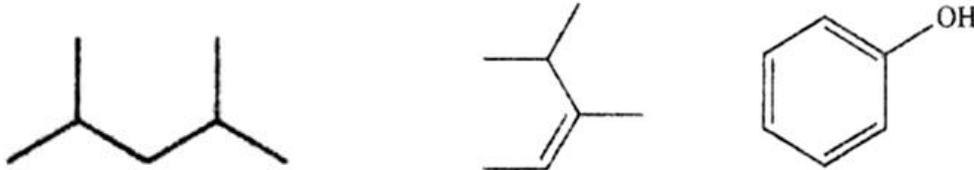


Série N°3

**Exercice 1 :**

En utilisant la méthode UNIFAC, décomposer les molécules ci-dessous en groupements fonctionnels :



- Calculer les paramètres moléculaires,  $r_i$  et  $q_i$  pour chaque molécule à partir de ceux des groupements fonctionnels  $R_k$  et  $Q_k$  qui composent ces dernières, selon les relations suivantes :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Données :

Groupe K	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH=C	ACH	ACOH
R <sub>K</sub>	0.9011	0.6744	0.8886	0.5313	0.8952
Q <sub>K</sub>	0.8480	0.5400	0.6760	0.4000	0.6800

**Exercice 2 :**

Selon la méthode UNIFAC originale, le coefficient d'activité du constituant  $i$  dans un mélange est donné par l'expression suivante :  $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + \ell_i - \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j \ell_j, \text{ Avec : } \ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ et } Z=10$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right]$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right]$$

Avec :  $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$  et  $X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_j \sum_k v_k^{(j)} x_j}$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n^{(i)} \Psi_{nm}} \right) \right]$$

Avec :  $\theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_m^{(i)}}{\sum_n Q_n X_n^{(i)}}$ ,  $X_m^{(i)} = \frac{v_m^{(i)}}{\sum_k v_k^{(i)}}$  et  $\Psi_{nm} = \exp[-a_{nm}/T]$

- Calculer pour  $x_1=x_2=0.5$  les valeurs des coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  pour le mélange binaire méthanol (1) + eau (2) à T=308 K.

Données :

Groupe K	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
R <sub>K</sub>	1.4311	0.9200
Q <sub>K</sub>	1.4320	1.4000

a <sub>nm</sub> (n\m)	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
CH <sub>3</sub> OH	0	-180.95
H <sub>2</sub> O	289.6	0

**Exercice 3 :**

Dans la méthode UNIFAC modifiée type DORTMUND, l'expression du terme combinatoire est comme suit :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left( \frac{\varphi_i'}{x_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i'}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[ 1 - \frac{\theta_i}{\varphi_i} + \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \right]$$

Avec :  $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ ,  $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ ,  $\varphi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}$  et  $Z=10$

Et l'expression du terme résiduel est comme celui de l'UNIFAC originale, avec les paramètres d'interactions sont en fonction de la température dont l'expression du terme  $\Psi_{nm}$  est comme suit :

$$\Psi_{nm} = \exp \left[ - \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right]$$

- 1- Calculer pour  $x_1=x_2=0.5$ , les valeurs des coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  pour le mélange binaire méthanol (1) + eau (2) à T=308 K.
- 2- Calculer pour  $x_1=x_2=0.5$ , la valeur du coefficient d'activité de l'acétone ( $\gamma_1$ ) dans le mélange binaire acétone (1) + n-heptane (2) à T=307 K.

Données :

Groupe K	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CO
R <sub>K</sub>	0.6325	0.6325	0.8585	1.7334	1.7048
Q <sub>K</sub>	1.0608	0.7081	0.9938	2.4561	1.6700

a <sub>nm</sub> (n\m)	CH <sub>3</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>3</sub> OH(6)	H <sub>2</sub> O(7)	CH <sub>3</sub> CO(9)
CH <sub>3</sub> (1)	0	0	2409.4	1391.3	433.6
CH <sub>2</sub> (1)	0	0	2409.4	1391.3	433.6
CH <sub>3</sub> OH(6)	83.593	83.593	0	108.2	86.439
H <sub>2</sub> O(7)	-17.253	-17.253	-774.5	0	190.5
CH <sub>3</sub> CO(9)	199	199	394.78	770.6	0

b <sub>nm</sub> (n\m)	CH <sub>3</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>3</sub> OH(6)	H <sub>2</sub> O(7)	CH <sub>3</sub> CO(9)
CH <sub>3</sub> (1)	0	0	-3.0099	-3.6156	0.1473
CH <sub>2</sub> (1)	0	0	-3.0099	-3.6156	0.1473
CH <sub>3</sub> OH(6)	-0.4857	-0.4857	0	-0.9224	-0.4651
H <sub>2</sub> O(7)	0.8389	0.8389	3.872	0	-3.669
CH <sub>3</sub> CO(9)	-0.8709	-0.8709	-0.3605	-0.5873	0

c <sub>nm</sub> (n\m)	CH <sub>3</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>3</sub> OH(6)	H <sub>2</sub> O(7)	CH <sub>3</sub> CO(9)
CH <sub>3</sub> (1)	0	0	0	0.0011	0
CH <sub>2</sub> (1)	0	0	0	0.0011	0
CH <sub>3</sub> OH(6)	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O(7)	0.0090	0.0090	0	0	0.0088
CH <sub>3</sub> CO(9)	0	0	0	-0.0033	0