel

3) On génère un nombre aléatoire  $X$ , si le molécule est à l'intérieur de la région ( $R$ ), et on fait un test par rapport à  $P$  (probabilité ajustable arbitraire).

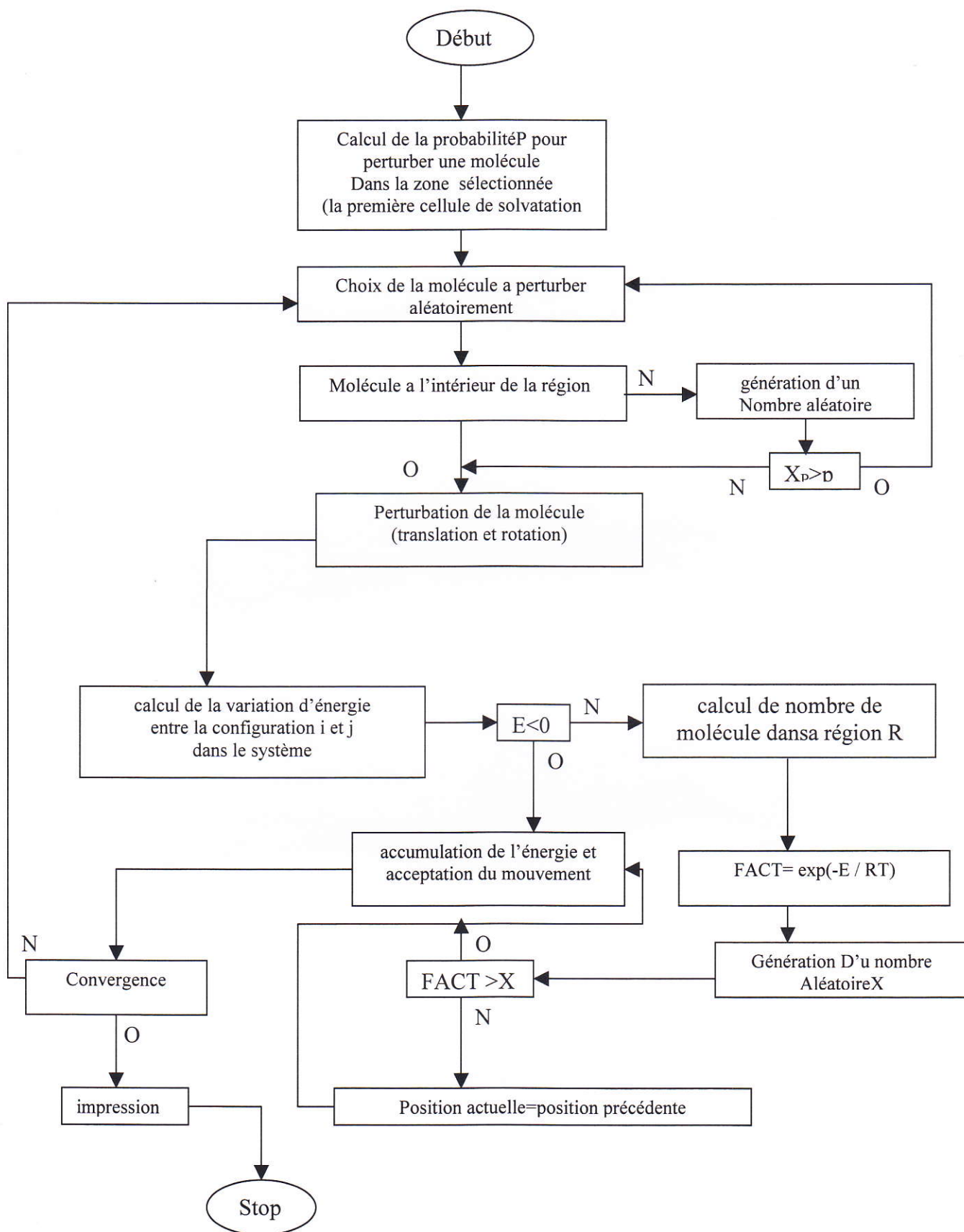
\* Si  $X < P$  on perturbe la molécule.

\* Si  $X > P$  on choisi une autre molécule à perturber.

3) Après avoir acceptée une molécule à perturber, l'acceptation ou le rejet du Mouvement est fait selon le rapport :

$$\frac{(\prod_j P_{*j_i})}{(\prod_i P_{*i_j})}$$





**Figure III-4** : L'organigramme de Monte Carlo couplé par l'échantillonnage préférentiel

**III-3 L'énergie potentielle utilisée dans ce travail:**

L'énergie potentielle est la sommation de la contribution intramoléculaire liée a l'angle de torsion et la longueur de la partie intermoléculaire .Elle peut s'écrire sous la forme [4] :

$$E = \frac{1}{2} \left[ \sum K_b (b - b_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum K_\phi (1 + s \cos(n\phi)) + \sum K_X X^2 \right] \\ + \left[ \sum \sum F_{bb'} (b - b_0) (b' - b'_0) + \sum \sum F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum \sum F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \right. \\ \left. \sum F_{\phi\theta\theta'} \cos\phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + F_{XX'} XX' \right] + \left[ \sum \mathcal{E} \left\{ 2 \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 - 3 \left( \frac{r^*}{r} \right)^{12} \right\} + \sum \frac{q_i q_j}{r} \right] \dots \dots \dots \text{III-1}$$

Où :  $K_b, K_\theta, K_\phi, K_X, F_{bb'}, F_{\theta\theta'}, F_{b\theta}, F_{\phi\theta\theta'}, F_{XX'}$  sont des constantes caractéristiques et  $r^*, \mathcal{E}, q$  sont des constantes liées aux interactions intermoléculaires.

En général la forme d'énergie potentielle utilisée dans la simulation des interactions moléculaire est donné comme suit :

$$E_P = \sum_i V_1(n_i) + \sum_i \sum_j V_2(n_i, r_j) + \sum_i \sum_j \sum_k V_3(n_i, r_j, r_k) + \dots \dots \dots \text{III-2}$$

Où :

$V_1$  : les interactions avec un champ extérieur

$V_2$  : les interactions de Van Der Waals

$V_3$  : les interactions entre trois molécules individuelles

Pratiquement on peut pas utiliser tous les termes de l'équation (III-1), alors on néglige

$V_4, V_5$  car ils sont très faibles devant les premiers termes , c'est pour cette raison on se limite au 2<sup>ème</sup> terme qui nous donne des résultat proches de l'expérimentales, parce qu'il fait les approximations de l'activité par pair et représente bien l'état liquide , les gaz dilues et les fluides denses, mais le 1<sup>er</sup> terme on le néglige car dans notre cas on cherche pas a savoir les interactions avec l'extérieur et le 3<sup>ème</sup> sera ajouté au 2<sup>ème</sup> terme pour obtenir un seul terme qu'on l'appelle  $V_2$  effective, tel que :

$$E_P = \sum_i \sum_j V_2^{eff}(n_j) \dots \dots \dots \text{III-3}$$

L'énergie potentielle effective prend des différentes formes en regroupant les interactions par paires entre les atomes de chaque molécule :

$$E_{Pa\beta} = \sum_l^{\text{atom}} \sum_m E_{Plm} \dots \dots \dots \text{III-4}$$

$E_{Plm}$  : l'interaction entre l'atome l de la molécule  $\alpha$  et l'atome m de la molécule  $\beta$   
 pour les molécules qui ont les mêmes groupes ou atomes leurs interactions sont transférable(ne change pas)

Il existe plusieurs formes qui donnent les propriétés des systèmes (voir l'annexeII).

**III- 3-1 L'énergie potentielle incorporée dans le système graphique moléculaire**

**(M G S) :**

L'équation ci dessous représente l'énergie potentielle qui exprime trois termes

- énergie de répulsion
- énergie d'attraction
- énergie électrostatique

$$E_{IJ} = \frac{A \exp(-Br_{ij})}{r_{ij}^D} - \frac{C}{r_{ij}^B} + K \frac{q_{ij}}{r_{ij}} \dots \dots \dots \text{III-5}$$

Où :

A, B, C ,D : constantes caractéristiques concernant chaque molécule.

$q_i, q_j$ : la charge partielle de l'atome ou de groupe.

K : constante égale à 332 ( pour obtenir l'énergie en kcal /mole)

Les résultats obtenus de ce modèle ont été comparés avec celles donnés par HURON et CLAVERIE ces derniers ont suggérés une approche pour calculer l'énergie de dissolution d'une molécule gazeuse dans le Nitrobenzène , cette énergie rassemble deux termes :

- l'énergie nécessaire pour faire une cavitation
- l'énergie nécessaire pour réorienter des molécules



Les résultats donnés de l'équation de HURON et CLAVERIE ont été aussi comparés avec celles de l'équation de MGS. la conclusion tirée c' est que le modèle de MGS est raisonnable mais il besoin un traitement numérique spécial [4].

## **CHPITRE IV :** **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation de Monté – Carlo avec un programme d'un projet de magister[4] , en introduisant la fonction d'énergie potentielle MGS pour calculer l'énergie d'interaction intermoléculaire afin d'obtenir les paramètres d'interaction que nous allons exploité dans le calcul de coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le modèle UNIQUAC.

Cette méthode nécessite des grandes capacités informatiques, en voyant le grand nombre de configuration nécessaire pour les systèmes étudiés et qui est de  $1.5 \times 10^6$  dans notre cas.

Le micro – ordinateur que nous avons utilisé est caractérisé par :

Type :	UNIKA
Disk dur(DD) :	850 MHZ
RAM (random access memory) :	8 Mo
Cpu (unité centrale) :	486
Vitesse (VT) :	100 MHZ

Soulignant que le temps de calcul était trop long varie de 6 heures à 26 heures pour un système où les molécules sont de différentes tailles.

Nous avons calculés :

- l'énergie d'interaction
- paramètres d'interaction
- coefficient d'activité ( $\gamma$ )

### **IV-1 L'énergie d'interaction :**

#### **IV-1-1 L'énergie d'interaction à T=20°C:**

Les résultats d'énergie d'interaction moléculaire moyenne binaire calculés par la méthode de Monté – Carlo par le modèle MGS est résumé dans les tableaux IV-1, IV-2, IV-3 à température T = 20°C.

**Tableau IV-1 : L'énergie d'interaction à T=20°C**

i \ j	Eau	Méthanol	Ethanal	Acide acétique	Acétone
Eau	-179.14825	27.670019	-42.98151	-18.443770	-1.8387417
Méthanol	27.670019	-2.307804	-5.507826	-	-13.387362
Ethanal	-42.98151	-5.507826	-22.080062	1.12727338	2.943122
Acide acétique	-18.443770	-	-1.1272738	-24.009443	23.5436618
Acétone	-1.8387417	-13.387362	2.943122	23.5436618	-5.699298

**Tableau IV-2 : L'énergie d'interaction à T=20°C**

i \ j	Dichlorométhane	Eau	Tétrachlorométhane	Acide acétique	Méthanol
Dichlorométhane	-47.30015	78.21211	-3.039913 E-01	63.99161	5.102616
Eau	78.21211	-179.1482	144.24473	-18.44377	27.670019
Tétrachlorométhane	-3.039913 E-01	144.24473	895.9499	87.60512	-
Acide acétique	63.99161	-18.44377	87.60512	-24.009443	-
Méthanol	5.102616	27.670019	-	-	-2.307804

**Tableau IV-3 : L'énergie d'interaction à T=20°C**

i \ j	Eau	Chloroforme	Acide acétique	Méthanol
Eau	-179.14825	-43.01561	-18.443770	27.670019
Chloroforme	-43.01561	-53.43198	-195.40650	18.0321
Acide acétique	-18.443770	-195.40652	-24.009443	-
Méthanol	27.670019	18.0312	-	-2.307804

**IV-1-2 L'énergie d'interaction à T=40°C:**

Les énergies d'interaction ont été calculées à une température T= 40°C, où nous avons remarqué que cette dernière influe sur l'énergie d'interaction en effet l'augmentation de T engendre l'augmentation de l'énergie d'interaction. et cela due à l'agitation thermique, cet effet est pris en considération dans l'algorithme de Monté carlo.



Par contre pour quelques systèmes binaires, voir le tableau (V-4), nous avons constaté une diminution de la température, peut être due au choix de la configuration initiale.

Les énergies d'interaction moléculaire moyenne binaire calculée par l'algorithme de Monté – Carlo pour le modèle MGS à une température  $T = 40^{\circ}\text{C}$  sont résumé dans les tableaux (IV-4), (IV-5) et (IV-6).

**Tableau IV-4 : L'énergie d'interaction à  $T=40^{\circ}\text{C}$**

i \ j	Eau	Méthanol	Ethanal	Acide acétique	Acétone
Eau	1.4138211	6.591610	-42.93566	6.679664	-1.7514565
Méthanol	6.591610	-2.864520	-9.97887669 E-01	-	-7.717884
Ethanal	-42.93566	-9.9788969 E-01	1.7445243	-1.1601126	2.808297
Acide acétique	6.679664	-	-1.1601126	4.45871 E -01	12.667131
Acétone	1.7514555	-7.717884	2.805297	12.667131	-4.771736

**Tableau IV-5 : L'énergie d'interaction à  $T=40^{\circ}\text{C}$**

i \ j	Déchloro-méthane	Eau	Tétrachloro-méthane	Acide acétique	Méthanol
Déchloro-méthane	-41.47991	106.54848	770.9622	40.25603	5.5309622
Eau	106.54848	1.4138211	143.92299	6.67664	6.591610
Tétrachloro-méthane	770.9622	143.92299	0.000	127.92991	-
Acide acétique	4025603	6.679664	190.3710779	4.458871 E-01	-
Méthanol	5.530974	6.591610	-	-	- 2.8645610

**Tableau IV-6 : L'énergie d'interaction à T=40°C**

i \ j	Eau	Chloroforme	Acide acétique	Méthanol
Eau	1.41382211	40.20869	6.679664	6.591610
Chloroforme	40.20869	-	29.419660	9.294325
Acide acétique	6.679664	29.419660	4.45871 E-01	-
Méthanol	6.591610	9.294325	-	-2.864520

**IV-3 Les paramètres d'interaction :**

Les paramètres d'interaction intermoléculaire sont calculés à partir des énergies d'interaction calculés précédement par l'algorithme de Monté-Carlo, pour le modèle UNIQUAC selon les relations suivantes :

$$\mu_{ij} = \frac{E_{ij} - E_{jj}}{RT} \text{ ou } \mu_{ij} = \frac{E_{ji} - E_{ii}}{RT} \dots\dots\dots\text{IV-1}$$

Pour la fonction d'énergie potentielle MGS à différentes températures les résultats sont résumés dans les tableaux (IV-7), (IV-8), (IV-9), (IV-10), (IV-11) et (IV-12).

**IV-3-1 Les paramètres d'interaction à T=20°C :**

Les paramètres d'interactions  $\mu_{ij}$  calculés par le modèle MGS à T = 20°C , sont résumés dans les tableaux (IV-7), (IV-8), (IV-9).

**Tableau IV-7 : Les paramètres d'interaction à T=20°C**

i \ j	Eau	Méthanol	Ethanal	Acide acétique	Acétone
Eau	0.000000	51.13051851	-	9.492875661	6.584609074
Méthanol	352.75261	0.000000	35.64974928	-	-
Ethanal	232.247524	-	28.26579567	39.02809006	13.11285008
Acide acétique	274.099403	5.457994201	0.000000	0.0000000	14.74061061
Acétone	302.4211296	0.000000	35.73731571	81.10704588	49.9770527
		-	42.67982944	0.000000	0.000000
		18.89742112			

**Tableau IV-8 : Les paramètres d'interaction à T=20°C**

i \ j	Dichloro-méthane	Eau	Tétrachloro-méthane	Acide acétique	Méthanol
Dichloro-méthane	0.000	438.9568	-1528.66100	150.095600	12.369300
Eau	214.075200	0.000	-1282.11700	9.4928770	51.1305200
Tétrachloro-méthane	80.1571900	551.0994	0.000	39.02809006	-
Acide acétique	189.820500	274.099400	190.3710779	0.000	-
Méthanol	89.378761	352.751600	-	-	0.000000

**Tableau IV-9 : Les paramètres d'interaction à T=20°C**

i \ j	Eau	Chloroforme	Acide acétique	Méthanol
Eau	0.000000	17.7662800	9.4928770	51.130520
Chloroforme	232.1893911	0.00000	-292.336819	34.67662289
Acide acétique	274.09940	-242.153402	0.000000	-
Méthanol	352.75160	121.88418	-	0.00000

**IV-3-2 Les paramètres d'interaction à T=40°C :**

Les paramètres d'interactions  $\mu_{ij}$  calculés par le modèle MGS à T = 40°C, sont résumés dans les tableaux (IV-10), (IV-11), (IV-12).



**Tableau IV-10 : Les paramètres d'interaction à T=40°C**

i \ j	Eau	Méthanol	Ethanal	Acide acétique	Acétone
Eau	0.00000	27.670019	-42.98151	-18.443770	-1.8
Méthanol	8.2672166	0.000000	-4.378754574	-	-4.704520
Ethanal	-70.81182105	-5.507826	0.000000	1.12727338	12.0980900
Acide acétique	8.4078610	-	-4.63772473	0.000000	27.844270
Acétone	-5.053931981	-7.7492640	1.693713396	19.5134300	0.000000

**Tableau IV-11 : Les paramètres d'interaction à T=40°C**

i \ j	Dichloro-méthane	Eau	Tétrachloro-méthane	Acide acétique	Méthanol
Dichloro-méthane	0.0000000	167.8662924	-198.418985	63.564041	13.40488935
Eau	236.3538081	0.000000	-1199.59925	9.9533660	15.0984033
Tétrachloro-méthane	1297.209181	227.7412405	0.000000	127.484039	-
Acide acétique	130.5060514	8.4078610	87.60512	0.000000	-
Méthanol	75.0612869	8.267266326	-	-	0.000000

**Tableau IV-12 : Les paramètres d'interaction à T=40°C**

i \ j	Eau	Chloroforme	Acide acétique	Méthanol
Eau	0.000000	-	9.9533665	15.098400
Chloroforme	61.9428521	0.0000	46.26183778	19.41377136
Acide acétique	8.4078610	-	0.000000	-
Méthanol	8.2672660	-	-	0.000000

**IV-4 Les propriétés thermodynamiques :**

**V-4 -1-Le coefficient d'activité ( $\gamma$ ) :**

Pour calculer le coefficient d'activité ( $\gamma$ ), nous avons utilisé le logiciel développé « Prophy plus » qui consiste à :

- \* Introduire les paramètres d'interactions
- \* Choisir le modèle désiré à employer.

- \* Déterminer les conditions de calcul (température, pression, fraction molaire)
- \* Calculer le coefficient d'activité ( $\gamma$ )

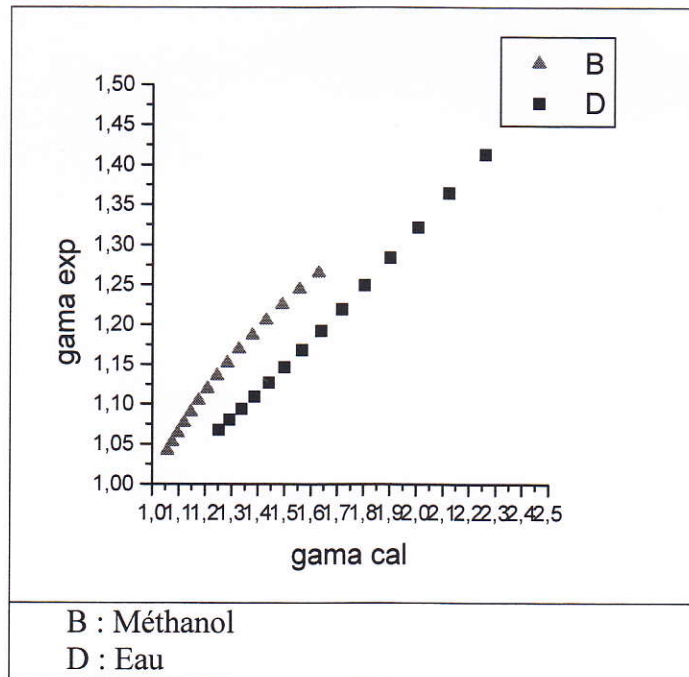
Les résultats obtenus à une température  $T = 20^\circ\text{C}$  à différentes concentrations sont relativement proches à ceux obtenus expérimentalement, voir les tableaux (IV-14), (IV-15), (IV-16), et (IV-17) mais pour le système binaire : Eau-Tetrachlorométhane, les données expérimentales des paramètres d'interaction ne sont pas disponibles, par conséquent la comparaison de nos résultats est impossible voir le tableau (IV-13).

**Tableau IV-13** : Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé Eau –Tetrachlorométhane à  $T=20^\circ\text{C}$

Eau	Tetrachlorométhane
0.415759	0.174917
0.387616	0.22761
0.341819	0.282597
0.323011	0.338197
0.30635	0.44625
0.291501	0.497024
0.278195	0.544957
0.266211	0.589799
0.255364	0.631446
0.245504	0.669898
0.2236502	0.705229
0.228254	0.737563
0.220667	0.767055
0.213665	0.793875
0.207183	0.818203
0.201164	0.840217
0.195559	0.860092
0.190326	0.877998
0.185428	0.894093

**Tableau IV-14 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Méthanol à T=20°C

Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculé		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Eau	Méthanol	Eau	Méthanol
1.058138	2.396799	1.040717	1.467153
1.076154	2.25911	1.051555	1.412429
1.096808	2.123256	1.06335	1.364125
1.120226	2.006191	1.076041	1.32134
1.146563	1.900302	1.089578	1.283333
1.175999	1.804366	1.103915	1.249488
1.208748	1.717325	1.119016	1.219287
1.245054	1.638259	1.134848	1.192269
1.285205	1.566371	1.151385	1.168148
1.329527	1.500961	1.168603	1.146528
1.378398	1.441423	1.186482	1.127167
1.432252	1.387224	1.205005	1.109834
1.491587	1.337899	1.224157	1.094329
1.556975	1.293042	1.243926	1.080477
1.629075	1.252297	1.264301	1.068127

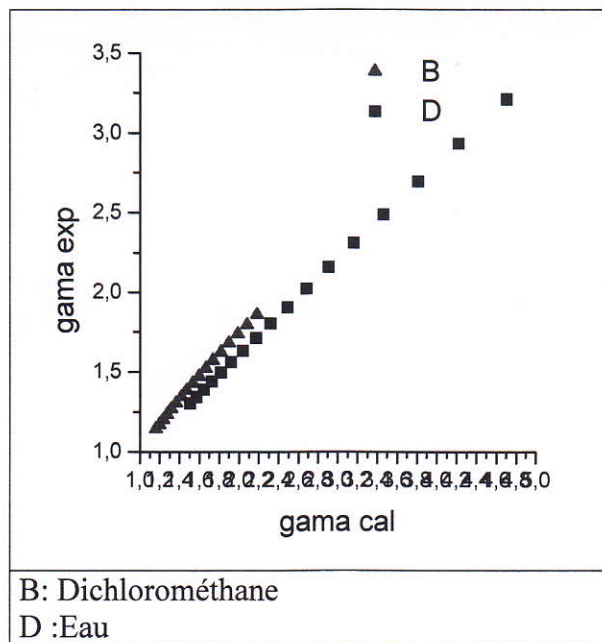


**Figure IV-1 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Méthanol à T=20°C



**Tableau IV-15 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Dichlorométhane à T=20°C

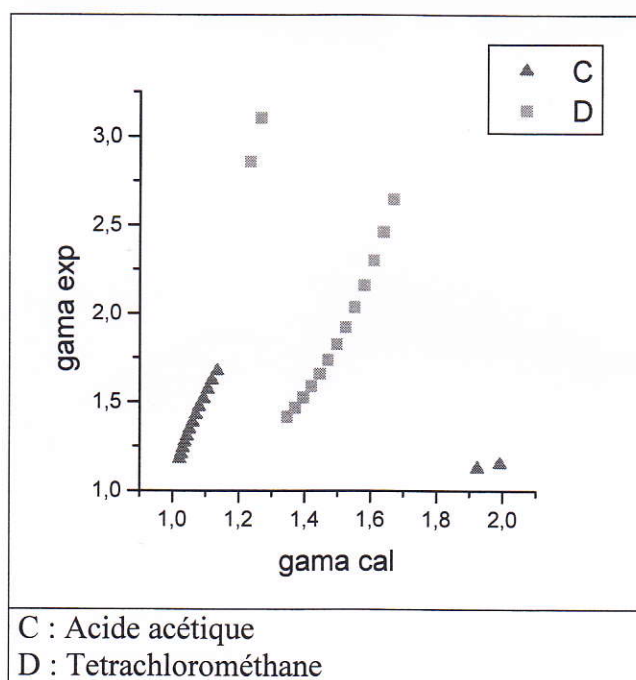
Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculé		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Eau	Dichlorométhane	Eau	Dichlorométhane
1.16354	4.702065	1.140532	3.209835
1.197681	4.218634	1.168588	2.930123
1.235035	3.809761	1.198862	2.69161
1.275689	3.461581	1.231332	2.486938
1.319751	3.163206	1.265985	2.310285
1.367349	2.906015	1.30282	2.157002
1.418637	2.683124	1.341843	2.02335
1.473789	2.488991	1.383068	1.906296
1.533002	2.319128	1.426515	1.803363
1.596496	2.169869	1.472212	1.712515
1.664518	2.038205	1.520189	1.632068
1.737338	1.921649	1.570482	1.56062
1.815258	1.818135	1.623133	1.496998
1.898607	1.725936	1.678186	1.440213
1.987745	1.643601	1.73569	1.389431
2.083072	1.569908	1.795696	1.343940
2.185021	1.50382	1.858266	1.303660



**Figure IV-2 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau –Dichlorométhane à T=20°C

**Tableau IV-16 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane - Acide acétique à T=20°C

Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculé		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Tetrachlormethane	Acide acétique	Tétrachlorométhane	acide acétique
1.923442	1.266508	1.12308	3.102953
1.991302	1.233595	1.147897	2.857837
1.020186	1.66881	1.174977	2.645678
1.025142	1.638762	1.204054	2.46104
1.030764	1.609297	1.235235	2.299548
1.037095	1.580418	1.268546	2.157655
1.04418	1.552126	1.304022	2.032458
1.05207	1.524425	1.341708	1.92157
1.06082	1.497318	1.381657	1.823014
1.070491	1.470808	1.423929	1.735143
1.08115	1.444899	1.468594	1.656576
1.092871	1.419595	1.515726	1.586149
1.105734	1.394901	1.565409	1.522879
1.119829	1.370822	1.617733	1.465926
1.135256	1.347362	1.672793	1.414575

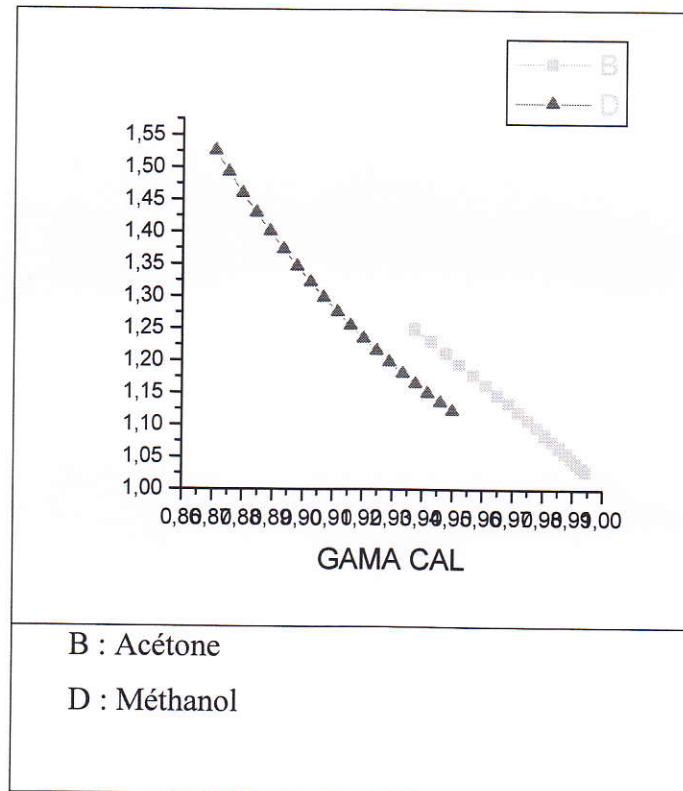


**Figure IV-3 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlormethane - Acide acétique à T=20°C



**Tableau IV-17 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé  
Acétone – Méthanol à T=20°C

Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculée		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Acétone	Méthanol	Acétone	Méthanol
0.994192	0.8706689	1,027633	1,525375
0.992808	0.87525	1,033803	1,491517
0.991254	0.879811	1,040616	1,459357
0.989523	0.884369	1,048084	1,42881
0.98761	0.888922	1,056216	1,399799
0.985508	0.893466	1,065027	1,37225
0.983208	0.897998	1,074528	1,346095
0.980705	0.902516	1,084736	1,321269
0.97799	0.907015	1,095667	1,297714
0.975056	0.911491	1,107338	1,275372
0.971895	0.915941	1,11977	1,254192
0.968499	0.92036	1,132983	1,234125
0.964858	0.924743	1,146999	1,215125
0.960966	0.929085	1,161843	1,19715
0.956812	0.933381	1,17754	1,180158



**Figure IV-4 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale  
Tetrachlormethane - Acide acétique à T=20°C



Les coefficients d'activité ( $\gamma$ ) obtenus à  $T = 40^\circ\text{C}$ , sont loin de ceux de l'expérimentation, voir les tableaux (IV-19) et (IV-20), à mon avis ceci est peut-être au logiciel « prophy plus » qui ne prend pas en considération l'effet de la température, de même les systèmes binaires Eau-Dichlorométhane les données expérimentales des paramètres d'interactions ne sont pas disponibles, voir les tableaux (IV-18).

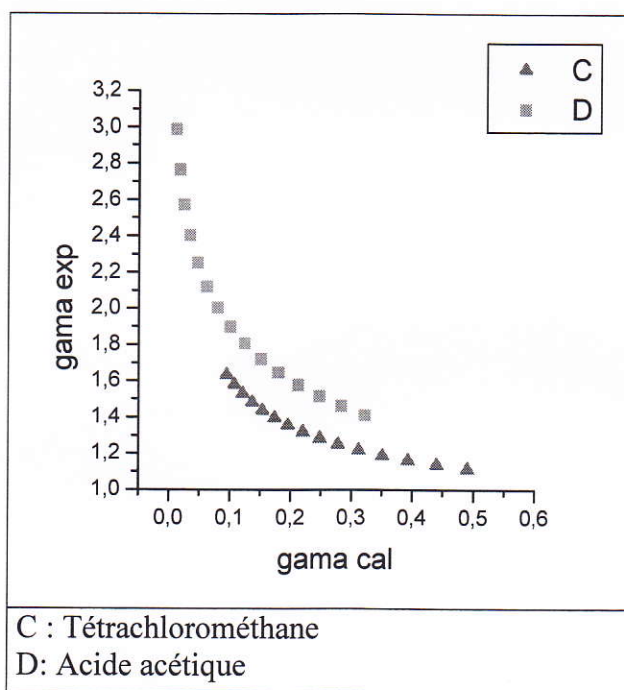
**Tableau IV-18 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé

Eau –Dichlorométhane à  $T=40^\circ\text{C}$

Eau	Dichlorométhane
1.140529	3.209735
1.168585	2.930037
1.198859	2.691535
1.231327	2.486873
1.26598	2.310228
1.302813	2.156952
1.341835	2.023306
1.383059	1.906257
1.426505	1.803329
1.4722	1.712485
1.520176	1.632042
1.570467	1.560597
1.623116	1.496977
1.678167	1.440194
1.735668	1.389415
1.795672	1.343928
1.858234	1.303128

**Tableau IV-19 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tétrachlormethane -Acide acétique à T=40°C

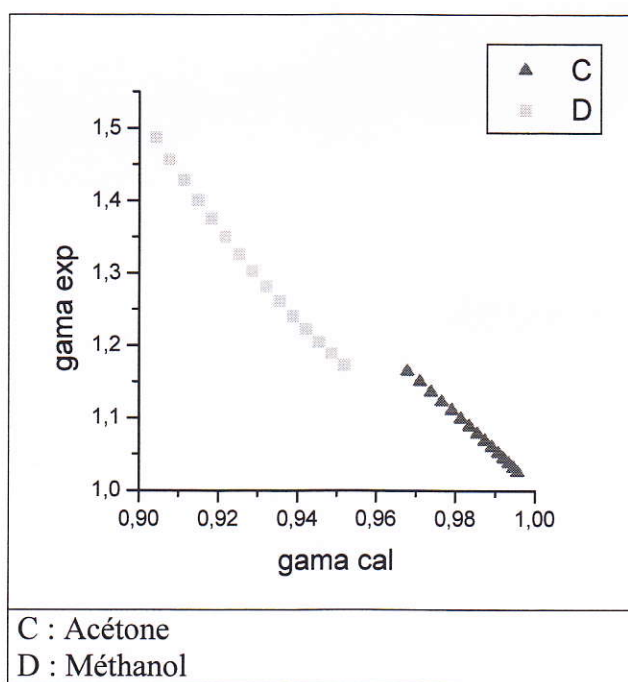
Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculé		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Tétrachlorométhane	Acide acétique	Tétrachlorométhane	acide acétique
0.491182	0.011165	1.112409	2.987052
0.440049	0.016866	1.135481	2.765657
0.393357	0.024478	1.160552	2.572265
0.350995	0.034298	1.187632	2.402548
0.312753	0.04659	1.216742	2.252969
0.278367	0.061574	1.247911	2.12062
0.247544	0.07941	1.281179	2.003092
0.219982	0.100196	1.316592	1.89838
0.195384	0.12396	1.354206	1.804805
0.173465	0.150663	1.394084	1.720955
0.153957	0.180199	1.436297	1.645633
0.136611	0.212402	1.480924	1.577823
0.121199	0.247049	1.528049	1.516659
0.107512	0.28387	1.577767	1.461395
0.095364	0.322556	1.630177	1.411393



**Figure IV-5 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tétrachlormethane Acide acétique à T=40°C

**Tableau IV-20 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=40°C

Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) calculé		Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) expérimentale	
Acétone	Méthanol	Acétone	Méthanol
0.995621	0.904158	1.025128	1.487325
0.994583	0.907702	1.030774	1.457005
0.993419	0.911236	1.037019	1.428094
0.992124	0.914757	1.043874	1.400529
0.990695	0.918262	1.05135	1.374254
0.989127	0.92175	1.059461	1.349213
0.987413	0.925218	1.06822	1.325357
0.98555	0.928663	1.077644	1.302636
0.983533	0.932084	1.087748	1.281007
0.981355	0.935476	1.098551	1.260427
0.97901	0.938837	1.110073	1.240855
0.976495	0.942164	1.122333	1.222255
0.973801	0.945454	1.135355	1.204592
0.970924	0.948702	1.149163	1.187833
0.967856	0.951904	1.163781	1.171946



**Figure IV-6 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone – Méthanol à T=40°C



On a calculé l'erreur faite, dans le calcul du coefficient d'activité ( $\gamma$ ) en utilisant trois relations qui sont :

**1- la déviation standard**

$$\sqrt{\frac{\sum (x_{est} - x_{exp})^2}{N}} \dots\dots\dots\text{IV-2}$$

**2- l'erreur absolue (AAE)**

$$\frac{1}{N} \sum (x_{est} - x_{exp}) \dots\dots\dots\text{IV-3}$$

**3- l'erreur absolue en pourcentage (AAPE)**

$$\frac{1}{N} \sum \frac{(x_{est} - x_{exp})}{x_{exp}} \dots\dots\dots\text{IV-4}$$

Les résultats calculés à T = 20°C sont résumés dans le tableau IV-21 suivant :

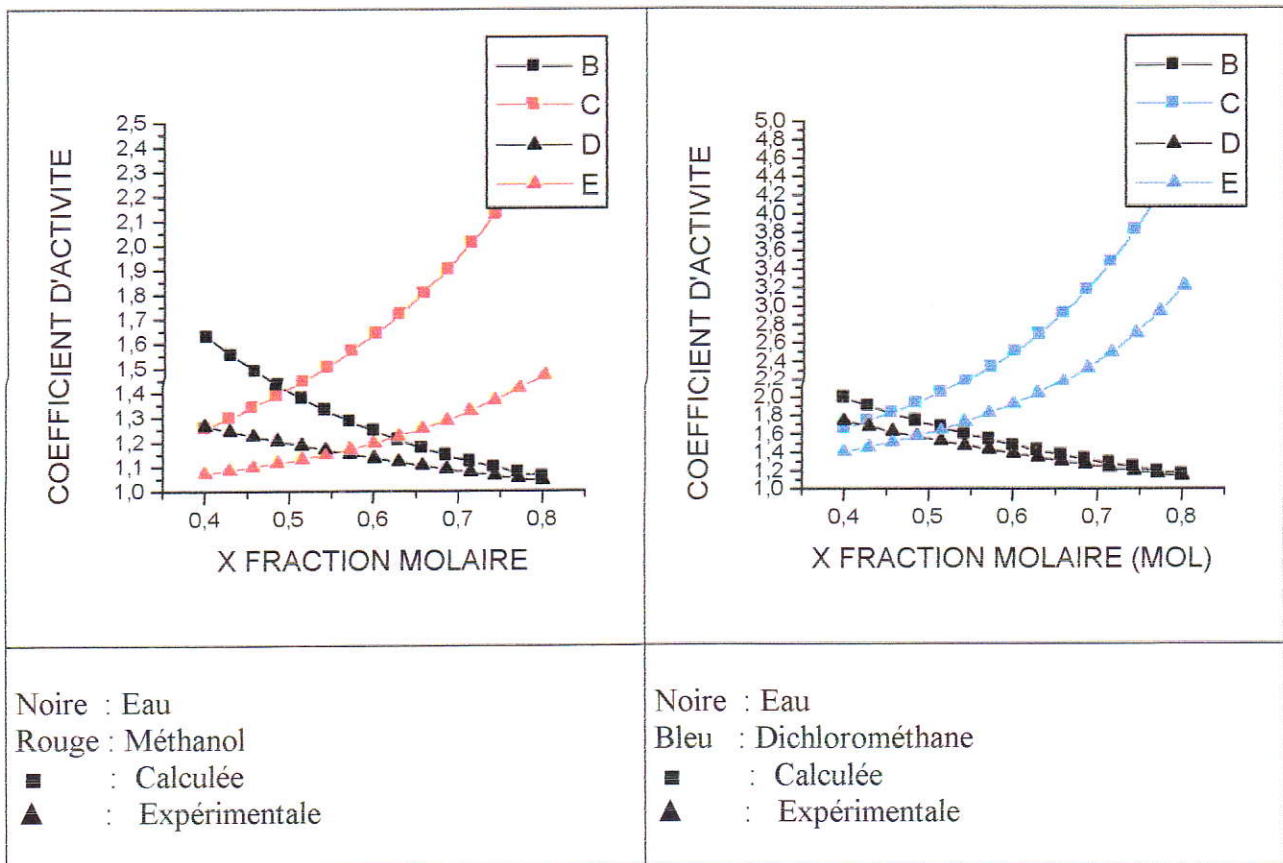
**Tableau V-21** : l'erreur faite, dans le calcul du coefficient d'activité ( $\gamma$ )

Constituent	S D %	AAE %	AAPE %
Eau	0.2018167	0.140516	0.1186269
Méthanol	0.5631075	0.4876376	0.4553706
Eau	0.1708639	0.1084665	0.0721957
Dichloromethane	0.7817966	0.6879502	0.3122975
Tetrachloronethone	0.3480606	0.313532705	0.213997905
Acide acétique	0.6543364	0.511323	0.226088

**IV-4-2 Le coefficient d'activité ( $\gamma$ ) en fonction de la concentration :**

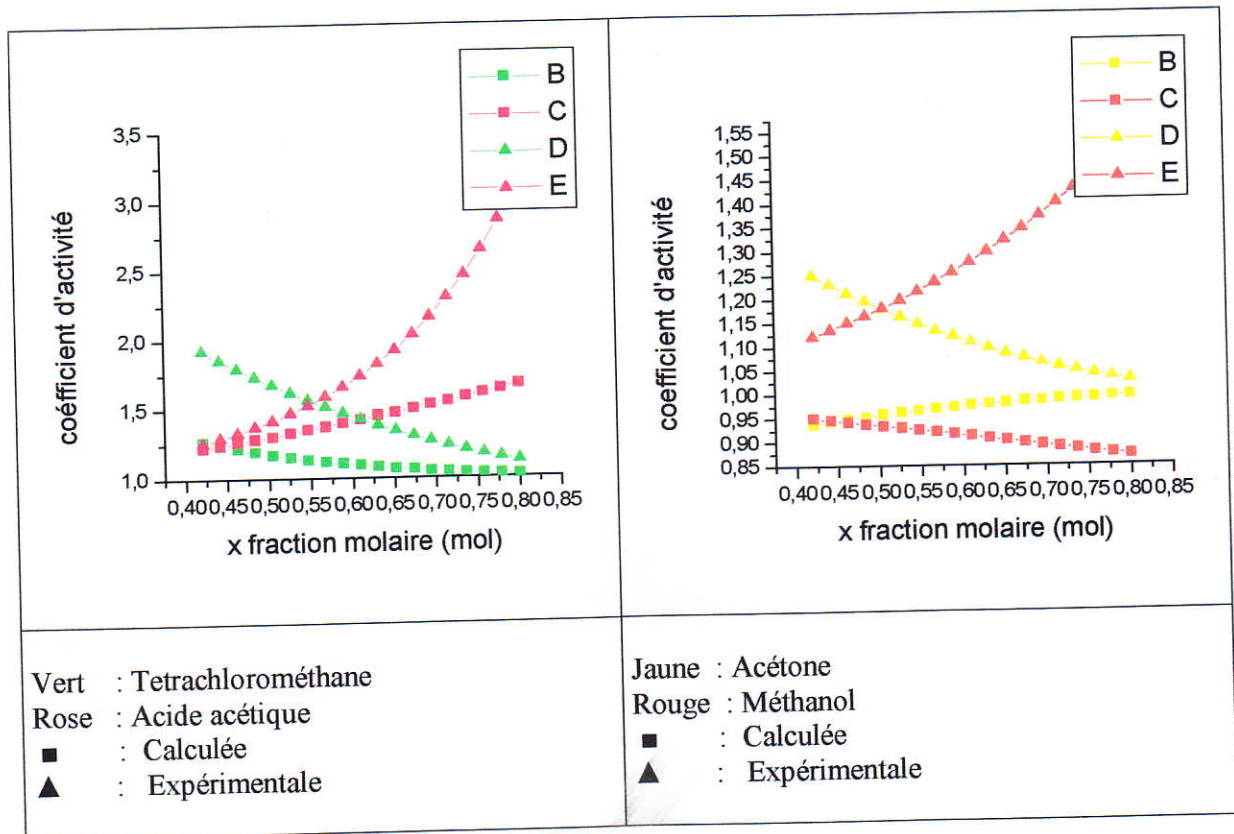
la concentration a un grand effet sur le coefficient d'activité ( $\gamma$ ) comme on voit dans les figures (IV-7), (IV-8) , (IV-9), (IV-10), (IV-11), (IV-12).

Dans l'intervalle ou la concentration est minimale , on observe que les résultats calculés sont trop proches de ceux expérimentaux, pour les composés polaires car en diminuant les fractions molaires la liaison d'hydrogène et le facteur de polarité seront négligeables ,comme le Méthanol par exemple ,cependant l'augmentations de la concentration rend les résultats calculés loin de ceux expérimentaux, parce que dans notre cas on a pas pris en considération l'effet de la liaison d'hydrogène et la polarisation.



**Figure V-7 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau- Méthanol à T=20°C en fonction de la fraction molaire

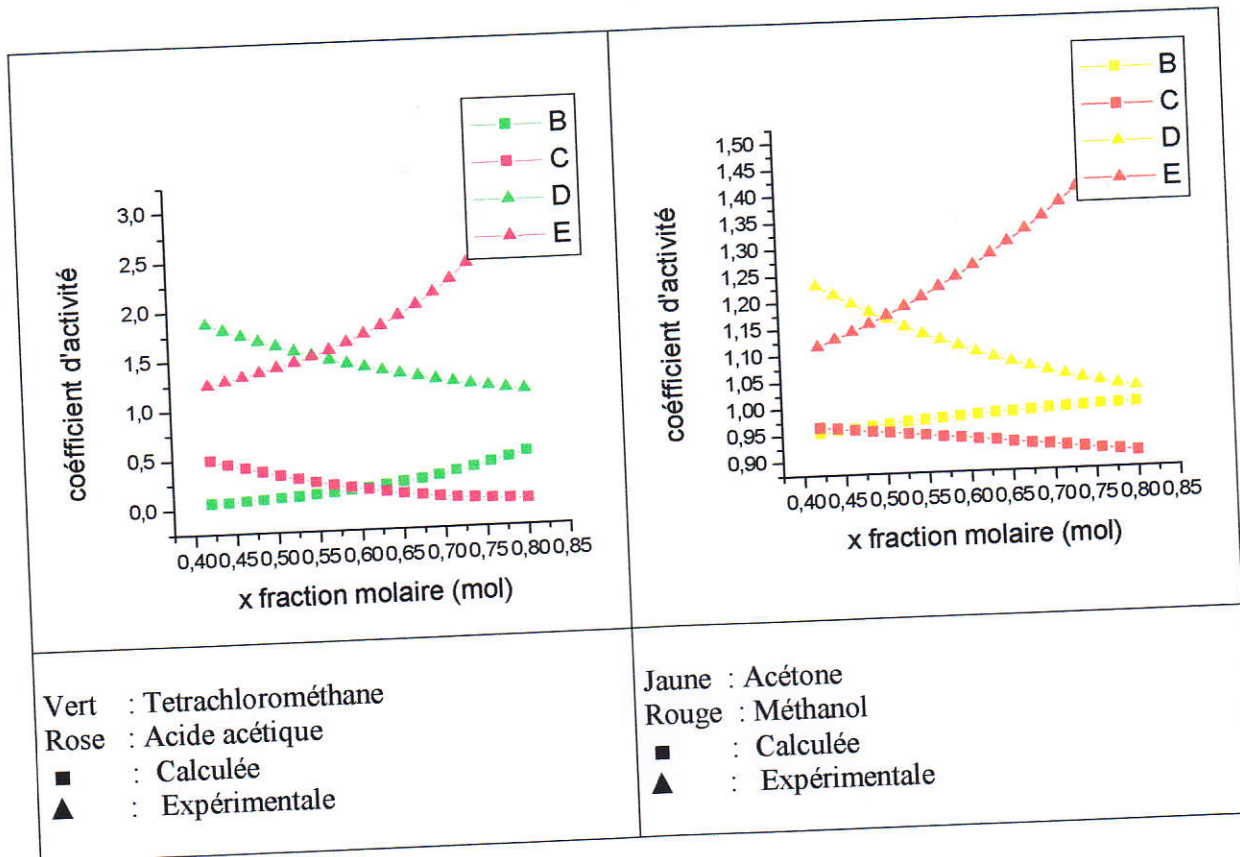
**Figure V-8 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Eau- Dichlorométhane à T=20°C en fonction de la fraction molaire



**Figure IV-9 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlorométhane- Acide acétique à T=20°C en fonction de la fraction molaire

**Figure IV-10 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone-Méthanol à T=20°C en fonction de la fraction molaire





**Figure IV-11 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Tetrachlorométhane- Acide acétique à T=40°C en fonction de la fraction molaire

**Figure IV-12 :** Coefficient d'activité ( $\gamma$ ) pour le système binaire calculé et expérimentale Acétone-Méthanol à T=40°C en fonction de la fraction molaire

## **CONCLUSION GENERALE**

---

Dans ce travail nous avons calculé l'énergie d'interaction moléculaire moyenne par le moyen de la méthode de simulation de Monte-Carlo. Ce calcul a nécessité un temps immense sur le micro-ordinateur que nous avons utilisé.

L'énergie obtenue est utilisée pour dériver les paramètres d'interactions qui ont été utilisés dans le calcul du coefficient d'activité ( $\gamma$ ) dans le but de prédire des informations sur les équilibres liquide-liquide.

Ainsi, nous pouvons dire que la simulation joue un grand rôle, dans le développement des recherches en thermodynamique, en particulier pour les molécules complexes, le programme utilisé donne des résultats qui sont à notre avis fiables uniquement pour les molécules de petites tailles.

En raison des limitations imposées par les moyens de calcul qui influent considérablement sur les résultats numériques, nous recommandons que pour l'utilisation de ce programme il est impératif d'utiliser un micro-ordinateur puissant afin de minimiser le temps de calcul.

## **Bibliographie**

---

1. Collectif, *Etudes des liaisons chimiques atomistiques*, 2<sup>ème</sup> édition, 1983
2. Boukhalfa, *Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques par la méthode de contribution des groupes*, Mémoire de fin d'étude, 1996
3. Pierre Granger, *Panorama des liaisons chimiques*, Masson Paris, 1997
4. Korichi Mourad, *Estimation des paramètres d'interactions et de solubilité par la simulation de Monté-Carlo*, Thèse de magister, 1995
5. J. Ficini, N.Lambroso.Baer, J.C.Depezay, *Structure de la matière cinétique chimique*, 4<sup>ème</sup> édition, Paris, 1986
6. R.Ouahès,B.Dévallez , *Chimie générale*, Office des publications universitaires ,Alger ,1990
7. Amadeu .k, Sum and Stanley. Sandler, *Use of ab initio methods to make phase equilibria predictions using activity coefficients models*, University of Delaware, USA, 1976
8. A.H Menia, M. Korichi, B. Khelfaoui , DMT.Newsham, *Solubility and interaction parameters estimation by the Monte-Carlo simulation.*
9. Nick Quirk, *Predict fluid phase equilibria using molecular simulation*, University of wals, 1996
10. C.carasso, *Elément de mathématique modernes*, Montréal, France , 1970
11. J.P. Nougier, *Méthodes de calcul numérique*, 3<sup>ème</sup> édition révisée , Masson, paris, 1991



## Annexes

### Annexe I :

#### Modèles de coefficient d'activité

Model	Energie libre d'excès	paramètres	$\ln \gamma_i$
<b>Margules</b>	$g^E = x_1 x_2 [A_{12} + A_{21}(x_1 - x_2)]$	$A_{12}, A_{21}$	$RT \ln \gamma_1 = (A_{12} + 3A_{21})x_2^2 - 4A_{21}x_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A_{12} + 3A_{21})x_1^2 - 4A_{21}x_1^3$
<b>Van-Laar</b>	$g^E = \frac{A_{12}x_1x_2}{\left(x_1\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}\right) + x_2\right)}$	$A_{12}, A_{21}$	$RT \ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^{-2}$
<b>Wilson</b>	$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{ij}\right)$	$A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)$ $A_{ii} = A_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^m x_j A_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j A_{kj}}$
<b>NRTL</b>	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$	$\tau_{ji} = \left(\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right)$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l}$ $\left(\frac{\sum_{n=1}^m x_n n_j G_{nj}}{\tau_{ij} \sum_{l=1}^m G_{lj} x_l}\right)$
<b>UNIQUAC</b>	$g^E = g_C^E(\text{combinatoire}) - g_R^E(\text{résiduel})$ $\frac{g_C^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$ $\frac{g_R^E}{RT} = -\sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij}\right)$	$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ $l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $Z = 10$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ij}\right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right]$

**Annexe II :****Différentes fonctions d'énergie potentielle :**

<b>MODELE</b>	<b>FORME</b>	<b>OBSERVATION</b>
<b>Sphère rigide impénétrable</b>	$\begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Molécule sphérique impénétrable</li> <li>- présentation directe de l'énergie répulsive.</li> <li>- utilisée comme approximation</li> </ul>
<b>Square well</b>	$\begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \varepsilon & \sigma < r < g \sigma \\ 0 & r > g \sigma \end{cases}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Molécule sphérique rigide.</li> <li>- Deux termes (attraction et répulsion)</li> </ul>
<b>Répulsion au centre</b>	$d / r^\delta$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme décroissante de l'énergie.</li> <li>- un seul paramètre <math>\delta</math></li> <li>(<math>\delta = 4 \Rightarrow</math> molécule de Max Vellian)</li> </ul>
<b>Jennard-Jones</b>	$4 \varepsilon \left\{ (\sigma / r)^{12} - (\sigma / r)^6 \right\}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme la plus populaire.</li> <li>- Bonne accord avec les résultats expérimentaux.</li> <li>- Simplicité mathématique.</li> <li>- Molécule non polaire</li> <li>( deux paramètres <math>\varepsilon, \sigma</math>)</li> </ul>
<b>SUTHERLAND</b>	$\begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -c / r & r > \sigma \end{cases}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Molécule sphérique rigide.</li> <li>- Représente les forces d'attraction</li> <li>- Simplicité mathématique moyennent réaliste.</li> </ul>

**Annexe III****LA FONCTION D'ENERGIE POTENTIELLE MGS :**

$$E_{ij} = \frac{A \exp(-B r_{ij})}{r_{ij}^D} - \frac{C}{r_{ij}^B} + K \frac{q_{ij}}{r_{ij}}$$

Les constantes A, B, C, D sont données dans le tableaux suivant :

Interaction atome-atome	A	B	C	D	$R_w^1 + R_w^2$
<b>C-C</b>	301200.00	0.000	327.00	12.00	3.500
<b>C-H</b>	44800.000	2.040	125.00	6.00	2.950
<b>C-O</b>	278700.000	0.000	342.30	12.00	3.150
<b>C-N</b>	340000.00	0.000	340.00	12.00	3.250
<b>C-S</b>	255400.00	1.810	684.00	6.00	3.600
<b>C-Cl</b>	255400.00	1.810	684.00	6.00	3.550
<b>C-CH<sub>3</sub></b>	291100.00	1.665	981.00	6.00	3.500
<b>H-C</b>	44800.00	2.040	125.00	6.00	2.950
<b>H-H</b>	6600.00	4.080	49.20	6.00	2.400
<b>H-O</b>	4200.00	2.040	132.70	6.00	2.600
<b>H-N</b>	52100.00	2.040	132.00	6.00	2.700
<b>H-S</b>	40500.00	3.851	265.20	6.00	3.050
<b>H-Cl</b>	40500.00	3.851	265.20	6.00	3.000
<b>C-CH<sub>3</sub></b>	49100.00	3.705	380.50	6.00	2.950
<b>O-C</b>	278700.00	0.000	342.30	12.00	3.150
<b>O-H</b>	42000.00	2.040	132.70	6.00	2.600
<b>O-O</b>	259000.00	0.000	358.00	12.00	2.800
<b>O-N</b>	316200.00	0.000	356.00	12.00	2.900
<b>O-S</b>	239200.00	1.811	715.50	6.00	3.250
<b>O-Cl</b>	239200.00	1.811	715.50	6.00	3.200
<b>O-CH<sub>3</sub></b>	272700.00	1.665	1026.30	6.00	3.150
<b>N-C</b>	340000.00	0.000	340.00	12.00	3.250
<b>N-H</b>	52100.00	2.040	132.00	6.00	2.700
<b>N-O</b>	316200.00	0.000	356.00	12.00	2.900
<b>N-N</b>	387000.000	0.000	354.00	12.00	3.000
<b>N-S</b>	288600.00	1.811	711.50	6.00	3.350
<b>N-Cl</b>	288600.00	1.811	711.50	6.00	3.300
<b>N-CH<sub>3</sub></b>	325900.00	1.665	1020.50	6.00	3.250



Suite:

<b>Interaction atome-atome</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	$R_W^1 + R_W^2$
<i>S-C</i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.600
<i>S-H</i>	40500.00	3.851	265.20	0.00	3.050
<i>S-O</i>	239200.00	1.811	715.50	6.00	3.250
<i>S-N</i>	288600.00	1.811	711.50	6.00	3.350
<i>S-S</i>	220800.00	3.621	1430.00	0.00	3.700
<i>S-Cl</i>	220800.00	3.621	1430.00	0.00	3.650
<i>S-CH<sub>3</sub></i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.600
<i>Cl-C</i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.600
<i>Cl-H</i>	40500.00	3.851	265.20	0.00	3.050
<i>Cl-O</i>	239200.00	1.811	715.50	6.00	3.250
<i>Cl-N</i>	288600.00	1.811	711.50	6.00	3.350
<i>Cl-S</i>	220800.00	3.621	1430.00	0.00	3.700
<i>Cl-Cl</i>	220800.00	3.621	1430.00	0.00	3.650
<i>Cl-CH<sub>3</sub></i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.600
<i>CH<sub>3</sub>-C</i>	291100.00	1.665	981.10	6.00	3.500
<i>CH<sub>3</sub>-H</i>	49100.00	3.705	380.50	0.00	2.950
<i>CH<sub>3</sub>-O</i>	272700.00	1.665	1026.30	6.00	3.150
<i>CH<sub>3</sub>-N</i>	325900.00	1.665	1026.30	6.00	3.250
<i>CH<sub>3</sub>-S</i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.600
<i>CH<sub>3</sub>-Cl</i>	255400.00	1.811	684.00	6.00	3.550
<i>CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub></i>	291100.00	1.665	981.10	6.00	3.500