

# Démarrer avec Simulis® Thermodynamics

Cas 15 : Identification de Paramètres avec MS Excel

Software & Services In Process Simulation

*We guide You to efficiency*



ProSim

# Introduction

Il est possible de régresser des paramètres d'interaction binaire de modèles thermodynamiques à partir de données expérimentales à l'aide de fonctions Simulis® dédiées (fonctions avec l'extension Kij). Par exemple :

- stCALFlashTPKij()
- stCALGammaLKij()
- ...

L'utilisation de toutes ces fonctions est directement liée à la régression des paramètres situés dans l'onglet « BINAIRE » du calculator :

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CONSTITUANTS | MODEL | **BINAIRE** | PARAMETRES

Ces paramètres correspondent aux valeurs générales et sont utilisées si l'utilisateur n'a pas fourni de paramètres spécifiques (boutons à droite des options du profil thermodynamique)

Affichage :

Formulation :  $g_{ij} - g_{jj} = C_{ij0} + C_{ijT}(T - 273.15)$ ,  $a_{ij} = a_{ij0} + a_{ijT}(T - 273.15)$

Constituant	Constituant	C <sub>ij0</sub>	C <sub>ijT</sub>	a <sub>ij0</sub>	a <sub>ijT</sub>
WATER	ETHYL ACETATE				

BINAIRE

ACTIONS

- Importer des binaires...
- Tout effacer...



Avant de traiter ce cas, il est conseillé de consulter "Démarrer avec Simulis Thermodynamics, cas n°8" expliquant comment régresser des paramètres d'interaction binaire à partir de données expérimentales sur Excel

# Introduction

Ce document présente, via des exemples d'illustration, la possibilité de régresser d'autres types de paramètres :

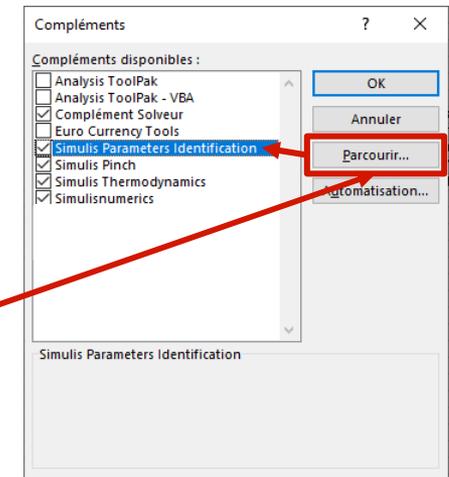
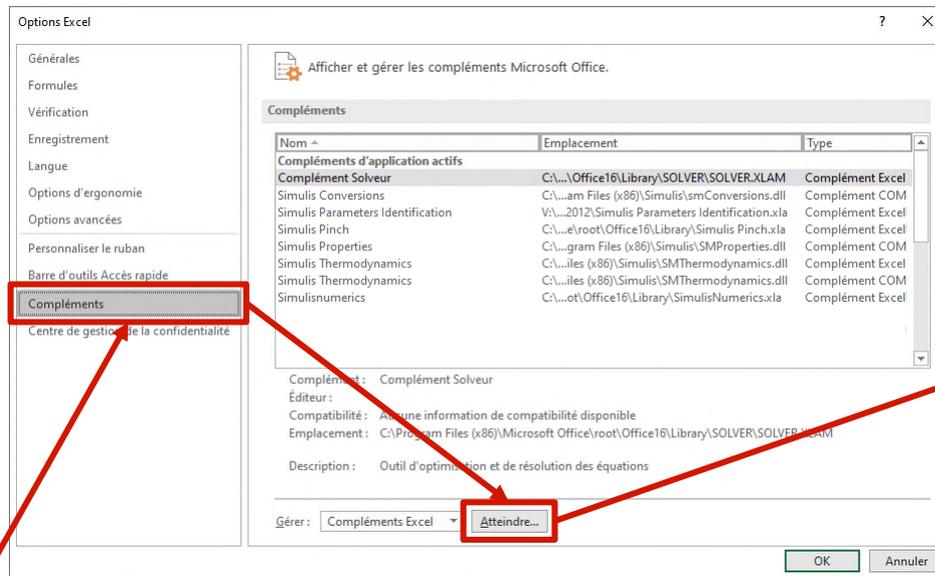
- 1- Des propriétés de corps purs
- 2- Des paramètres d'interaction binaire (PIB) spécifiques
- 3- Des paramètres d'interaction binaire (PIB) pour les équilibres solide-liquide

L'utilisation d'une macro complémentaire « Simulis Parameters Identification.xla » (ou SPI) est nécessaire

# Introduction - Macro SPI

## ■ Installation de la macro complémentaire « Simulis Parameters Identification.xla » :

- Sauvegarder la macro dans le répertoire (à créer si besoin) : C:\ProSim
- Dans les Options d'Excel
  - Compléments
  - Atteindre
  - Parcourir les dossiers
  - Ajouter la macro



# Introduction - Solveur d'Excel

- Si le **Solveur d'Excel** est introuvable :
  - Rechercher le **chemin** où se trouve :
    - SOLVER32.DLL
  - Par exemple :
    - C:\Program Files (x86)\Microsoft Office\OfficeXX\Library\SOLVER
    - C:\Programmes\Microsoft Office\OfficeXX\Library\SOLVER
    - Ou faire une recherche sur C:\
- Copier la DLL "SOLVER32.DLL" dans le répertoire suivant (**nécessite les droits administrateur**) :
  - C:\Windows\SysWOW64 (si version d'Excel en 32 bits)
  - C:\Windows\System32 (si version d'Excel en 64 bits ou suivant version de Windows)

# Introduction - Exemples

- Exemples disponibles avec ce document :
  - Régression de paramètres NRTL-SAC (propriétés de corps pur)
    - [SIMULIS\\_GS15\\_FR-identification-parametres\\_solubilite-cafeine.xlsm](#)
  - Régression de PIB spécifiques
    - [SIMULIS\\_GS15\\_FR-identification-parametres\\_viscosite-eau-acetone.xlsm](#)
  - Régression de PIB pour des équilibres solide-liquide
    - [SIMULIS\\_GS15\\_FR-identification-parametres\\_solubilite-aspirine-acetone.xlsm](#)

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Propriétés de corps pur
  - Toutes les propriétés intrinsèques d'un ou plusieurs constituants sont accessibles :
    - *stCALGetProperty(Nom, Indice, pID, Unité)*  
pour recupérer une valeur de propriété d'un constituant (fonction disponible dans Simulis Thermodynamics standard)
    - *stCALSetProperty(Nom, Indice, pID, Valeur, Unité)*  
pour renseigner une valeur de propriété à un constituant (fonction disponible dans la macro complémentaire SPI)

Avec :

Nom : Nom du calculator

Indice : Indice du constituant dans la liste

pID : Identifiant de la propriété

Valeur : Valeur de la propriété à fournir

Unité : Argument optionnel

Nom : [Nouveau constituant]  
 ID : {43E963BD-3400-4D1A-B1AB-07AC5416C45D}  
 ID original :  
 Emplacement original : \\

? Aide sur les propriétés...

Propriétés	Valeur
Identification	
Modèles de contribution de groupes	
Atomique	
Changement de phase	
Température normale de fusion	
Température normale d'ébullition	
Enthalpie de fusion	
Température du point triple	
Pression du point triple	
Etat physique à 25°C	<inconnu>
Etat physique en solution aqueuse à 25°C	<inconnu>
Coefficient de diffusion	
Enthalpie de vaporisation	
Coefficient de partition Octanol-Eau	<inconnu>
Coefficient d'infiltration dans le sol (Koc@20°C)	
Type de calcul Liquide-Vapeur	<inconnu>
Facteur acentrique	<inconnu>
Facteur acentrique modifié	<inconnu>
Température critique	
Pression critique	
Volume critique	
Facteur de compressibilité critique	<inconnu>
Densité critique	
Chaleur de sublimation au point triple	
Température de transition vitreuse	
Combustion, sécurité, toxicité	
Phase condensée	
Thermo-chimique	
Interaction, réaction phase gaz	
Propriétés utilisateur	
PPC-SAFT	
NRTL-SAC	
Nombre de segments de type hydrophobique (X)	<inconnu>
Nombre de segments de type hydrophilique (Z)	<inconnu>
Nombre de segments de type polaire (Y-)	<inconnu>
Nombre de segments de type polaire (Y+)	<inconnu>
CPA	
Polymères-Segments	
Sanchez-Lacombe	
Propriétés dépendantes de la température	

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Propriétés de corps pur
  - Accès aux identifiants de propriété pID :
    - Menu « Simulis », « Aide », « Aide sur les identifiants Simulis »
    - Identifiants Simulis, onglet « Propriétés des constituants »

The screenshot illustrates the navigation path within the Simulis software. The 'Simulis' menu is open, and the 'Aide' option is selected. A sub-menu is displayed, with 'Aide sur les identifiants Simulis' highlighted. A red arrow points from this menu item to the 'Identifiants Simulis' dialog box. In this dialog, the 'Grandeur' dropdown is set to 'Propriétés des constituants', and a table of physical properties and their corresponding pID identifiers is shown.

Nom	Identifiant
<b>Atomique</b>	
1ère énergie d'ionisation	pidFirstIonizationEnergy()
2ème énergie d'ionisation	pidSecondIonizationEnergy()
Aire de Van der Waals	pidQi()
Aire modifiée de Van der Waals	pidQiP()
Aire molaire de surface de Sprow Sprausni	pidSprowAndPrausnitzMolarSurfaceArea()
Charge	pidCharge()
Constante de Born	pidBornConstant()
Constante diélectrique	pidDielectricConstant()
Degré de polymérisation de Flory-Huggins	pidFloryHugginsPolymerizationDegree()
Energie de Lennard-Jones	pidLJpsi()
Indice de réfraction	pidIrr()
Longueur de Lennard-Jones	pidLJr()
Masse molaire	pidMw()
Moment dipolaire	pidMu()
Paramètre UNIFAC-FV (C)	pidUNIFACFVParameter2()
Paramètre UNIFAC-FV (b)	pidUNIFACFVParameter1()
Paramètre de solubilité en (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	pidDeltaI()

# 1- Identification de propriétés de corps pur

## ■ Propriétés de corps pur

- Exemple : Régresser les paramètres NRTL-SAC de la caféine pour représenter sa solubilité dans plusieurs solvants

Référence : J. Zhong, N. Tang, B. Asadzadeh, W. Yan, "Measurement and Correlation of Solubility of Theobromine, Theophylline, and Caffeine in Water and Organic Solvents at Various Temperatures", J. Chem. Eng. Data, 62, 2570-2577 (2017)

## ■ Étapes de construction du fichier Excel

- 1- Définition du calculator
- 2- Choix des unités
- 3- Données expérimentales disponibles
- 4- Calculs thermodynamiques
- 5- Construction du critère de minimisation des écarts entre les données expérimentales et le modèle
- 6- Tableau de travail des propriétés à régresser
- 7- Définition de la séquence de calcul
- 8- Utilisation du solveur

# 1- Identification de propriétés de corps pur

## Étape 1 : Définition du calculator

- Ajouter les constituants CAFFEINE, WATER, METHANOL, ETHANOL, 1-PROPANOL, ETHYL ACETATE, ACETONE
- Choisir le profil thermodynamique NRTL-SAC
- Visualiser les paramètres NRTL-SAC disponibles des constituants (via l'éditeur tableau)

**Editeur de constituant**

Cette fenêtre vous aide à visualiser les propriétés des constituants.

**Complète**

Propriétés	CAFFEINE	WATER	METHANOL	ETHANOL	1-PROPANOL	ETHYL ACETATE	ACETONE
Identification							
Modèles de contribution de groupes							
Atomique							
Changement de phase							
Combustion, sécurité, toxicité							
Phase condensée							
Thermo-chimique							
Interaction, réaction phase gaz							
Propriétés utilisateur							
PPC-SAFT							
NRTL-SAC							
Nombre de segments de type hydrophobique (X) <inconnu>	0	0.09	0.251	0.374	0.339	0.131	
Nombre de segments de type hydrophilique (Z) <inconnu>	1	0.594	0.63	0.53	0	0	
Nombre de segments de type polaire (Y-) <inconnu>	0	0.139	0.03	0.013	0.058	0.109	
Nombre de segments de type polaire (Y+) <inconnu>	0	0	0	0	0.441	0.513	
CPA							
Polymères-Segments							
Sanchez-Lacombe							
Propriétés dépendantes de la température							

Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par ProSim SA avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inactifs.

OK Annuler

**Editeur de calculator thermodynamique**

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

**CALCULATOR**

FICHER

- Ouvrir...
- Enregistrer sous...

PACKAGE

- Calculer
- Générer un fichier PSF
- Diagrammes
- Résidu...
- Générer un fichier PVT
- Courant...
- Sigma profiles

SERVICES

- Calculer
- Générer un fichier PSF
- Diagrammes
- Résidu...
- Générer un fichier PVT
- Courant...
- Sigma profiles

MODIFICATIONS

- Annuler
- Refaire

CONFIGURATION

Nom:

Commentaires:

Type de calculator: Natif

Montrer le mode expert

**Editeur de constituant**

CONSTITUANTS

PROPRIÉTÉS

- Aide sur les propriétés...

AFFICHAGE

- Créer une vue
- Supprimer cette vue
- Modifier cette vue

MODIFICATIONS

- Annuler
- Refaire

SYSTEMES D'UNITES

- Pour les propriétés

Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par ProSim SA avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inactifs.

Editeur tableau

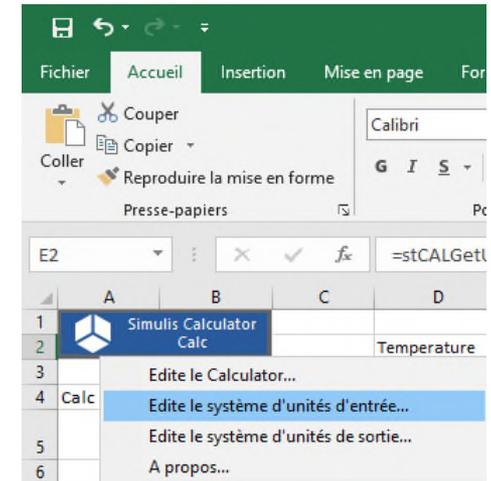
ORDRE

OK Annuler

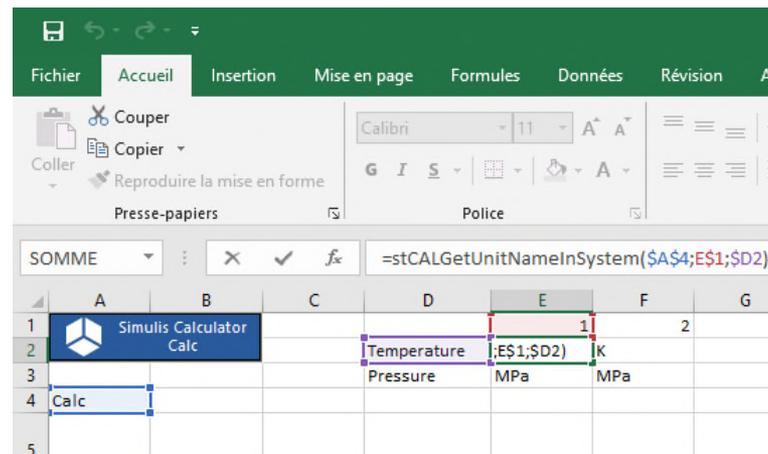
Paramètres NRTL-SAC  
de la caféine non connus

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 2 : Choix des unités
  - Clic-droit sur l'objet calculator
    - Edite le système d'unités d'entrée
    - Edite le système d'unités de sortie



- Visualiser les unités utilisées dans la feuille Excel
  - Fonction Simulis : [stCALGetUnitNameInSystem\(\)](#)



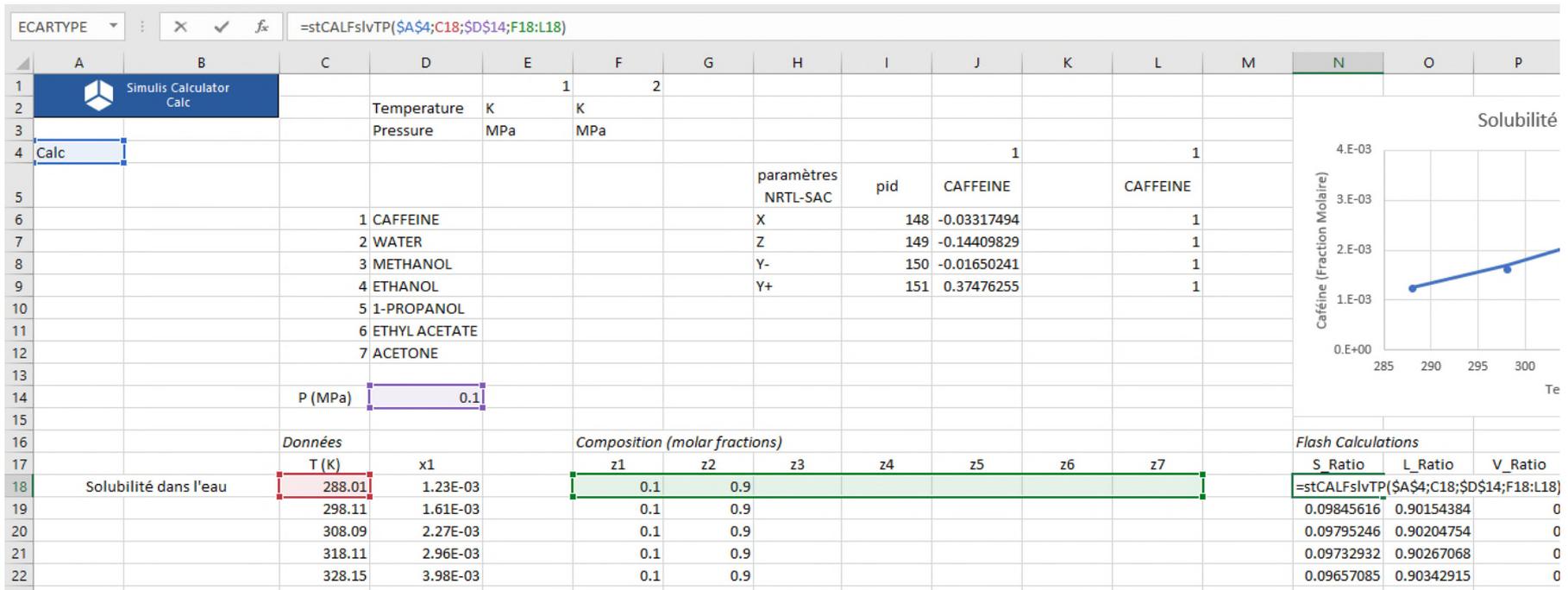
# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 3 : Données expérimentales disponibles
  - Entrer les différentes informations expérimentales de solubilité disponibles pour chaque solvant (Zhong *et al.*, 2017)
    - Pression
    - Températures
    - Solubilités (fractions molaires)

	A	B	C	D	E
4	Calc				
5					
6				1	CAFFEINE
7				2	WATER
8				3	METHANOL
9				4	ETHANOL
10				5	1-PROPANOL
11				6	ETHYLACETATE
12				7	ACETONE
13					
14			P (MPa)		0.1
15					
16			<i>Données</i>		
17			T (K)		x1
18		Solubilité dans l'eau	288.01		1.23E-03
19			298.11		1.61E-03
20			308.09		2.27E-03
21			318.11		2.96E-03
22			328.15		3.98E-03
23					
24		Solubilité dans le Méthanol	288.24		1.34E-03
25			298.17		1.89E-03
26			308.17		2.80E-03
27			318.2		4.26E-03
28			328.12		6.63E-03
29					
30		Solubilité dans l'Ethanol	288.01		7.80E-04
31			298.11		1.32E-03
32			308.09		2.04E-03
33			318.11		3.22E-03
34			328.15		4.69E-03
35					
36		Solubilité dans le 1-Propanol	288.24		1.17E-03
37			298.17		1.77E-03
38			308.17		2.82E-03
39			318.2		4.53E-03
40			328.12		7.16E-03

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 4 : Calculs thermodynamiques
  - Calcul de l'équilibre solide-liquide-vapeur à température et pression fixées
    - Fonction Simulis : `stCALFslvTP()`
    - Résultats sous forme de vecteur ( $3 \cdot NC + 3 = 24$  cellules, pour 7 constituants) :
      - Taux de solide
      - Taux de liquide
      - Taux de vaporisation
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase solide
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase liquide
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase vapeur



# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 5 : Construction du critère de minimisation entre les données expérimentales et le modèle
  - Fonction d'écart entre la solubilité expérimentale et la solubilité calculée :

$$\%AARD = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{|x_{1i}^{exp} - x_{1i}^{calc}|}{x_{1i}^{exp}}$$

Avec :

- % AARD : Ecart relatif moyen en valeur absolue
- $N_p$  : Nombre de points expérimentaux
- $x_{1i}^{exp}$  : Solubilité expérimentale de la caféine (fraction molaire)
- $x_{1i}^{calc}$  : Solubilité calculée de la caféine (fraction molaire)

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 6 : Tableau de travail des propriétés à régresser
  - pid des paramètres NRTL-SAC
    - X : pidHydrophobicSegmentCount()
    - Z : pidHydrophilicSegmentCount()
    - Y<sup>-</sup> : pidPolarYMinusSegmentCount()
    - Y<sup>+</sup> : pidPolarYPlusSegmentCount()
  - Valeurs des paramètres NRTL-SAC
    - Initiales (par exemple 0,2 ; 0,2 ; 0,2 ; 0,6), puis modifiées par la suite après régression
  - Copier les valeurs des paramètres NRTL-SAC dans le constituant du calculator
    - Utilisation de la fonction Simulis SPI : *stCALSetProperty()*
    - Fonction qui renvoie comme résultat « 1 »

The screenshot shows a spreadsheet with the following data:

paramètres NRTL-SAC	pid	CAFFEINE	CAFFEINE
1 CAFFEINE	X	148	-0.03317494
2 WATER	Z	149	-0.14409829
3 METHANOL	Y <sup>-</sup>	150	-0.01650241
4 ETHANOL	Y <sup>+</sup>	151	0.37476255
5 1-PROPANOL			
6 ETHYL ACETATE			
7 ACETONE			

The spreadsheet also shows a formula bar with the function `=stCALSetProperty($A$4;L$4;$I6;$J6)` and a cell containing the value 1.

pid Paramètres  
NRTL-SAC

Valeurs  
Paramètres NRTL-SAC

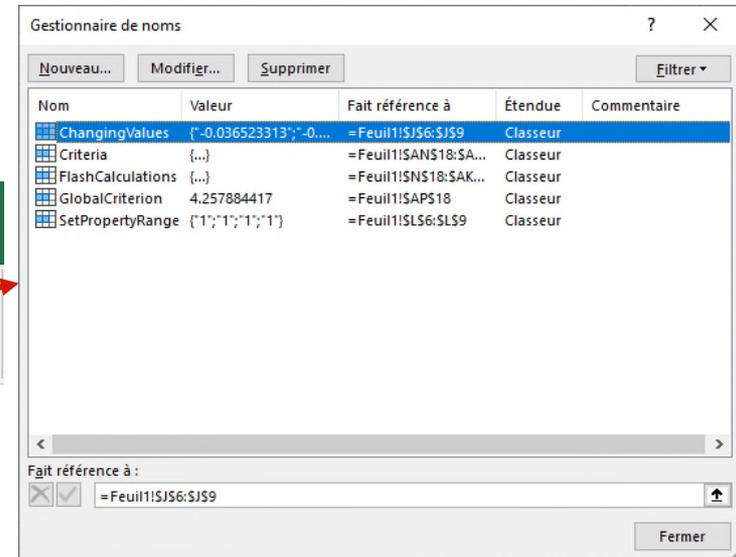
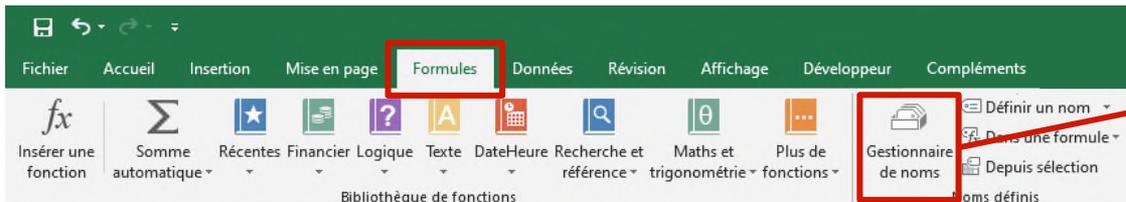
stCALSetProperty()

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Nommer les cellules, par exemple :
    - « **ChangingValues** » pour le tableau des paramètres NRTL-SAC (cellules J6 à J9)
    - « **SetPropertyRange** » pour la copie des valeurs de propriétés dans le calculator (cellules L6 à L9)
    - « **FlashCalculations** » pour les calculs de flash (cellules des colonnes N à AK)
    - « **Criteria** » pour les écarts relatifs (cellules de la colonne AN)
    - « **GlobalCriterion** » pour le critère à minimiser (cellule AP18)

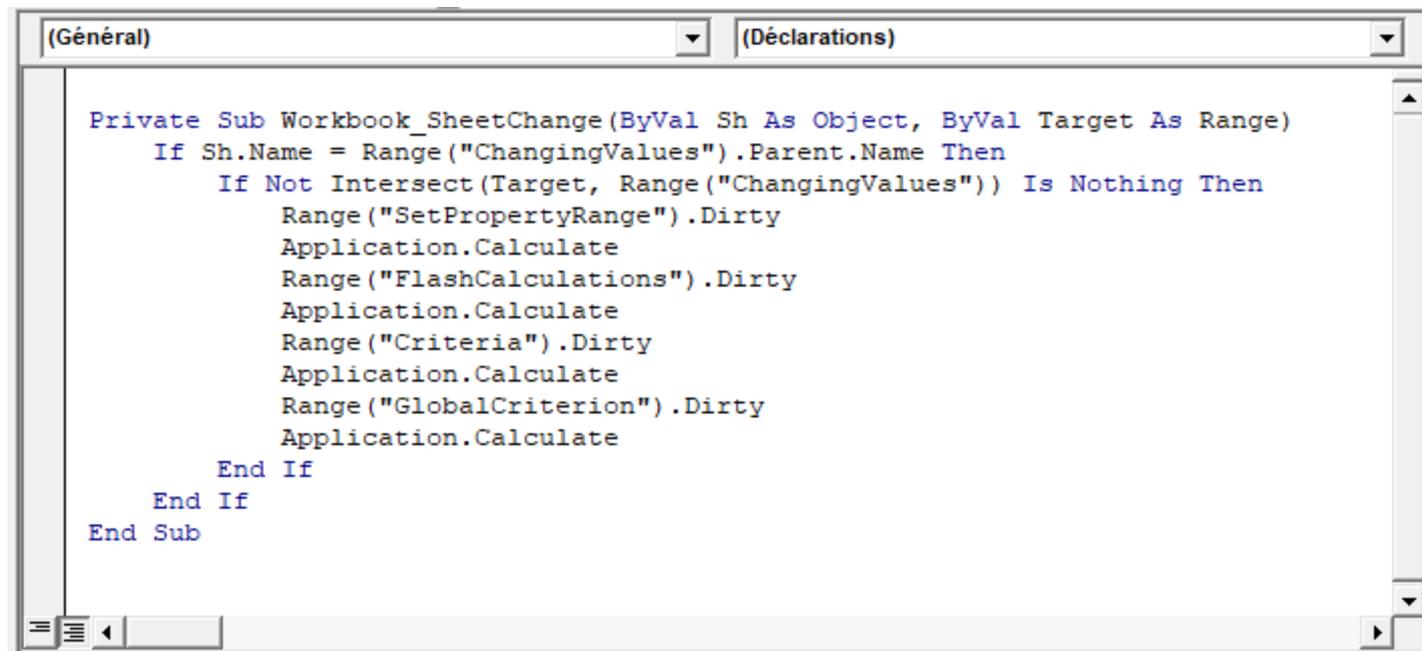
- Accès aux cellules nommées :

- Menu « Formules », « Gestionnaire de noms »



# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Ajout d'une macro VBA (cliquer sur ALT+F11)
    - Définir l'ordre de calcul en fonction du nom des cellules nommées précédemment
    - Dès qu'une valeur du tableau de travail des paramètres NRTL-SAC est modifiée :
      - Cette valeur de propriété est copiée à l'intérieur du constituant
      - Les calculs de flash sont effectués
      - Les écarts relatifs sont calculés
      - Le critère global est calculé

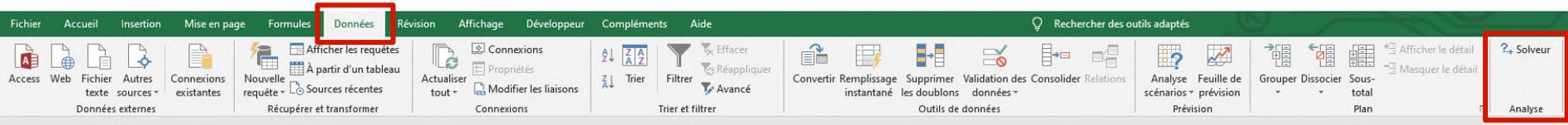


```
(Général) (Déclarations)

Private Sub Workbook_SheetChange(ByVal Sh As Object, ByVal Target As Range)
    If Sh.Name = Range("ChangingValues").Parent.Name Then
        If Not Intersect(Target, Range("ChangingValues")) Is Nothing Then
            Range("SetPropertyRange").Dirty
            Application.Calculate
            Range("FlashCalculations").Dirty
            Application.Calculate
            Range("Criteria").Dirty
            Application.Calculate
            Range("GlobalCriterion").Dirty
            Application.Calculate
        End If
    End If
End Sub
```

# 1- Identification de propriétés de corps pur

- Étape 8 : Utilisation du solveur
  - Accès au solveur
    - Menu « Données », « Solveur »



- Paramètres du solveur
  - Minimiser le critère global (*GlobalCriterion*)
  - En modifiant le tableau des paramètres NRTL-SAC (*ChangingValues*)

 A screenshot of the 'Paramètres du solveur' (Solver Parameters) dialog box. The 'Objectif à définir' (To Change Variable) is set to 'GlobalCriterion'. The 'À' (To) section has 'Min' selected. The 'Cellules variables' (Variable Cells) are set to 'ChangingValues'. The 'Contraintes' (Constraints) list contains 'S156 <= 1'. There are buttons for 'Ajouter', 'Modifier', 'Supprimer', 'Rétablir tout', and 'Charger/enregistrer'. The 'Rendre les variables sans contrainte non négatives' checkbox is unchecked. The 'Sélect. une résolution' (Select a Solver Engine) dropdown is set to 'GRG non linéaire'. There is an 'Options' button. At the bottom, there are 'Aide', 'Résoudre', and 'Fermer' buttons.

# 1- Identification de propriétés de corps pur

## Résultats

- Obtention des paramètres NRTL-SAC de la caféine
- Tracé des courbes obtenues, comparées aux points expérimentaux

**Nom : CAFFEINE**

ID : [E6D16D-F50D-473E-B213-CB5197379AFB]

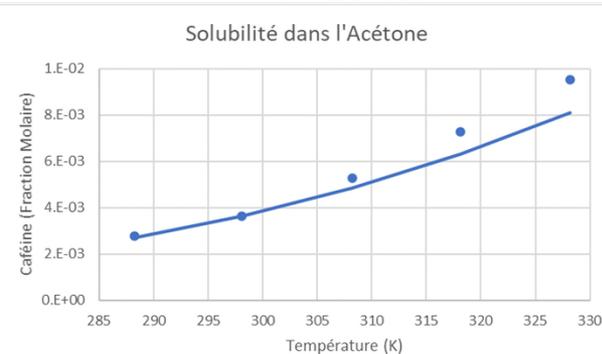
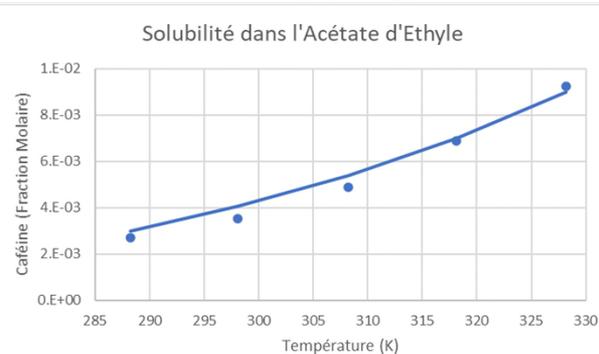
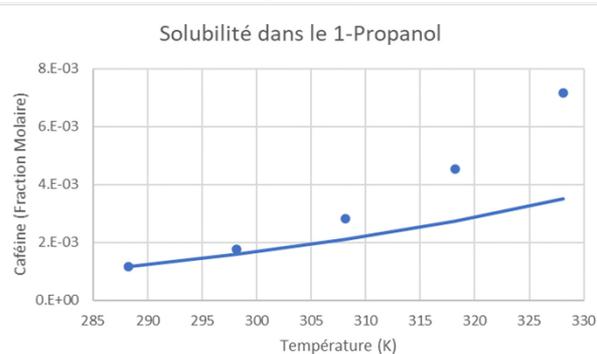
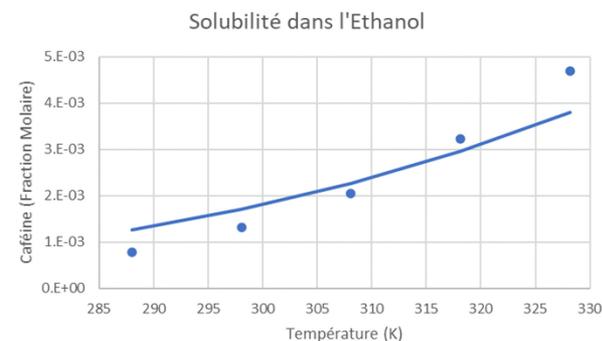
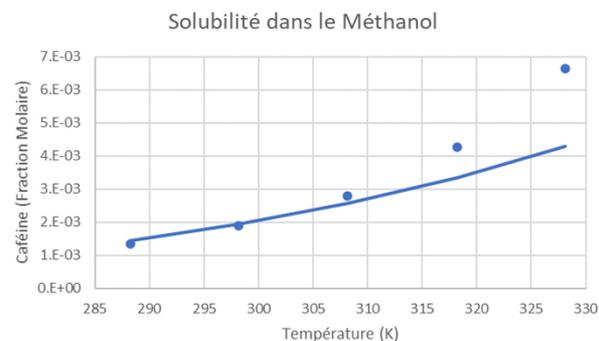
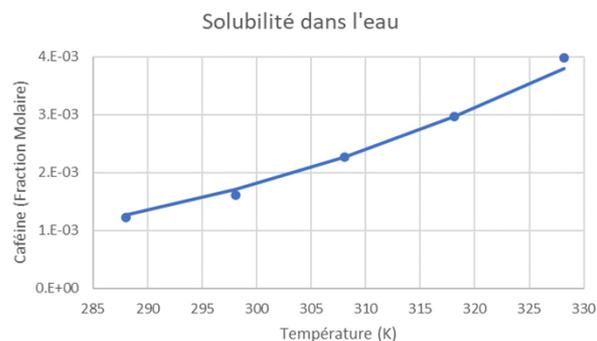
ID original : 6853

Emplacement original : Simulis® Compounds Files\Common files\Standard 2017

[Aide sur les propriétés...](#)

Complète

Propriétés	Valeur
Thermo-chimique	
Interaction, réaction phase gaz	
Propriétés utilisateur	
PPC-SAFT	
NRTL-SAC	
Nombre de segments de type hydrophobique (X)	-0.033174941001269
Nombre de segments de type hydrophilique (Z)	-0.14409829013656
Nombre de segments de type polaire (Y-)	-0.016502414531919
Nombre de segments de type polaire (Y+)	0.37476254595267



# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) spécifiques
  - Possibilité de renseigner des valeurs de PIB, spécifiques à la propriété thermodynamique calculée, en fonction des modèles choisis



Binaires spécifiques possible



Pas de Binaires spécifiques

The screenshot displays the 'Editeur de calculator thermodynamique' software interface. The main window is titled 'Editeur de calculator thermodynamique' and has a menu bar with 'CALCULATOR', 'FICHER', 'PACKAGE', 'SERVICES', 'MODIFICATIONS', and 'CONFIGURATION'. The 'MODELE' tab is selected, showing various thermodynamic model parameters. A red box highlights a vertical column of icons on the right side of the main window, indicating which properties have binary-specific parameters available. The 'Options des propriétés de transport' dialog box is open, showing settings for liquid viscosity, gas viscosity, liquid thermal conductivity, gas thermal conductivity, and surface tension. A red box highlights the 'Andrade (massique)' option for liquid viscosity, which is marked with a blue globe icon, indicating that binary-specific parameters are available for this property.

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CONSTITUANTS | **MODELE** | BINAIRES | PARAMETRES

**MODELE THERMODYNAMIQUE**

CONFIGURATION

- Paramètres
- Assistant thermodynamique
- Aide thermodynamique
- Utiliser un modèle spécifique eau pure

Avancé

- Modèle eau-hydrocarbures
  - Sol A 6.25043
  - Sol B 4015.3
- Prise en compte de la démixtion
- Paramètres du modèle prédictif...
- Modèle en espèces vraies
- Paramètres du modèle réactif...
- Paramètres de modèle polymère...

OK Annuller

**Options des propriétés de transport**

- Viscosité liquide **Andrade (massique)**
- Viscosité gaz Méthodes classiques
- Conductivité thermique liquide Méthodes classiques
- Conductivité thermique gaz Méthodes classiques
- Tension superficielle Dutcher

OK Annuller

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Exemples de **propriétés thermodynamiques** et **modèles** associés permettant de renseigner des paramètres d'interaction binaire spécifiques :
  - Équation d'état (en approche hétérogène) :
    - Équation d'état : [SRK-KD](#), [SRK-CPA](#), [PR-CPA](#), [LKP](#), [BWRS](#), [PPC-SAFT...](#)
    - Règles de mélange : [Standard](#), [Margules](#), [Van Laar](#), [Soreide-Whitson](#), [Twu](#), [Stryjek-Vera...](#)
  - Équation d'état (en approche homogène) :
    - Règles de mélange complexes : [Wong-Sandler](#)
  - Modèle de coefficients d'activité :
    - [Wilson](#), [Margules](#)
    - [NRTLs](#)
    - [UNIQUACs](#)
  - Fugacité liquide pur état standard (en approche hétérogène) :
    - [Standard avec correction de Poynting](#) (calcul de l'enthalpie d'excès)
    - [Lois de Henry](#) (MR1 et MR2)
  - Volume molaire liquide :
    - [Rackett/Campbell-Thodos](#)
  - Viscosité liquide :
    - [Andrade](#) (molaire ou massique)
  - Tension superficielle :
    - [Dutcher](#)

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) spécifiques
  - Tous les types de paramètres d'interaction binaire sont accessibles :
    - *stCALSetBinariesValues(Nom, ICode, Indice1, Indice2, Valeurs)*  
pour renseigner les valeurs de paramètres d'interaction binaire  
(fonction disponible dans la macro complémentaire SPI)

Avec :

Nom : Nom du calculator

ICode : Code de la propriété thermodynamique

Indice1 : Vecteur d'indice(s) du constituant 1

Indice2 : Vecteur d'indice(s) du constituant 2

Valeurs : Valeurs des paramètres d'interaction binaire

Note : Dans le cas d'un système avec 2 constituants, chaque vecteur d'indice ne contient qu'1 cellule

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) spécifiques
  - Tableau des codes de propriétés thermodynamiques disponibles :

Nom utilisé dans la macro SPI	ICode	Description
CodeBinGlobal	-1	PIB globaux
CodeBinActivityCoefficient	0	PIB spécifiques au modèle de coefficient d'activité
CodeBinEnthalpyCalculation	1	PIB spécifiques au modèle de calcul enthalpique
CodeBinGasStateEquation	2	PIB spécifiques au modèle de l'équation d'état gaz
CodeBinLiquidFugacity	3	PIB spécifiques au modèle de la fugacité du liquide pur état standard
CodeBinLiquidMolarVolume	4	PIB spécifiques au modèle du volume molaire liquide
CodeBinMixtureRules	5	PIB spécifiques au modèle de la règle de mélange
CodeBinThermoModel	6	PIB spécifiques au modèle du profil thermodynamique
CodeBinTransferProperties	7	PIB spécifiques au modèle de propriétés de transport
CodeBinUserModel	8	PIB spécifiques au modèle thermodynamique utilisateur
CodeBinVaporPressure	9	PIB spécifiques au modèle de pression de vapeur saturante
CodeBinLiquidViscosity	10	PIB spécifiques au modèle de la viscosité liquide
CodeBinVaporViscosity	11	PIB spécifiques au modèle de la viscosité vapeur
CodeBinLiquidConductivity	12	PIB spécifiques au modèle de la conductivité thermique liquide
CodeBinVaporConductivity	13	PIB spécifiques au modèle de la conductivité thermique vapeur
CodeBinSurfaceTension	14	PIB spécifiques au modèle de la tension superficielle
CodeBinAlphaFunction	15	PIB spécifiques au modèle de la fonction alpha

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) spécifiques
  - Exemple : Régresser les paramètres d'interaction binaire spécifiques du modèle d'Andrade pour représenter la viscosité d'un mélange eau - acétone

Référence : B.I. Konobeev, V. V. Lyapin, "Density, Viscosity, and Surface Tension Data on Certain Binary Systems", Zh. Prikl. Khim., 43, 803-810 (1970)

- Étapes de construction du fichier Excel
  - 1- Définition du calculator
  - 2- Choix des unités
  - 3- Données expérimentales disponibles
  - 4- Calculs thermodynamiques
  - 5- Construction du critère de minimisation des écarts entre les données expérimentales et le modèle
  - 6- Tableau de travail des propriétés à régresser
  - 7- Définition de la séquence de calcul
  - 8- Utilisation du solveur

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 1 : Définition du calculator
  - Ajouter les constituants WATER, ACETONE
  - Choisir le profil thermodynamique NRTL
  - Importer les PIB globaux depuis la base de données, dans l'onglet « BINAIRES » (calculs d'équilibres entre phases)
  - Dans les propriétés de transport, choisir Andrade (massique) pour la viscosité liquide

The image shows two overlapping software windows. The top window, titled "Options des propriétés de transport", has a dropdown menu for "Viscosité liquide" set to "Andrade (massique)". A red box highlights the "Andrade (massique)" option, with a red arrow pointing to the "Editeur de binaires" window below. The "Editeur de binaires" window has a "BINAIRE" tab selected. It contains a table with two columns for "Constituant" (WATER and ACETONE) and six columns for interaction parameters (aij, bij, cij, dij). The "Formulation" is set to "aij, bij, cij, dij". There are buttons for "Non fourni", "Fournis", "Importés", and "Estimés". A "Commentaires" field is at the bottom.

**Options des propriétés de transport**

Viscosité liquide: Andrade (massique)

Viscosité gaz: Méthodes classiques

Conductivité thermique liquide: Méthodes classiques

Conductivité thermique gaz: Méthodes classiques

Tension superficielle: Dutcher

**Editeur de binaires**

Affichage: Grille Matrice

Cette fenêtre permet de saisir les binaires à prendre en compte lors des calculs thermodynamiques. Ces paramètres sont utilisés en lieu et place de ceux définis dans l'onglet "Binaires" du calculator.

Formulation: aij, bij, cij, dij

Constituant	Constituant	aij	bij	cij	dij
WATER	ACETONE				

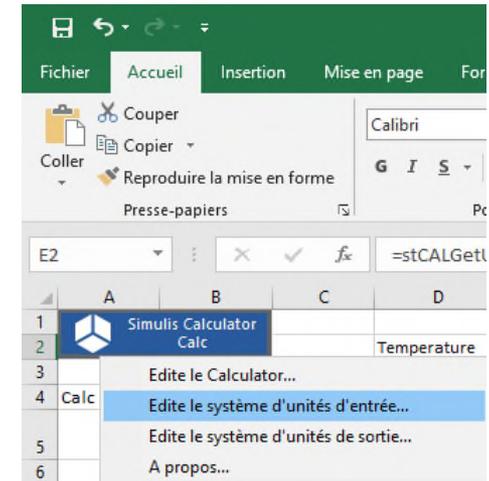
Non fourni Fournis Importés Estimés

Commentaires:

OK Annuler

# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 2 : Choix des unités
  - Clic-droit sur l'objet calculator
    - Edite le système d'unités d'entrée
    - Edite le système d'unités de sortie
    - Choisir "°C" pour la température, "atm" pour la pression, "Pa.s" pour la viscosité dynamique
  - Visualiser les unités utilisées dans la feuille Excel
    - Fonction Simulis : *stCALGetUnitNameInSystem()*



	A	B	C	D	E	F	G
1	Simulis Calculator				1	2	
2	Calc			Temperature	=E\$1;\$D2	°C	
3				Pressure	atm	atm	
4				Dynamic Viscosity	Pa.s	Pa.s	
5							
6							

# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 3 : Données expérimentales disponibles
  - Entrer les différentes informations expérimentales de viscosité disponibles pour le système (Konobeev *et al.*, 1970)
    - Pression
    - Températures
    - Compositions (fractions molaires)
    - Viscosités

	A	B	C	D	E	F	G
1	Simulis Calculator Calc				1	2	
2				Temperature	°C	°C	
3				Pressure	atm	atm	
4	Calc			Dynamic Viscosity	Pa.s	Pa.s	
5							
6							
7							
8				1 WATER			
9				2 ACETONE			
10							
11			P (atm)		1		
12							
13							
14							
15							
16		Données Expérimentales					
17				Température (°C)			
18		Water	Acetone	20	40	60	
19		1	0	0.001002	0.000656	0.000469	
20		0.936	0.064	0.001447	0.000872	0.000594	
21		0.93	0.07	0.00147	0.000885	0.0006	
22		0.928	0.072	0.001479	0.000887	0.000603	
23		0.843	0.157	0.001569	0.000939	0.000632	
24		0.83	0.17	0.001567	0.000933	0.00063	
25		0.828	0.172	0.001566	0.000932	0.000629	
26		0.749	0.251	0.001444	0.000855	0.00058	
27		0.706	0.294	0.001316	0.000799	0.000549	
28		0.606	0.394	0.000988	0.000673	0.000486	
29		0.597	0.403	0.000965	0.000664	0.000475	
30		0.474	0.526	0.000709	0.000526		
31		0.42	0.58	0.000622	0.000471		
32		0.259	0.741	0.000439	0.000346		
33		0.22	0.78	0.000411	0.00033		
34		0.142	0.858	0.000372	0.000306		
35		0	1	0.000325	0.000273		
36							
37							
38							

# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 4 : Calculs thermodynamiques
  - Calcul de la viscosité dynamique liquide à température et pression fixées
    - Fonction Simulis : `stCALMuL()`
    - Résultats :
      - Viscosité liquide du mélange

ECARTYPE		X		✓		fx		=stCALMuL(\$A\$4;H\$18;D\$11;\$B19:\$C19)			
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1	Simulis Calculator Calc			1	2						
2			Temperature	°C	°C						
3			Pressure	atm	atm						
4	Calc		Dynamic Viscosity	Pa.s	Pa.s						
5											
6											
7								aij	bij		
8		1	WATER				PIB	2.77550985	0.00975755	0.00064456	
9		2	ACETONE				ICode	10			
10							SetProperty	Updated			
11		P (atm)		1							
12											
13											
14											
15											
16		Données Expérimentales			Calculs Simulis						
17				Température (°C)			Température (°C)				
18		Water	Acetone	20	40	60	20	40	60		
19		1	0	0.001002	0.000656	0.000469	0.00067111	0.00047421			
20		0.936	0.064	0.001447	0.000872	0.000594	0.00126525	0.00086759	0.00063421		
21		0.93	0.07	0.00147	0.000885	0.0006	0.00127793	0.00087933	0.00064456		
22		0.928	0.072	0.001479	0.000887	0.000603	0.00128179	0.00088299	0.00064783		
23		0.843	0.157	0.001569	0.000939	0.000632	0.00130785	0.000939	0.00071198		
24		0.83	0.17	0.001567	0.000933	0.00063	0.00129418	0.00093416	0.00071132		
25		0.828	0.172	0.001566	0.000932	0.000629	0.00129181	0.00093319	0.00071103		
26		0.749	0.251	0.001444	0.000855	0.00058	0.00115973	0.00086152	0.00067118		

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 5 : Construction du critère de minimisation entre les données expérimentales et le modèle
  - Fonction d'écart entre la viscosité expérimentale et la viscosité calculée:

$$\%AAD = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} |\mu_i^{\text{exp}} - \mu_i^{\text{calc}}|$$

Avec :

- % AAD : Écart moyen en valeur absolue
- $N_p$  : Nombre de points expérimentaux
- $\mu_i^{\text{exp}}$  : Viscosité expérimentale du mélange
- $\mu_i^{\text{calc}}$  : Viscosité calculée du mélange

## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 6 : Tableau de travail des propriétés à régresser
  - Valeurs des paramètres d'interaction binaire spécifiques au modèle Andrade
    - Initiales (par exemple 0 ; 0 ; 0 ; 0), puis modifiées par la suite après régression
  - Code des PIB spécifiques de la propriété thermodynamique à modifier
    - ICode=10 pour la viscosité liquide
  - Copier les valeurs des PIB dans le calculator
    - Utilisation de la fonction Simulis SPI : `stCALSetBinariesValues()`
    - Fonction qui renvoie comme résultat « Updated »

ECARTYPE    X    ✓    fx    =stCALSetBinariesValues(\$A\$4;\$I\$9;\$C\$8;\$C\$9;\$I\$8:\$L\$8)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Simulis Calculator				1	2							
2	Calc			Temperature	°C	°C							
3				Pressure	atm	atm							
4				Dynamic Viscosity	Pa.s	Pa.s							
5													
6													
7													
8			1	WATER				PIB	a <sub>ij</sub>	b <sub>ij</sub>	c <sub>ij</sub>	d <sub>ij</sub>	
9			2	ACETONE				ICode	2.77550985	0.00975755	0.53782118	0.001908148	
10								SetProperty	{I\$8:\$L\$8}				
11			P (atm)		1								
12													

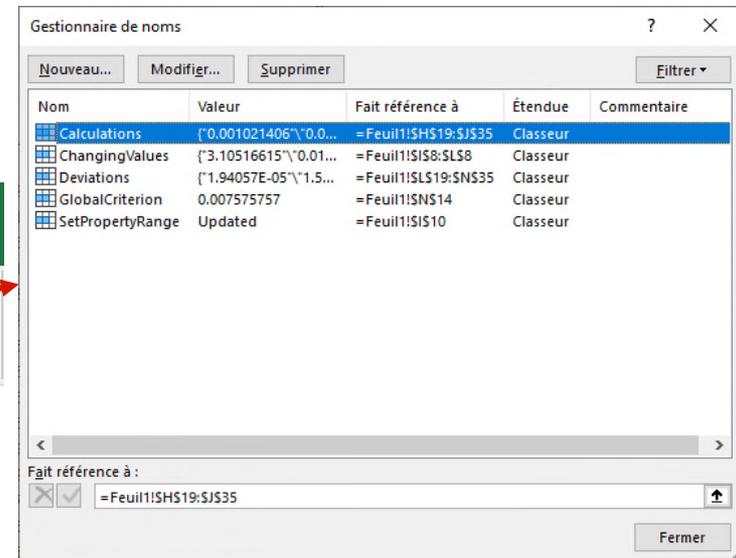
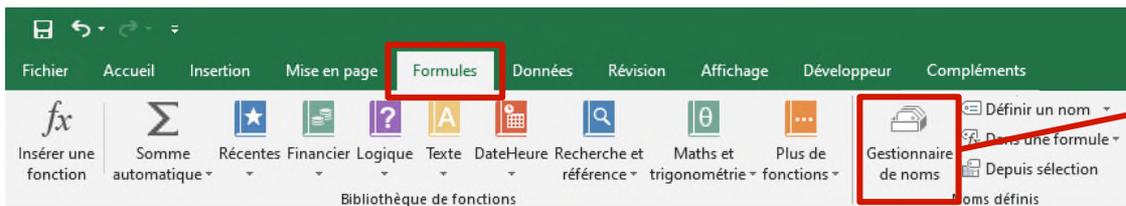
Valeurs des  
PIB à régresser

Code thermo

stCALSetBinariesValues()

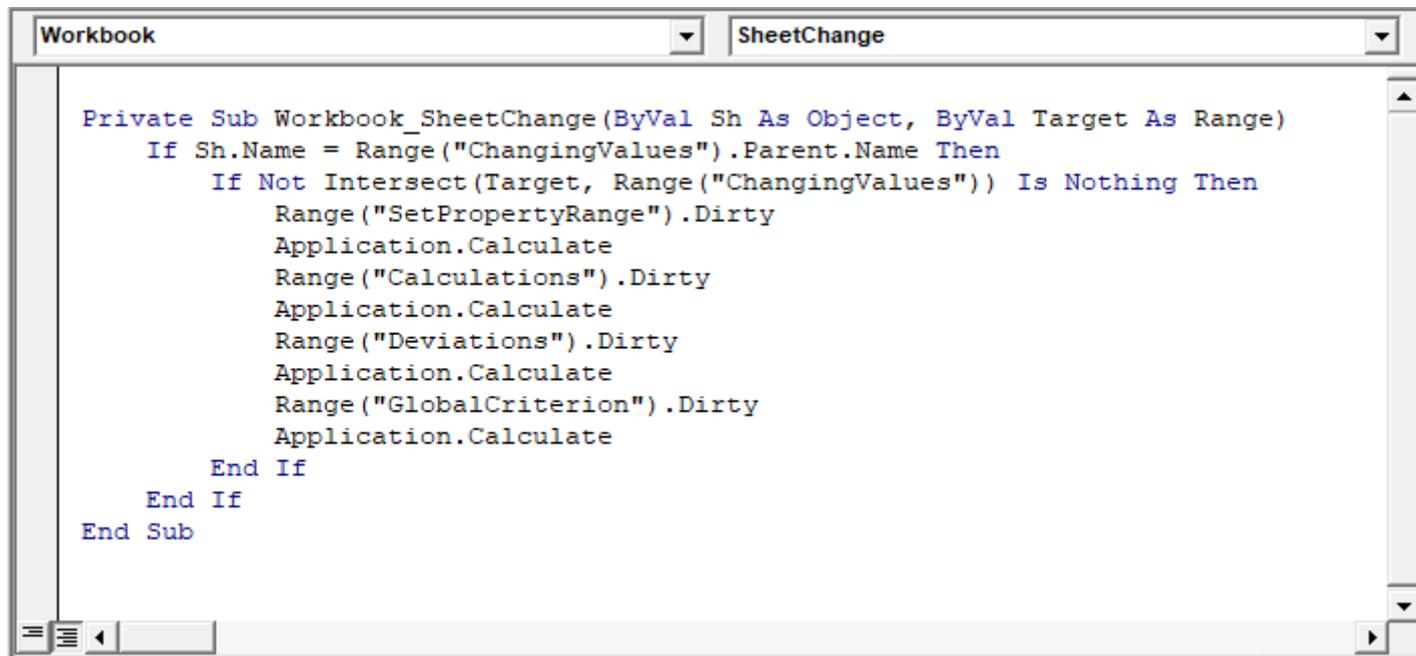
# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Nommer les cellules, par exemple :
    - « **ChangingValues** » pour le tableau des PIB (cellules I8 à L8)
    - « **SetPropertyRange** » pour la copie des valeurs de propriétés dans le calculator (cellule I10)
    - « **Calculations** » pour les calculs de propriétés (cellules H19 à J35)
    - « **Deviations** » pour le calcul des écarts (cellules L19 à N35)
    - « **GlobalCriterion** » pour le critère à minimiser (cellule N14)
  
- Accès aux cellules nommées :
  - Menu « Formules », « Gestionnaire de noms »



## 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Ajout d'une macro VBA (cliquer sur ALT+F11)
    - Définir l'ordre de calcul en fonction du nom des cellules nommées précédemment
    - Dès qu'une valeur du tableau de travail des PIB est modifiée :
      - Les PIB sont copiés à l'intérieur du calculator
      - Les calculs de propriétés sont effectués
      - Les écarts sont calculés
      - Le critère global est calculé



```
Workbook | SheetChange

Private Sub Workbook_SheetChange(ByVal Sh As Object, ByVal Target As Range)
    If Sh.Name = Range("ChangingValues").Parent.Name Then
        If Not Intersect(Target, Range("ChangingValues")) Is Nothing Then
            Range("SetPropertyRange").Dirty
            Application.Calculate
            Range("Calculations").Dirty
            Application.Calculate
            Range("Deviations").Dirty
            Application.Calculate
            Range("GlobalCriterion").Dirty
            Application.Calculate
        End If
    End If
End Sub
```

# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

- Étape 8 : Utilisation du solveur
  - Accès au solveur
    - Menu « Données », « Solveur »



- Paramètres du solveur
  - Minimiser le critère global (*GlobalCriterion*)
  - En modifiant le tableau des PIB (*ChangingValues*)

Paramètres du solveur

Objectif à définir : GlobalCriterion

À :  Max  Min  Valeur : 0

Cellules variables : ChangingValues

Contraintes :

Ajouter  
Modifier  
Supprimer  
Rétablir tout  
Charger/enregistrer

Rendre les variables sans contrainte non négatives

Sélect. une résolution : GRG non linéaire Options

Méthode de résolution

Sélectionnez le moteur GRG non linéaire pour des problèmes non linéaires simples de solveur. Sélectionnez le moteur Simplex PL pour les problèmes linéaires, et le moteur Évolutionnaire pour les problèmes complexes.

Aide      Réjouire      Fermer

# 2- Régression de paramètres d'interaction binaire spécifiques

## Résultats

- Obtention des paramètres d'interaction binaire spécifiques pour la viscosité liquide de mélange par le modèle d'Andrade (massique)

Editeur de binaires

Affichage :  Grille  Matrice

Cette fenêtre permet de saisir les binaires à prendre en compte lors des calculs thermodynamiques.  
Ces paramètres sont utilisés en lieu et place de ceux définis dans l'onglet "Binaires" du calculator.

Formulation :  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$

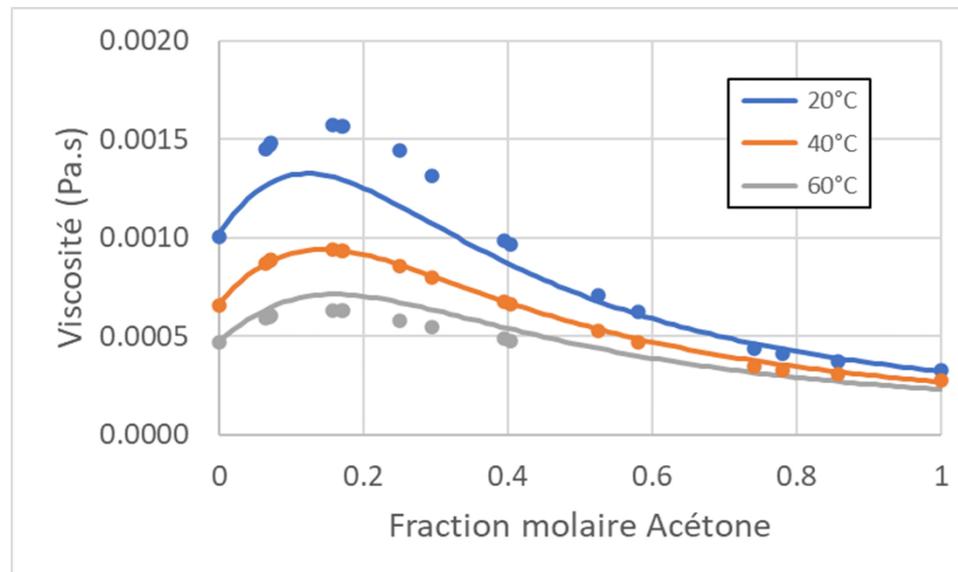
Constituant	Constituant	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$c_{ij}$	$d_{ij}$
WATER	ACETONE	2,7755098511	0,0097575501	0,5378211827	0,0019081481

Non fourni Fournis Importés Estimés

Commentaires :

OK Annuler

- Tracé des courbes obtenues, comparées aux points expérimentaux



# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) pour les équilibres solide-liquide
  - Aucune fonction Simulis avec l'extension Kij n'existe pour les équilibres entre phases avec du solide
  - Tous les types de paramètres d'interaction binaire sont accessibles :
    - *stCALSetBinariesValues(Nom, ICode, Indice1, Indice2, Valeurs)*  
pour renseigner les valeurs de paramètres d'interaction binaire  
(fonction disponible dans la macro complémentaire SPI)

Avec :

Nom : Nom du calculator

ICode : Code de la propriété thermodynamique

Indice1 : Vecteur d'indice(s) du constituant 1

Indice2 : Vecteur d'indice(s) du constituant 2

Valeurs : Valeurs des paramètres d'interaction binaire

Note : Dans le cas d'un système avec 2 constituants, chaque vecteur d'indice ne contient qu'1 cellule

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) pour les équilibres solide-liquide
  - Accès au code thermodynamique disponible : ICode=-1

Nom utilisé dans la macro SPI	ICode	Description
CodeBinGlobal	-1	PIB globaux

- ICode=-1 correspond directement aux paramètres situés dans l'onglet « BINAIRE » du calculator :

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CONSTITUANTS | MODELE | **BINAIRE** | PARAMETRES

Ces paramètres correspondent aux valeurs générales et sont utilisées si l'utilisateur n'a pas fourni de paramètres spécifiques (boutons à droite des options du profil thermodynamique)

Affichage :  Grille  Matrice

Formulation :  $g_{ij} - g_{jj} = C_{ij0} + C_{ijT}(T - 273.15)$ ,  $a_{ij} = a_{ij0} + a_{ijT}(T - 273.15)$

Constituant	Constituant	C <sub>ij</sub> 0	C <sub>ji</sub> 0	a <sub>ij</sub> 0	C <sub>ij</sub> T	C <sub>ji</sub> T	a <sub>ij</sub> T
ACETONE	ACETYLSALICYLIC ACID						

**BINAIRE**

ACTIONS

- Importer des binaires...
- Tout effacer...
- Estimer les binaires...
- Enregistrer les binaires...

OPTIONS

Unité

cal/mole

les paramètres seront ignorés

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Paramètres d'interaction binaire (PIB) pour les équilibres solide-liquide
  - Exemple : Régresser les paramètres d'interaction binaire NRTL pour représenter la solubilité de l'aspirine dans l'acétone

Référence : G.D. Maia, M. Giuliotti, "Solubility of Acetylsalicylic Acid in Ethanol, Acetone, Propylene Glycol, and 2-Propanol", J. Chem. Eng. Data, 53 (1), 256-258 (2008)

- Étapes de construction du fichier Excel
  - 1- Définition du calculator
  - 2- Choix des unités
  - 3- Données expérimentales disponibles
  - 4- Calculs thermodynamiques
  - 5- Construction du critère de minimisation des écarts entre les données expérimentales et le modèle
  - 6- Tableau de travail des propriétés à régresser
  - 7- Définition de la séquence de calcul
  - 8- Utilisation du solveur

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 1 : Définition du calculator
  - Ajouter les constituants ACETONE et ACETYLSALICYLIC ACID
  - Choisir le profil thermodynamique NRTL
  - Accès aux paramètres d'interaction binaire globaux, onglet « BINAIRES »

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CONSTITUANTS | MODELE | **BINAIRES** | PARAMETRES

Ces paramètres correspondent aux valeurs générales et sont utilisées si l'utilisateur n'a pas fourni de paramètres spécifiques (boutons à droite des options du profil thermodynamique)

Affichage :  Grille  Matrice

Formulation :  $g_{ij} - g_{jj} = C_{ij0} + C_{ijT}(T - 273.15)$ ,  $a_{ij} = a_{ij0} + a_{ijT}(T - 273.15)$

Constituant	Constituant	C <sub>ij</sub> 0	C <sub>ij</sub> T	a <sub>ij</sub> 0	a <sub>ij</sub> T
ACETONE	ACETYLSALICYLIC ACID				

Commentaires :

**BINAIRES**

ACTIONS

- Importer des binaires...
- Tout effacer...
- Estimer les binaires...
- Enregistrer les binaires...

OPTIONS

Unité

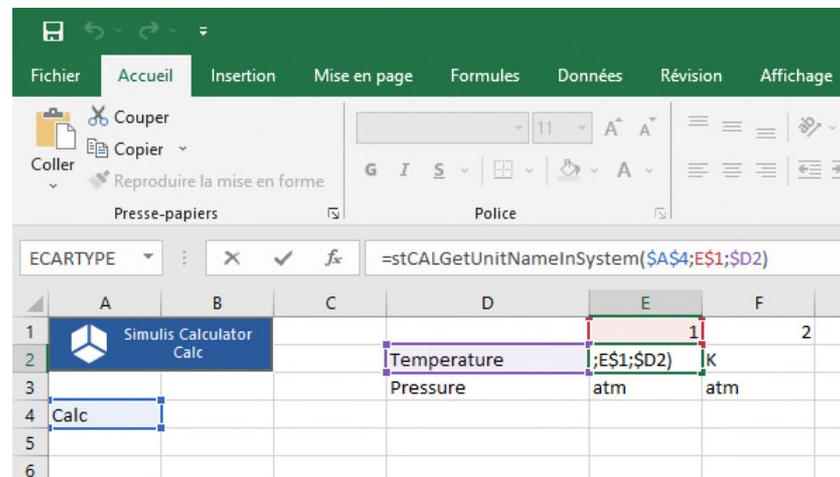
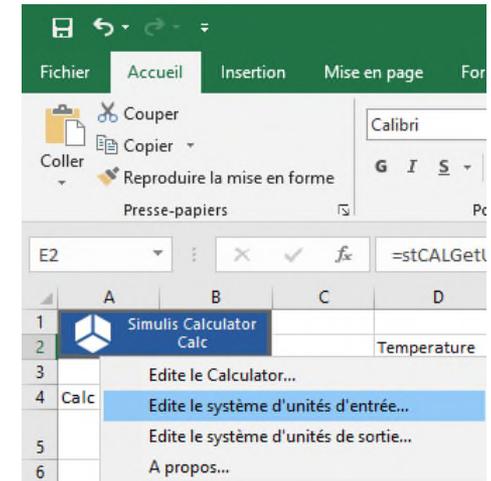
cal/mole

les paramètres seront ignorés

OK Annuler

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 2 : Choix des unités
  - Clic-droit sur l'objet calculator
    - Edite le système d'unités d'entrée
    - Edite le système d'unités de sortie
    - Choisir "K" pour la température, "atm" pour la pression
  - Visualiser les unités utilisées dans la feuille Excel
    - Fonction Simulis : *stCALGetUnitNameInSystem()*



# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 3 : Données expérimentales disponibles
  - Entrer les différentes informations expérimentales de solubilité disponibles pour le système (Maia *et al.*, 2008)
    - Pression
    - Températures
    - Solubilités (fractions molaires)

	A	B	C	D
1	Simulis Calculator Calc			
2				Temperature
3				Pressure
4	Calc			
5				
6				
7				1 ACETONE
8				2 ACETYSALICYLIC ACID
9				
10			P (atm)	1
11				
12				
13	<i>Données Expérimentales</i>			
14		T (K)	x	
15		281.9	0.061	
16		290.6	0.075	
17		297.9	0.088	
18		304.4	0.101	
19		310.6	0.114	
20		315.3	0.127	
21		319.8	0.139	
22		323.3	0.151	
23		326.3	0.162	
24				

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 4 : Calculs thermodynamiques
  - Calcul de l'équilibre solide-liquide-vapeur à température et pression fixées
    - Fonction Simulis : *stCALFslvTP()*
    - Résultats sous forme de vecteur ( $3 \cdot NC + 3 = 9$  cellules, pour 2 constituants) :
      - Taux de solide
      - Taux de liquide
      - Taux de vaporisation
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase solide
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase liquide
      - Fractions (molaires ou massiques) en phase vapeur

ECARTYPE		=stCALFslvTP(\$A\$4;B15;\$D\$10;E15:F15)														
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	
1	Simulis Calculator Calc			1	2											
2			Temperature	K	K											
3			Pressure	atm	atm											
4	Calc															
5																
6																
7			1 ACETONE				PIB	-1191.817586	2611.388279	0.2						
8			2 ACETYLSALICYLIC ACID				ICode		-1							
9							Set		Updated							
10			P (atm)													
11																
12																
13																
14			Données Expérimentales				Calculs Simulis Thermodynamics									
15			T (K)	x		z1	z2									
16			281.9	0.061		0.5	0.5									
17			290.6	0.075		0.5	0.5									
18			297.9	0.088		0.5	0.5									
19			304.4	0.101		0.5	0.5									
20			310.6	0.114		0.5	0.5									
21			315.3	0.127		0.5	0.5									
22			319.8	0.139		0.5	0.5									
23			323.3	0.151		0.5	0.5									
24			326.3	0.162		0.5	0.5									

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 5 : Construction du critère de minimisation entre les données expérimentales et le modèle
  - Fonction d'écart entre la solubilité expérimentale et la solubilité calculée :

$$\%AARD = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{|x_{2i}^{\text{exp}} - x_{2i}^{\text{calc}}|}{x_{2i}^{\text{exp}}}$$

Avec :

- % AARD : Ecart relatif moyen en valeur absolue
- $N_p$  : Nombre de points expérimentaux
- $x_{2i}^{\text{exp}}$  : Solubilité expérimentale de l'aspirine (fraction molaire)
- $x_{2i}^{\text{calc}}$  : Solubilité calculée de l'aspirine (fraction molaire)

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 6 : Tableau de travail des propriétés à régresser
  - Valeurs des paramètres d'interaction binaire NRTL  $k_{ij}$ 
    - $a_{ij}^0$  est fixé à 0,2, seuls  $C_{ij}^0$  et  $C_{ji}^0$  sont identifiés
    - Initiales (par exemple -1000 ; 1000), puis modifiées par la suite après régression
  - Code des PIB globaux
    - ICode=-1
  - Copier les valeurs des PIB dans le calculator
    - Utilisation de la fonction Simulis SPI : `stCALSetBinariesValues()`
    - Fonction qui renvoie comme résultat « Updated »

The screenshot shows a Simulis Calculator spreadsheet with the following data:

Code thermo	Chemical Name	Temperature (K)	Pressure (atm)	PIB	ICode	Set	$C_{ij}^0$	$C_{ji}^0$	$a_{ij}^0$	$C_{ij}^T$	$C_{ji}^T$	$a_{ij}^T$
1	ACETONE			-1191.817586	-1	ingValues)		2611.388279	0.2	0	0	0
2	ACETYLSALICYLIC ACID											

Red arrows point to the 'Code thermo' (1 and 2), the 'stCALSetBinariesValues()' function name, and the 'Valeurs des PIB à régresser' (the PIB, ICode, and Set columns).

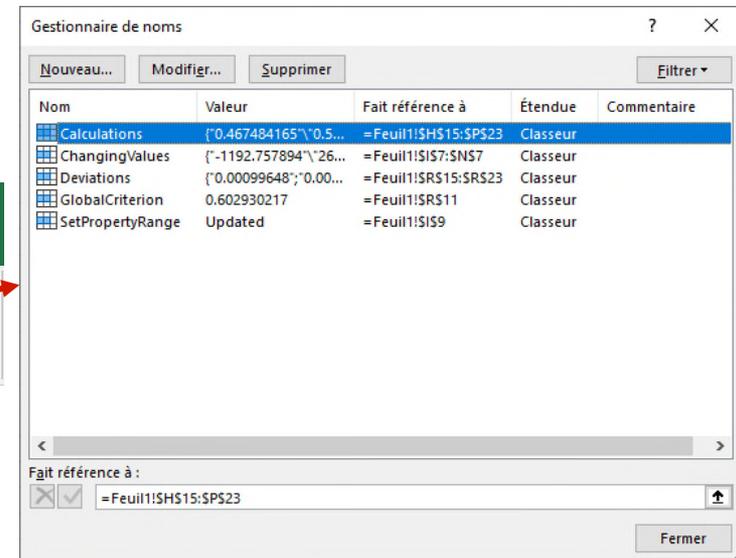
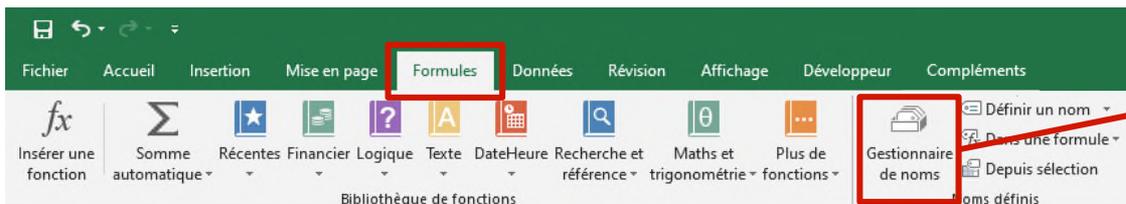
Code thermo

stCALSetBinariesValues()

Valeurs des  
PIB à régresser

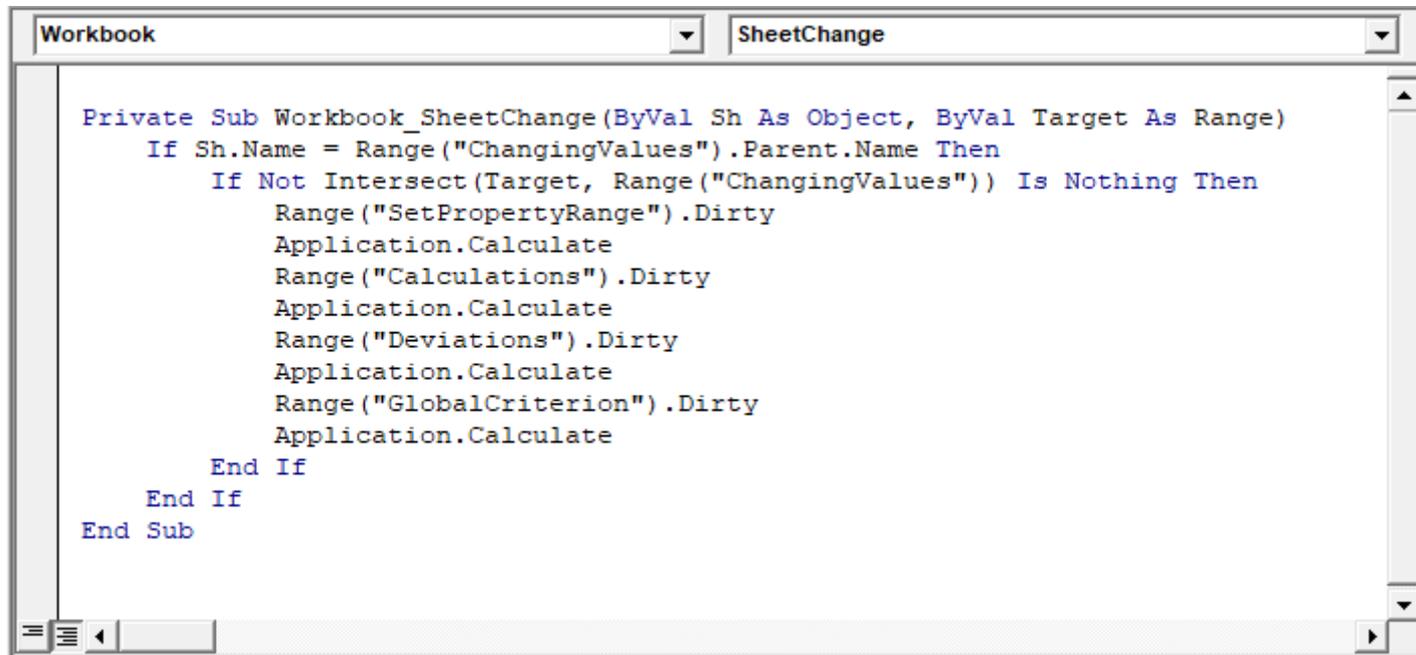
# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Nommer les cellules, par exemple :
    - « **ChangingValues** » pour le tableau des PIB (cellules I7 à N7)
    - « **SetPropertyRange** » pour la copie des valeurs de propriétés dans le calculator (cellule I9)
    - « **Calculations** » pour les calculs de propriétés (cellules H15 à P23)
    - « **Deviations** » pour le calcul des écarts (cellules R15 à R23)
    - « **GlobalCriterion** » pour le critère à minimiser (cellule R11)
  
- Accès aux cellules nommées :
  - Menu « Formules », « Gestionnaire de noms »



# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 7 : Définition de la séquence de calcul
  - Ajout d'une macro VBA (cliquer sur ALT+F11)
    - Définir l'ordre de calcul en fonction du nom des cellules nommées précédemment
    - Dès qu'une valeur du tableau de travail des PIB est modifiée :
      - Les PIB sont copiés à l'intérieur du calculator
      - Les calculs de propriétés sont effectués
      - Les écarts sont calculés
      - Le critère global est calculé



```
Workbook SheetChange

Private Sub Workbook_SheetChange(ByVal Sh As Object, ByVal Target As Range)
    If Sh.Name = Range("ChangingValues").Parent.Name Then
        If Not Intersect(Target, Range("ChangingValues")) Is Nothing Then
            Range("SetPropertyRange").Dirty
            Application.Calculate
            Range("Calculations").Dirty
            Application.Calculate
            Range("Deviations").Dirty
            Application.Calculate
            Range("GlobalCriterion").Dirty
            Application.Calculate
        End If
    End If
End Sub
```

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

- Étape 8 : Utilisation du solveur
  - Accès au solveur
    - Menu « Données », « Solveur »



- Paramètres du solveur
  - Minimiser le critère global (*GlobalCriterion*)
  - En modifiant les paramètres  $C_{ij}^0$  et  $C_{ji}^0$  (*I7 et J7*)

Paramètres du solveur

Objectif à définir : GlobalCriterion

À :  Max  Min  Valeur : 0

Cellules variables : \$I\$7:\$J\$7

Contraintes :

Ajouter  
Modifier  
Supprimer  
Rétablir tout  
Charger/enregistrer

Rendre les variables sans contrainte non négatives

Sélect. une résolution : GRG non linéaire Options

Méthode de résolution  
Sélectionnez le moteur GRG non linéaire pour des problèmes non linéaires simples de solveur. Sélectionnez le moteur Simplex PL pour les problèmes linéaires, et le moteur Évolutionnaire pour les problèmes complexes.

Aide Réjouire Fermer

# 3- Régression de paramètres d'interaction binaire pour les équilibres solide-liquide

## Résultats

- Obtention des paramètres d'interaction binaire NRTL pour représenter la solubilité de l'aspirine dans l'acétone

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CONSTITUANTS | MODEL **BINAIRES** | PARAMETRES

Ces paramètres correspondent aux valeurs générales et sont utilisées si l'utilisateur n'a pas fourni de paramètres spécifiques (boutons à droite des options du profil thermodynamique)

Affichage : Grille Matrice

Formulation :  $g_{ij} - g_{ji} = C_{ij}0 + C_{ji}(T - 273.15)$ ,  $a_{ij} = a_{ji} + a_{ij}(T - 273.15)$

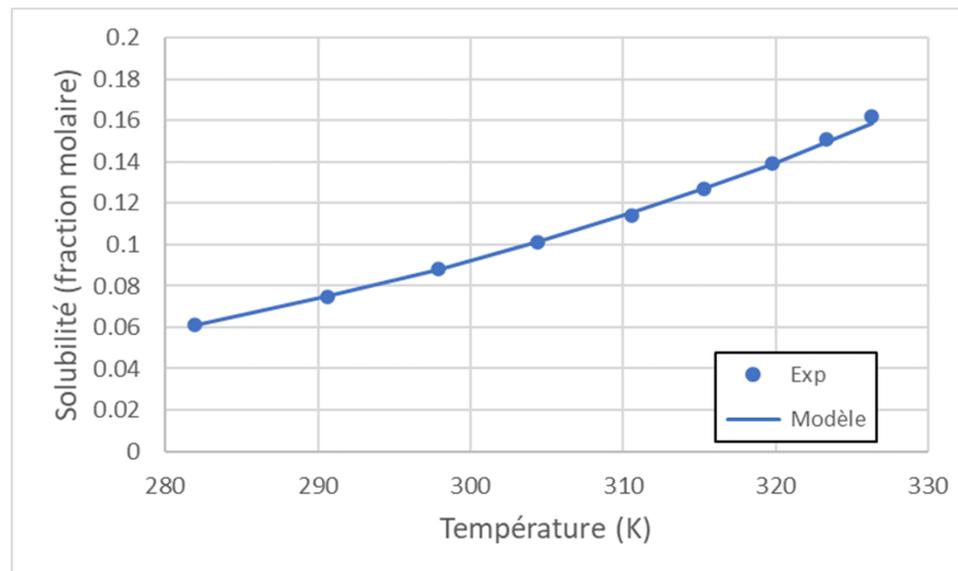
Constituant	Constituant	$C_{ij}0$	$C_{ji}0$	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$C_{ij}T$	$C_{ji}T$	$a_{ij}T$
ACETONE	ACETILSAUCILIC ACID	-1191.817586	2611.3882789	0.2		0	0	0

Non fourni Fournis Importés Estimés

Commentaires :

OK Annuler

- Tracé des courbes obtenues, comparées aux points expérimentaux





## ProSim SA

51, rue Ampère  
Immeuble Stratège A  
F-31670 Labège  
France

☎ : +33 (0) 5 62 88 24 30



# ProSim

Software & Services In Process Simulation

*We guide You to efficiency*

[www.prosim.net](http://www.prosim.net)

[info@prosim.net](mailto:info@prosim.net)



## ProSim, Inc.

325 Chestnut Street, Suite 800  
Philadelphia, PA 19106  
U.S.A.

☎ : +1 215 600 3759