



**HAL**  
open science

# Potentiels intermoléculaires et algorithmes de monte carlo : application à l'étude des composés oxygénés

Nicolas Ferrando

► **To cite this version:**

Nicolas Ferrando. Potentiels intermoléculaires et algorithmes de monte carlo : application à l'étude des composés oxygénés. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112080 . tel-00606004

**HAL Id: tel-00606004**

**<https://theses.hal.science/tel-00606004>**

Submitted on 5 Jul 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD 11

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE  
Laboratoire de Chimie Physique

## THÈSE DE DOCTORAT

présentée  
pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11**

par

**Nicolas FERRANDO**

Potentiels intermoléculaires et algorithmes  
de Monte Carlo. Application à l'étude des  
composés oxygénés

Soutenue le 15 Juin 2011 devant le jury composé de :

Prof. Patrice Malfreyt  
Dr. Philippe Ungerer  
Dr. François-Xavier Coudert  
Dr. Benjamin Rotenberg  
Dr. Bernard Rousseau  
Dr. Véronique Lachet  
Dr. Anne Boutin

*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Promoteur*  
*Directrice de thèse*

## Résumé

Ce travail de thèse a pour but de proposer des potentiels d'interaction et des méthodologies pour prédire, au travers de simulations Monte Carlo, les équilibres et propriétés de phases de systèmes oxygénés rencontrés dans les procédés de conversion de la biomasse. Le potentiel AUA4 a ainsi été étendu aux alcools, éthers, cétones, aldéhydes et esters carboxyliques. Une attention particulière a été portée à la transférabilité de ce champ de forces, afin de pouvoir simuler de manière prédictive un grand nombre de molécules oxygénées. Différentes propriétés d'équilibre de corps purs sont correctement prédites (masses volumiques, pressions de saturation, enthalpies de vaporisation, propriétés critiques, tensions de surface, structure de la phase liquide). De nombreux mélanges ont également été simulés dans le pseudo-ensemble point de bulle, qui a été étendu aux molécules polaires dans le cadre de ce travail. Les résultats de simulation de mélanges complexes comme des bioessences ont été validés par l'acquisition de nouvelles mesures expérimentales. Enfin, une nouvelle méthodologie pour le calcul des interactions électrostatiques intramoléculaires a été mise au point dans ce travail pour la simulation de molécules oxygénées multifonctionnelles (polyols, éthers de glycol, composés aromatiques oxygénés). L'utilisation de cette méthode, qui permet d'éviter l'emploi de paramètres empiriques additionnels, conduit à des résultats très encourageants, ce qui laisse entrevoir de nombreuses perspectives pour la prédiction de propriétés de mélanges industriels complexes.

## Abstract

The goal of this thesis work is to propose interaction potentials and numerical methods to predict through Monte Carlo simulations the phase equilibrium and properties of oxygenated systems involved in biomass conversion processes. The AUA4 potential was therefore extended to alcohols, ethers, ketones, aldehydes and carboxylic esters. A special care was paid to the transferability of this force field to allow the predictive simulation of a large number of oxygenated compounds. Various equilibrium properties of pure compounds are correctly predicted (densities, saturation pressures, vaporization enthalpies, critical properties, surface tensions, liquid phase structure). Many mixtures have also been simulated in the bubble point pseudo-ensemble which was extended in this work to polar molecules. The simulation results of complex mixtures such as biofuels have been validated through new experimental data acquisition. Finally, a new methodology for the intramolecular electrostatic energy interaction has been developed in this work to simulate multifunctional oxygenated molecules (polyols, glycol ethers, oxygenated aromatic compounds). The use of this method, which allows to avoid the use of additional empirical parameters, leads to promising results, giving thus future opportunities to predict properties of complex mixtures of industrial interest.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé à IFP Energies nouvelles et au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud. Je remercie en premier lieu Mme Véronique Ruffier-Meray, Mr Pascal Mougin et Mr Jacques Jarrin d'avoir rendu possible la réalisation de ce travail de thèse en parallèle de mes activités d'ingénieur au sein d'IFPEN, et M. Mehran Mostafavi pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes plus profonds remerciements à ma directrice de thèse, Mme Anne Boutin, et à mon promoteur IFPEN, Mme Véronique Lachet, pour avoir dirigé et encadré ces travaux de thèse, tout en me laissant une grande liberté dans l'orientation de mes réflexions. Leurs compétences scientifiques, leurs conseils avisés et leur disponibilité m'ont été d'une très grande aide pour mener à bien ce travail.

Je remercie également les deux rapporteurs de ce travail, Messieurs Philippe Ungerer et Patrice Malfreyt, pour leur relecture attentive de mon manuscrit et leurs précieux conseils. Mes remerciements vont également à Messieurs François-Xavier Coudert et Benjamin Rotenberg pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse. J'exprime également mes plus vifs remerciements à Mr Bernard Rousseau pour sa participation au jury, mais également pour toutes les discussions fructueuses que nous avons pu avoir au cours de ces trois années.

Je tiens à remercier vivement tous mes collègues du département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire d'IFPEN (Benoit, Theo, Jean-Charles, Angela, Christophe, Meriem, Dominique, Catherine, Rafael, Carlos, Annabelle, Stéphane, Isabelle, Denis, Armelle, Michel, Imen, Thanh Binh, Justyna) pour leur soutien, leurs encouragements et leurs précieux conseils, aussi bien pour les aspects modélisation qu'expérimentaux de ce travail. Je remercie tout particulièrement ma collègue de bureau Aurélie pour m'avoir autant soutenu ces trois années, et tant aidé sur la fin de thèse.

Mes remerciements vont également aux personnes que j'ai côtoyé au LCP, et tout particulièrement Mr Jean-Marie Teuler dont les grandes compétences en informatique m'ont été d'une aide très précieuse pour l'utilisation et le codage dans le logiciel GIBBS.

Je remercie enfin mes parents, mon frère, ma sœur et ma chère épouse Thi Chi pour leur soutien indéfectible tout au long de ce travail, et mon petit Alexandre pour en avoir animé les dernières semaines.

# TABLE DES MATIÈRES

---

<i>Introduction</i>	7
<b>1 Modèle moléculaire et interactions</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Modèle moléculaire</b>	<b>10</b>
1.1.1 L'approche All Atoms	10
1.1.2 L'approche United Atoms	11
1.1.3 L'approche Anisotropic United Atoms	11
<b>1.2 Calcul de l'énergie potentielle</b>	<b>12</b>
1.2.1 Conditions aux limites périodiques	12
1.2.2 L'énergie intermoléculaire	13
1.2.3 L'énergie intramoléculaire	20
<b>1.3 Développement de potentiels d'interaction</b>	<b>23</b>
1.3.1 Transférabilité du potentiel	23
1.3.2 Définition des paramètres ajustables	24
1.3.3 Ajustement des paramètres Lennard-Jones et du déplacement AUA	24
1.3.4 Méthodologie pour la détermination des charges électrostatiques	25
1.3.5 Méthodologie pour la détermination des potentiels de torsion	28
<b>2 Thermodynamique statistique : méthodes numériques</b>	<b>33</b>
<b>2.1 Éléments de thermodynamique statistique</b>	<b>33</b>
2.1.1 Principes	33
2.1.2 Ensembles statistiques	34
<b>2.2 Principe de la méthode de Monte Carlo</b>	<b>38</b>
2.2.1 L'algorithme de Metropolis	38
2.2.2 Mouvements Monte Carlo usuels	40
2.2.3 Simulation des ensembles statistiques usuels par la méthode de Monte Carlo	44
2.2.4 Grandeurs représentatives du système	47
<b>2.3 Calculs d'équilibres de phases en simulation moléculaire</b>	<b>49</b>
2.3.1 L'ensemble de Gibbs	50
2.3.2 Le pseudo-ensemble point de bulle	55
<b>3 Les alcools</b>	<b>63</b>
<b>3.1 Etat de l'art des champs de force United Atoms transférables pour les alcools</b>	<b>63</b>
<b>3.2 Développement du potentiel d'interaction</b>	<b>66</b>
3.2.1 L'énergie intermoléculaire	66
3.2.2 L'énergie intramoléculaire	69
<b>3.3 Résultats des calculs d'équilibres de phases de corps purs</b>	<b>71</b>
3.3.1 Détails des simulations	71
3.3.2 Résultats	71
<b>3.4 Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges binaires</b>	<b>77</b>
3.4.1 Détails des simulations	77
3.4.2 Résultats	78

3.4.3	Pistes d'amélioration	81
<b>3.5</b>	<b>Structure de la phase liquide</b>	<b>83</b>
3.5.1	Corps purs	83
3.5.2	Mélanges	86
<b>3.6</b>	<b>Grandeurs d'excès</b>	<b>88</b>
3.6.1	Principes	88
3.6.2	Cas d'étude : le mélange éthanol + eau	89
<b>3.7</b>	<b>Conclusion sur le potentiel pour les alcools</b>	<b>92</b>
<b>3.8</b>	<b>Cas d'application industrielle : calcul de la pression de bulle de bio-essences</b>	<b>93</b>
3.8.1	Représentation moléculaire des bio-essences	93
3.8.2	Acquisition de données expérimentales	96
3.8.3	Résultats	98
<b>4</b>	<b>Les cétones et aldéhydes</b>	<b>103</b>
<b>4.1</b>	<b>Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les cétones et aldéhydes</b>	<b>103</b>
<b>4.2</b>	<b>Développement du potentiel</b>	<b>104</b>
4.2.1	L'énergie intermoléculaire	104
4.2.2	L'énergie intramoléculaire	109
<b>4.3</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases de corps purs</b>	<b>110</b>
4.3.1	Equilibres de phases	110
4.3.2	Structure de la phase liquide	116
<b>4.4</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges</b>	<b>118</b>
4.4.1	Equilibres de phases	118
4.4.2	Structure de la phase liquide	121
<b>5</b>	<b>Les éthers</b>	<b>124</b>
<b>5.1</b>	<b>Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les éthers</b>	<b>124</b>
<b>5.2</b>	<b>Développement du potentiel</b>	<b>125</b>
5.2.1	L'énergie intermoléculaire	125
5.2.2	L'énergie intramoléculaire	128
<b>5.3</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases des corps purs</b>	<b>130</b>
<b>5.4</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges binaires</b>	<b>135</b>
<b>5.5</b>	<b>Tensions de surface</b>	<b>137</b>
5.5.1	Méthodes	137
5.5.2	Résultats	140
<b>6</b>	<b>Les esters carboxyliques</b>	<b>144</b>
<b>6.1</b>	<b>Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les esters carboxyliques</b>	<b>144</b>
<b>6.2</b>	<b>Développement du potentiel</b>	<b>145</b>
6.2.1	L'énergie intermoléculaire	145
6.2.2	L'énergie intramoléculaire	148
<b>6.3</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases des corps purs</b>	<b>149</b>
<b>6.4</b>	<b>Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges</b>	<b>156</b>
6.4.1	Equilibres de phases	156
6.4.2	Structure de la phase liquide	159
<b>6.5</b>	<b>Application à un cas industriel : production de biodiesel</b>	<b>160</b>

<b>7</b>	<b><i>Molécules multifonctionnelles</i></b>	<b>164</b>
<b>7.1</b>	<b>Champ de force</b>	<b>164</b>
7.1.1	L'énergie électrostatique intramoléculaire : une nouvelle approche	164
7.1.2	A propos de problèmes de recouvrement d'atomes	167
7.1.3	Ajustement de potentiels de torsion	168
7.1.4	Paramètres Lennard-Jones et charges électrostatiques	172
<b>7.2</b>	<b>Simulation de molécules multifonctionnelles linéaires</b>	<b>173</b>
7.2.1	Équilibres de phases	173
7.2.2	Structure de la phase liquide	179
<b>7.3</b>	<b>Simulation de molécules multifonctionnelles aromatiques</b>	<b>184</b>
<b>7.4</b>	<b>Simulation de molécules multifonctionnelles ramifiées : limites de l'approche</b>	<b>188</b>
	<b><i>Conclusion</i></b>	<b>192</b>
	<b><i>Annexes</i></b>	<b>202</b>

# INTRODUCTION

---

La perspective de l'épuisement des réserves pétrolières pousse, depuis une vingtaine d'années, les gouvernements à mettre en place des politiques favorisant les ressources énergétiques alternatives en particulier dans le secteur des transports où la consommation énergétique ne cesse d'augmenter. A cette demande croissante s'ajoute la problématique de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. Ainsi, le développement de nouveaux carburants respectueux de l'environnement et s'affranchissant de la dépendance envers le pétrole est devenu une priorité majeure dans le contexte actuel. Les biocarburants, c'est-à-dire les carburants produits à partir de la biomasse, apparaissent comme une solution d'avenir à cette problématique.

Les biocarburants sont constitués principalement de molécules oxygénées, à l'image du bioéthanol (alcanol) et du biodiesel (alkyl-esters). Les procédés de fabrication de biocarburants mettent eux-mêmes en jeu d'autres familles de composés oxygénés. Un exemple concret concerne les procédés de fabrication de bio-huiles de deuxième génération, à partir de la conversion de la matière lignocellulosique, qui font intervenir un nombre conséquent de familles chimiques oxygénées à l'issue des étapes de traitement. En prenant l'exemple du traitement par pyrolyse, Huber *et al.* (2006) ont répertorié les principaux composés oxygénés présents dans ce procédé : on y retrouve des alcools, esters, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, sucres, etc. La formulation des biocarburants et le développement de leurs procédés de fabrication sont ainsi de bonnes illustrations du besoin de disposer de modèles fiables capables de déterminer avec précision les équilibres de phases impliquant des composés oxygénés de différentes familles chimiques, qu'ils soient purs ou en mélange avec des hydrocarbures. Compte tenu du grand nombre de composés mis en jeu, il est fortement souhaitable que ces modèles soient les plus prédictifs possibles pour limiter le nombre de campagnes expérimentales longues et coûteuses.

La spécificité des molécules oxygénées réside dans leur caractère polaire et associatif, ce qui induit un comportement thermodynamique particulier, témoignant d'un important écart à l'idéalité. Il en résulte une difficulté générale de prédire leurs propriétés au moyen de modèles thermodynamiques classiques. Les équations d'état cubiques classiques (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, ...) ne tiennent pas compte explicitement des phénomènes d'association induits par la formation de liaisons hydrogène, et s'avèrent donc peu performantes pour la prédiction des équilibres de phase de ces mélanges. Récemment, de nouvelles équations d'état incluant un terme associatif ont été développées et appliquées à la prédiction des équilibres de phase impliquant différentes familles d'oxygénés, comme les équations SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (*e.g.* NguyenHuynh *et al.*, 2008) ou CPA (Cubic Plus Association) (*e.g.* Kontogeorgis *et al.*, 2006). Néanmoins, l'usage de paramètres d'interaction binaire empiriques reste souvent nécessaire, ce qui ne permet pas de justifier l'emploi de ces équations d'état pour des approches purement prédictives, en particulier pour les mélanges.

Ainsi, la simulation moléculaire et en particulier les méthodes de Monte Carlo apparaissent comme une bonne alternative pour décrire et prédire les comportements

thermodynamiques des composés oxygénés. La précision des simulations est directement liée d'une part à la capacité des potentiels intermoléculaires choisis à reproduire de façon réaliste les interactions entre atomes ou groupes d'atomes, et d'autre part à l'efficacité de l'échantillonnage mis en œuvre pour explorer l'espace des configurations. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de développer des potentiels précis et transférables pour les molécules oxygénées, et de nouveaux algorithmes permettant la simulation efficace de systèmes polaires et associatifs : tels sont les objectifs de la thèse. Ceci a été réalisé à l'aide du code de simulation Monte Carlo GIBBS, développé conjointement par IFP Energies nouvelles et le Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université Paris-Sud.

Le premier chapitre de cette thèse décrit comment sont calculées les différentes contributions à l'énergie potentielle totale du système (énergie intramoléculaire, énergie de dispersion-répulsion, énergie électrostatique, ...). A cette occasion est introduit le modèle moléculaire utilisé dans ce travail : il s'agit d'une approche AUA (*Anisotropic United Atoms*), qui permet d'allier précision et réduction du temps de calcul. Plus précisément, nous avons étendu le potentiel AUA4, initialement développé pour les hydrocarbures (Ungerer *et al.*, 2000 ; Bourasseau *et al.*, 2002a ; Bourasseau *et al.*, 2002b; Bourasseau *et al.*, 2003 ; Contreras-Camacho *et al.*, 2004 ; Bonnaud *et al.*, 2007 ; Nieto-Draghi *et al.*, 2007 ; Ahunbay *et al.*, 2005 ; Creton *et al.*, 2010), à différentes familles de molécules oxygénées. Une caractéristique importante de ce potentiel est sa transférabilité, qui garantit la prédictivité de l'approche. Cette notion est introduite dans ce premier chapitre. Enfin, les différentes étapes et méthodes guidant l'optimisation du potentiel sont également explicitées.

Le second chapitre est axé sur les méthodologies de thermodynamique statistique employées pour les calculs de simulation moléculaire effectués dans ce travail. Les ensembles statistiques mis en œuvre y sont décrits, tout comme le principe de la méthode de Monte Carlo. L'un des objectifs principaux de cette étude étant la prédiction d'équilibres de phases de corps purs et de mélanges, les principaux algorithmes disponibles aujourd'hui pour ce type de calcul sont présentés. Nous avons en particulier choisi d'intégrer dans le logiciel GIBBS le pseudo-ensemble point de bulle (Ungerer *et al.*, 1999 ; Ungerer *et al.*, 2001), qui a été étendu dans ce travail aux molécules polaires. Ce pseudo-ensemble permet en particulier d'accéder à de nouvelles propriétés d'équilibre, comme la pression de bulle d'un mélange liquide de composition donnée et la composition de la phase vapeur en équilibre. La validation de cette extension est présentée dans ce chapitre.

Les chapitres suivants sont dévolus aux résultats des simulations pour les différentes familles de molécules oxygénées étudiées : alcools (chapitre trois), cétones et aldéhydes (chapitre quatre), éthers (chapitre cinq), esters (chapitre six). Pour chacune de ces familles, le détail de l'optimisation des paramètres du potentiel d'interaction est rapporté. Les résultats des simulations de corps purs et de mélanges y sont présentés. L'accent est mis sur les propriétés de phases à l'équilibre liquide-vapeur (masse volumique, pression de saturation, enthalpies de vaporisation, propriétés critiques), mais également sur les propriétés de structure de la phase liquide. Les alcools en particulier sont des molécules associatives susceptibles de former des liaisons hydrogène : cet aspect sera analysé. Des exemples d'applications industrielles sont également présentés : le premier concerne le calcul d'équilibres de phases de bio-essences. Afin de valider les résultats de simulation sur de tels systèmes, des mesures expérimentales ont été effectuées au cours de ce travail de thèse, et seront présentées en détail. Le second exemple concerne les équilibres de phases de systèmes impliquant des esters méthyliques d'huile végétale, principal additif des bio-diesels.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre sept) traite des molécules oxygénées multifonctionnelles. Ces molécules ont la particularité de posséder plusieurs groupements polaires : il est donc nécessaire de tenir compte des interactions électrostatiques intramoléculaires. Cette contribution énergétique a été introduite dans le logiciel GIBBS, et une méthodologie de calcul originale est proposée afin d'éviter l'emploi de paramètres empiriques additionnels au champ de force. Avec cette nouvelle méthodologie et en utilisant la transférabilité des potentiels développés, diverses familles de molécules seront simulées de manière purement prédictive (diols linéaires et aromatiques, éthers de glycol). Les réussites et limites de l'approche sont discutées.

# 1 MODÈLE MOLÉCULAIRE ET INTERACTIONS

---

La connaissance de l'énergie potentielle du système étudié est fondamentale en simulation moléculaire. La qualité des résultats de simulation dépend de la qualité du potentiel d'interaction intra et intermoléculaire employé pour calculer cette énergie. Celui-ci doit être suffisamment détaillé et correctement paramétré pour bien représenter les interactions mises en jeu. D'une manière générale, l'énergie potentielle  $U$  peut être scindée en deux contributions : l'énergie intermoléculaire  $U^{inter}$ , c'est-à-dire les interactions impliquant des centres de force appartenant à différentes molécules, et l'énergie intramoléculaire  $U^{intra}$ , qui comptabilise les interactions entre centres de force au sein d'une même molécule :

$$U = U^{inter} + U^{intra} \quad (1.1)$$

Le but de ce chapitre est de décrire la façon dont est calculée cette énergie potentielle. En préambule, la notion de modèle moléculaire, qui définit la manière dont une molécule est décrite en terme de centres de force, est introduite. Ensuite, les fonctions mathématiques décrivant chacune des contributions intra et intermoléculaires à l'énergie potentielle totale sont décrites. Enfin, la stratégie d'optimisation des paramètres de ces fonctions est détaillée.

## 1.1 Modèle moléculaire

Par modèle moléculaire, on désigne ici la manière de décrire une molécule polyatomique en termes de centres de force. En pratique, trois approches peuvent être utilisées :

- l'approche All Atoms (AA) : à chaque atome de la molécule est associé un centre de force, localisé sur le noyau ;
- l'approche United Atoms (UA) : un centre de force est assigné à un groupe d'atomes, constitué généralement par un atome principal et ses atomes d'hydrogène liés (groupe CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, ...). Ce centre de force est localisé sur le noyau de l'atome principal ;
- l'approche Anisotropic United Atoms (AUA) : il s'agit d'une approche United Atoms dans laquelle le centre de force est déplacé de l'atome principal pour tenir compte implicitement de la présence des atomes d'hydrogène environnants.

### 1.1.1 L'approche All Atoms

Cette approche peut apparaître précise, puisqu'elle tient compte de tous les atomes de la molécule. En particulier, elle permet de bien représenter la géométrie et la structure de la molécule. Parmi les modèles de ce type les plus connus, on peut citer AMBER (Cornell *et al.*, 1995), OPLS-AA (Jorgensen *et al.*, 1996), CHARMM (Mackerell *et al.*, 1995) ou encore COMPASS (Sun, 1998).

Néanmoins, elle présente deux inconvénients notables :

- d'une part, le temps de calcul est beaucoup plus important qu'avec une approche United Atoms. En effet, le calcul des interactions non liées est proportionnel au nombre de centres de force au carré. De plus, le nombre d'interactions liées est également beaucoup plus important ;
- d'autre part, les paramètres assignés aux atomes d'hydrogène dépendent de l'atome qui les porte. Les paramètres d'un atome d'hydrogène lié à un carbone sont ainsi différents de ceux d'un atome d'hydrogène lié à un azote ou à un oxygène. Il en découle un plus grand nombre de paramètres à déterminer et une plus grande difficulté à maintenir la transférabilité du champ de force.

### 1.1.2 L'approche United Atoms

Les modèles TraPPE-UA (Martin *et al.*, 1998) ou encore OPLS-UA (Jorgensen *et al.*, 1984) sont parmi les modèles United Atoms les plus utilisés. Dans cette approche, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés explicitement. Un centre de force unique est assigné pour un groupe d'atomes, comme le groupe CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, ... Ce centre de force est localisé sur le noyau de l'atome portant les atomes d'hydrogène. En pratique, la présence des atomes d'hydrogène est considérée implicitement dans le paramètre de diamètre  $\sigma$  du groupe, qui est lié à la taille du centre de force. Par exemple, la valeur de ce paramètre pour le groupe CH<sub>2</sub> est de 3,95 Å dans le modèle United Atoms TraPPE-UA (Martin *et al.*, 1998), nettement plus grande que le diamètre d'un atome de carbone (3,5 Å) dans le modèle All Atoms OPLS-AA (Jorgensen, 1996).

Cette approche présente toutefois certaines limites : à titre d'exemple, on s'attend naturellement à voir la valeur du diamètre des groupes CH<sub>x</sub> augmenter lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène  $x$  augmente. Toutefois, dans le cas du potentiel TraPPE-UA par exemple, c'est la tendance inverse qui est obtenue lors de l'optimisation des diamètres des groupes CH<sub>x</sub>.

### 1.1.3 L'approche Anisotropic United Atoms

Afin de tenir compte plus efficacement de la présence des atomes d'hydrogène dans une approche United Atoms, Toxvaerd (1990, 1997) a proposé de déplacer le centre de force d'une distance  $\delta$  par rapport à l'atome principal. Cette approche est dénommée Anisotropic United Atoms (AUA).

Dans le cas d'un groupement CH<sub>3</sub>, le déplacement s'effectue le long de l'axe C'-C où C' désigne l'atome lié au groupement CH<sub>3</sub>. Dans le cas d'un groupement CH<sub>2</sub>, le déplacement s'effectue le long de la bissectrice extérieure de l'angle C-C-C comme illustré sur la Figure 1-1.

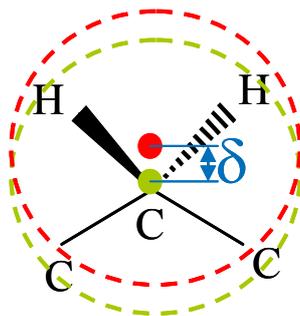


Figure 1-1. Exemple de positionnement du centre de force dans une approche Anisotropic United Atoms.

L'approche AUA représente un bon compromis entre sens physique et simplicité. La représentation implicite des atomes d'hydrogène est en effet mieux prise en compte que dans une approche UA classique, tout en gardant un temps de calcul réduit par rapport à une approche AA. C'est ce modèle moléculaire qui sera utilisé dans ce travail, dans la continuité du développement du potentiel AUA4 initié par Ungerer *et al.* (2000).

## 1.2 Calcul de l'énergie potentielle

### 1.2.1 Conditions aux limites périodiques

Une simulation est réalisée dans un élément de volume appelé boîte de simulation. Cette boîte ne contient qu'un nombre limité de molécules afin de maintenir des temps de calcul raisonnables. Le problème qui se pose alors réside dans le fait qu'un grand nombre de molécules se trouvent au bord de la boîte de simulation. Si l'on ne calcule l'énergie qu'entre les particules strictement comprises dans la boîte, la simulation sera sujette à d'importants effets de bords qui fausseront le résultat. Une solution consisterait naturellement à augmenter la taille du système pour réduire la fraction de molécules en surface. Néanmoins, cette solution est peu envisageable, car coûteuse en temps de calcul.

L'approche usuelle pour résoudre ce problème consiste à appliquer des conditions aux limites périodiques. Pour expliquer cette notion importante dans les calculs de type Monte Carlo, supposons une boîte de simulation cubique de côté  $L$  dans laquelle se trouvent des molécules, et entourons-la de cubes identiques, appelés images, dans les trois directions de l'espace. La boîte initiale est ainsi entourée de 26 boîtes images identiques, et chaque particule image est translaturée de  $\pm L$  dans les trois directions de l'espace (cf Figure 1-2). Au cours de la simulation, lorsqu'une particule est soumise à un mouvement Monte Carlo et qu'elle bouge à l'intérieur de la boîte centrale, alors toutes les molécules images bougent de la même manière. Ainsi, lorsqu'une particule quitte la boîte centrale (par exemple lors d'une translation), une particule image entre simultanément par la face opposée. Le nombre de molécules dans la boîte centrale demeure ainsi inchangé. Les conditions périodiques sont les mêmes pour les boîtes images. Ainsi, c'est un réseau pseudo-infini de boîtes qui est constitué. Pour être exact, le calcul de l'énergie potentielle totale doit s'appliquer sur ce réseau.

Néanmoins, la portée des interactions devient négligeable au-delà d'une certaine distance dans le cas des forces de dispersion, et des corrections longue distance peuvent être appliquées avec une bonne approximation. Il n'en est pas de même pour les interactions électrostatiques qui sont à longue portée. Celles-ci sont détaillées par la suite.

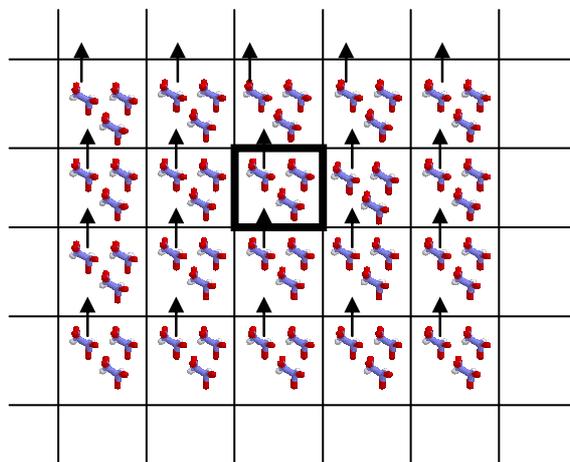


Figure I-2. Conditions aux limites périodiques (en deux dimensions dans cette illustration). La boîte de simulation principale correspond à la boîte surlignée.

## 1.2.2 L'énergie intermoléculaire

L'énergie potentielle intermoléculaire résulte de quatre contributions principales, correspondant aux interactions de répulsion et dispersion, électrostatiques et d'induction :

$$U^{\text{inter}} = U^{\text{rep}} + U^{\text{disp}} + U^{\text{el}} + U^{\text{ind}} \quad (1.2)$$

Le terme de répulsion évite la superposition des centres de force. Son amplitude augmente rapidement lorsque la distance entre les centres de force diminue, ce qui traduit l'impossibilité d'interpénétration de deux nuages électroniques. Le terme dispersif, toujours attractif, représente les interactions entre les moments électriques instantanés des molécules. Son amplitude décroît avec la distance entre les molécules. Le terme électrostatique représente les interactions coulombiennes entre les moments électriques permanents des molécules. Enfin le terme d'induction (ou polarisation), toujours attractif, représente les interactions entre les moments permanents d'une molécule et les moments induits par polarisation d'une autre molécule. Les molécules oxygénées étudiées dans ce travail de thèse sont polaires et polarisables, ce qui implique que les interactions liées au phénomène d'induction existent dans les systèmes étudiés. Toutefois, cette contribution ne sera pas directement prise en compte dans ce travail. Nous verrons par la suite comment il est possible d'intégrer implicitement cette contribution dans les autres composantes de l'énergie intermoléculaire.

### 1.2.2.1 Energie de répulsion-dispersion

L'une des formes les plus usuelles, et utilisée dans ce travail, pour représenter l'énergie de répulsion et dispersion entre deux centres de force  $i$  et  $j$  séparés par une distance  $r_{ij}$  est celle du potentiel de Lennard-Jones 12-6 :

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (1.3)$$

Les parties en  $-1/r^6$  et  $1/r^{12}$  correspondent respectivement à la partie dispersive et répulsive de ce potentiel. Le diamètre  $\sigma$  et le puits de potentiel  $\varepsilon$  sont propres à chaque centre de force. Le calcul des interactions croisées entre deux centres de force différents  $i$  et  $j$  nécessite l'emploi de règles de combinaison. Les règles de Lorentz-Berthelot seront systématiquement employées dans ce travail :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (1.4)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (1.5)$$

Les interactions de répulsion-dispersion deviennent négligeables lorsque la distance entre les centres de force est importante (voir une illustration sur la Figure 1-3). Pour l'exemple présenté sur cette figure, la valeur du potentiel Lennard-Jones pour une distance de  $2\sigma$  ne vaut plus que 5% de la valeur minimale  $\varepsilon$ .

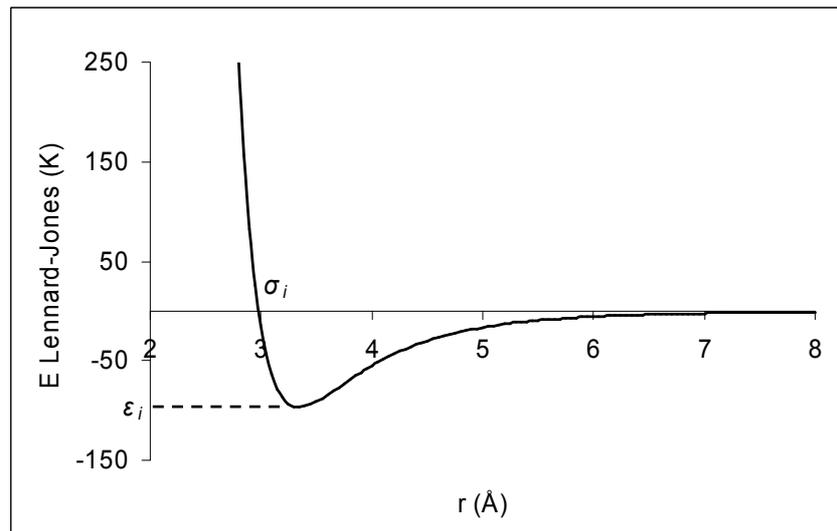


Figure 1-3. Exemple de potentiel Lennard-Jones (ici,  $\sigma_i = 2,981 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon_i = 96,51 \text{ K}$ ). Ce potentiel est celui optimisé pour l'atome d'oxygène du groupe carbonyle des cétones et aldéhydes (voir par la suite).

Pour gagner du temps de calcul, il est d'usage de ne calculer ces interactions que dans une sphère de rayon  $r_c$  autour du centre de force, appelé rayon de coupure (*cut-off*). De

manière générale, ce rayon de coupure sera pris égal à la moitié de la taille de la boîte de simulation. Au-delà de ce rayon, une correction longue distance est appliquée, en faisant l'hypothèse que la densité est homogène au-delà de ce rayon (c'est-à-dire indépendante de la distance  $r$ ). La forme générale de ce terme correctif est la suivante :

$$U^{corr} = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U^{disp-rep}(r) dr \quad (1.6)$$

où  $\rho$  la densité moyenne du milieu.

Appliqué au potentiel Lennard-Jones, cela conduit à l'expression :

$$U^{corr} = \frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left( \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right) \quad (1.7)$$

### 1.2.2.2 Energie électrostatique

#### *Généralités*

Les atomes les plus électronégatifs attirent les électrons au dépend des atomes les moins électronégatifs. Par conséquent, au sein d'une molécule possédant des atomes d'électronégativité différente, il existe une distribution non-uniforme de charges électrostatiques, donnant lieu à l'apparition de moments électriques (moments dipolaire, quadrupolaire, octopolaire, ...). Cette distribution de charge peut être représentée de diverses manières. La plus fréquente, utilisée dans ce travail, consiste à fractionner la distribution de charge en un ensemble de charges ponctuelles, localisées sur les noyaux atomiques, dont le but est de représenter les différents moments électriques de la molécule.

L'interaction électrostatique entre deux molécules (électrostatique intermoléculaire) ou entre deux parties d'une même molécule (électrostatique intramoléculaire) est alors calculée comme la somme des interactions entre paires de charges ponctuelles, à partir de la loi de Coulomb :

$$U^{elec} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.8)$$

où  $q_i$  représente l'intensité de la charge  $i$ ,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $r_{ij}$  la distance entre les deux charges  $i$  et  $j$ .

#### *Méthode de calcul de l'énergie électrostatique : la sommation d'Ewald*

Comme décrit précédemment, l'énergie électrostatique est modélisée par une fonction qui varie en  $1/r$ , et qui converge donc très lentement vers 0 lorsque  $r$  augmente. Cela signifie

qu'il est nécessaire de calculer les interactions coulombiennes pour de grandes distances intermoléculaires afin d'obtenir une valeur correcte de l'énergie électrostatique. L'application des conditions périodiques, comme décrit précédemment, impose de répliquer la boîte de simulation à l'infini dans les trois directions. Une boîte image est alors caractérisée par un vecteur  $n$  qui définit sa position par rapport à la boîte centrale :  $n = (n_x L, n_y L, n_z L)$ ,  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  étant des entiers relatifs. Le calcul de l'énergie électrostatique revient alors à sommer un très grand nombre de termes, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement le temps de calcul :

$$U = \sum_n' \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij} + n|} \quad (1.9)$$

où le "prime" sur la première somme indique que la série n'inclue pas  $i = j$  pour  $n = 0$ .

Une solution pourrait consister à appliquer un rayon de coupure comme dans le cas des interactions de dispersion-répulsion. Toutefois, il est souvent très difficile d'obtenir un terme correctif par le biais d'un champ moyen. Une des méthodes les plus courantes pour calculer ces interactions électrostatiques longue distance est la sommation d'Ewald (1921), qui sera systématiquement employée dans ce travail. L'idée de la sommation d'Ewald consiste à séparer le calcul de l'énergie électrostatique en deux séries qui convergent rapidement. Pour cela, on considère qu'une charge  $q_i$  est entourée d'une distribution de charge de même magnitude, mais de signe opposé (voir Figure 1-4).

La forme retenue pour cette distribution est celle d'une gaussienne :

$$g_i(r) = -q_i \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (1.10)$$

Une seconde distribution de charge est alors ajoutée, cette nouvelle distribution contre-balançant exactement la première distribution de charge (cf. Figure 1-4) : celle ci vaut donc exactement  $-g_i(r)$ . Au final, la densité de charge  $\rho_i(r)$  correspondant à la charge ponctuelle  $q_i$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$\rho_i(r) = [q_i \delta_i(r) + g_i(r)] + [-g_i(r)] \quad (1.11)$$

$$\text{où } \begin{cases} \delta_i(r \neq r_i) = 0 \\ \delta_i(r = r_i) = 1 \end{cases}$$

On pose :

$$\rho_{i,1}(r) = q_i \delta_i(r) + g_i(r) \quad (1.12)$$

$$\rho_{i,2}(r) = -g_i(r) \quad (1.13)$$

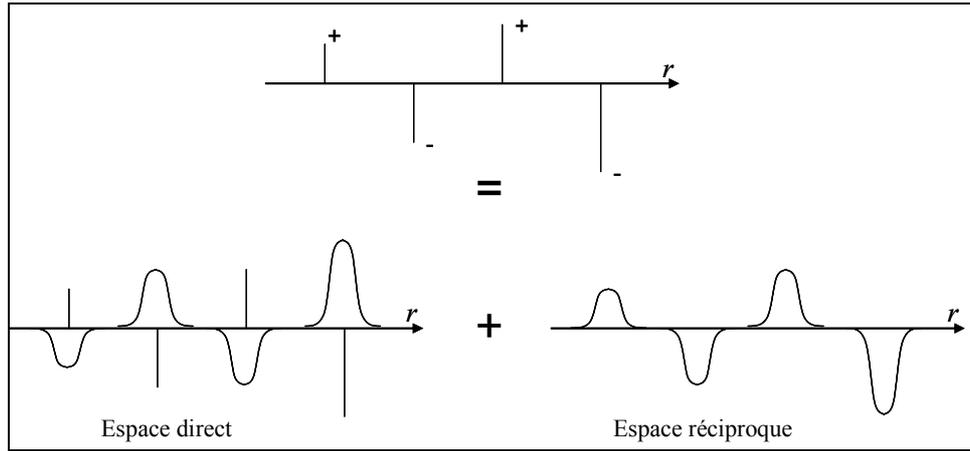


Figure 1-4. Schéma de principe de la sommation d'Ewald.

Désignons par  $\phi_1$  et par  $\phi_2$  les potentiels électrostatiques résultant des distributions  $\rho_{i,1}$  et  $\rho_{i,2}$  pour toutes les charges  $i$  du système.

*Expression du potentiel électrostatique  $\phi_1$*

Le potentiel électrostatique  $\phi_{i,1}(r)$  créé en un point  $r$  par la distribution  $\rho_{i,1}$  s'exprime par :

$$\phi_{i,1}(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r} + \phi_{i,g}(r) \quad (1.14)$$

où  $\phi_{i,g}(r)$  désigne le potentiel électrostatique généré par la distribution de charge  $g_i(r)$ .

D'une manière générale, le potentiel électrostatique généré par une densité de charge  $\rho$  est donné par la loi de Poisson :

$$-\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(r) \quad (1.15)$$

En appliquant la loi (1.15) à l'équation (1.10), il vient :

$$\phi_{i,g}(r) = -\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r} \operatorname{erf}(\alpha r) \quad (1.16)$$

où la fonction  $\operatorname{erf}(x)$  est définie par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (1.17)$$

Au final, en reportant l'équation (1.16) dans l'équation (1.14), le potentiel électrostatique créé par la distribution de charge  $\rho_{i,1}$  s'exprime par :

$$\phi_{i,1}(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - \text{erf}(\alpha r)) \quad (1.18)$$

Si l'on considère à présent l'ensemble des charges  $q_i$  du système et leur distribution gaussienne  $g_i(r)$  associée, ce potentiel électrostatique se généralise en :

$$\phi_1(r) = \sum_n \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 |r - (r_i + n)|} (1 - \text{erf}(\alpha |r - (r_i + n)|)) \quad (1.19)$$

où  $N$  est le nombre total de charges ponctuelles, et  $r_i$  la position de la charge  $i$ . Le "prime" sur la première somme indique que la série exclut le cas  $r = r_i$  pour  $n = 0$ .

Le point essentiel de cette expression est que la fonction  $\text{erf}$  converge très rapidement. La vitesse de convergence dépend plus précisément du paramètre  $\alpha$ , qui définit la largeur de la distribution gaussienne. Plus cette largeur sera petite ( $\alpha$  grand), et plus la convergence sera rapide. Il est en particulier possible de choisir une valeur de  $\alpha$  de sorte que la simulation converge dans la boîte de simulation principale, simplifiant ainsi l'expression (1.19) en :

$$\phi_1(r) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 |r - r_i|} (1 - \text{erf}(\alpha |r - r_i|)) \quad (1.20)$$

Le "prime" sur la somme indique que la série exclut le cas  $r = r_i$ .

### *Expression du potentiel électrostatique $\phi_2$*

En considérant l'ensemble des charges  $q_i$  sur tout le système, l'équation (1.13) donne la densité de charge  $\rho_2(r)$  en un point  $r$  de la boîte de simulation :

$$\rho_2(r) = \sum_n \sum_{i=1}^N q_i \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 |r - (r_i + n)|^2) \quad (1.21)$$

Contrairement à celle résultant de la densité de charges  $\rho_1$ , la contribution à l'énergie électrostatique de la densité de charges  $\rho_2$  ne converge pas rapidement dans l'espace direct. Toutefois, comme les boîtes de simulation sont répliquées à l'infini, on remarquera que les fonctions  $\rho_2$  et  $\phi_2$  sont périodiques dans l'espace direct. On peut donc les décomposer en série

de Fourier dans l'espace réciproque, en choisissant comme vecteur d'onde  $k = n \frac{2\pi}{L}$  :

$$\rho_2(r) = \sum_k \rho_2(k) \exp(ik \cdot r) \quad (1.22)$$

$$\phi_2(r) = \sum_k \phi_2(k) \exp(ik \cdot r) \quad (1.23)$$

La transformée de Fourier de  $\rho_2(r)$  dans l'espace réciproque est la suivante :

$$\rho_2(k) = \frac{1}{L^3} \sum_{i=1}^N q_i \exp(-k^2 / 4\alpha^2) \exp(ik \cdot r) \quad (1.24)$$

Dans l'espace réciproque, l'équation (1.15) devient :

$$-k^2 \phi(k) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(k) \quad (1.25)$$

Aussi, le potentiel électrostatique dans l'espace réciproque s'exprime par :

$$\phi_2(k) = \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \frac{\exp(-k^2 / 4\alpha^2)}{k^2} \sum_{i=1}^N q_i \exp(ik \cdot r) \quad (1.26)$$

Cette équation n'est vraie que pour  $k \neq 0$ . Finalement, l'équation (1.23) nous donne le potentiel électrostatique dans l'espace direct :

$$\phi_2(r) = \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{k \neq 0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{k^2} \exp(-k^2 / 4\alpha^2) \exp(ik \cdot r) \quad (1.27)$$

Cette sommation converge avec  $k$  d'autant plus rapidement que  $\alpha$  est petit.

### *Expression de l'énergie électrostatique*

Connaissant les expressions des potentiels électrostatiques associés aux deux distributions de charge, on peut en déduire l'expression de l'énergie électrostatique totale du système. Celle-ci est donnée par :

$$U^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \phi_1(r_j) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \phi_2(r_j) - U_{self} \quad (1.28)$$

Le premier terme désigne les interactions entre les charges ponctuelles  $j$  et les autres charges (à l'exception d'elle-même) plus leur distribution gaussienne associée (de signe opposé). Le second terme désigne les interactions entre les charges ponctuelles  $j$  et les distributions gaussiennes de charge de même signe. Le troisième terme,  $U_{self}$ , est nécessaire pour corriger le second terme : en effet, dans ce second terme, il est impossible d'éviter de compter une demi-fois les interactions entre la charge  $j$  avec sa propre distribution gaussienne. Le terme  $U_{self}$  est donc utilisé pour annuler ces interactions. Pour cela, on détermine l'énergie électrostatique entre une charge ponctuelle et la distribution gaussienne de même intensité et centrée sur cette charge :

$$U_{self} = \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (-\phi_{i,g}(r) \cdot q_i) \right) \quad (1.29)$$

En considérant l'équation (1.16), nous obtenons finalement :

$$U_{self} = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.30)$$

Au final, l'expression de l'énergie électrostatique est la suivante :

$$\begin{aligned} U^{elec} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} (1 - erf(\alpha r_{ij})) \\ & + \frac{1}{2\epsilon_0 L^3} \sum_{k \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \exp(ik \cdot r_{ij}) \\ & - \frac{\alpha}{4\pi\sqrt{\pi}\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (1.31)$$

### 1.2.3 L'énergie intramoléculaire

L'énergie potentielle intramoléculaire représente l'énergie interne d'une molécule. Elle peut être divisée en cinq termes :

- l'énergie de vibration de liaisons, qui implique deux centres de force reliés par une liaison covalente (1-2 *bonded*) ;
- l'énergie de pliage, qui résulte des variations de l'angle de valence entre deux liaisons. C'est l'énergie potentielle entre deux centres de force séparés par deux liaisons (1-3 *bonded*) ;
- l'énergie de torsion, qui résulte des variations de l'angle dièdre entre deux liaisons séparées par une liaison. C'est l'énergie potentielle entre deux centres de force séparés par trois liaisons (1-4 *bonded*) ;
- l'énergie de dispersion-répulsion entre centres de force. On considère que cette énergie est implicitement prise en compte dans les énergies de vibration, pliage et torsion, si bien qu'elle n'est calculée que pour les centres de force séparés par plus de trois liaisons. Le même potentiel de Lennard-Jones que pour les interactions de dispersion-répulsion intermoléculaires sera utilisé pour modéliser cette énergie ;
- l'énergie électrostatique intramoléculaire. Lorsqu'une molécule présente plusieurs groupements polaires, cette contribution permet de tenir compte de leurs interactions. Il n'existe pas de méthodologie clairement définie pour le calcul de cette énergie. Classiquement, à l'image de l'énergie de dispersion/répulsion, il est d'usage de considérer que seules les charges portées par des atomes séparés par plus de trois liaisons interagissent, suivant la loi de Coulomb. Toutefois, dans ce travail de thèse, une nouvelle approche est proposée, qui sera décrite par la suite (voir chapitre 7).

Finalement, l'expression de l'énergie potentielle intramoléculaire est la suivante :

$$U^{intra} = U^{vib} + U^{pliage} + U^{torsion} + U^{rep/disp\ intra} + U^{el\ intra} \quad (1.32)$$

### 1.2.3.1 Energie de vibration de liaisons

Cette énergie est généralement représentée par un potentiel de la forme :

$$U_{ij}^{vib} = \frac{1}{2} k_{vib} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (1.33)$$

où  $k_{vib}$  est la constante de raideur,  $r_{ij}$  la longueur de la liaison entre les atomes  $i$  et  $j$ , et  $r_{ij}^0$  la longueur à l'équilibre de cette liaison.

Pour des calculs Monte Carlo avec les modèles United Atoms classiques, cette contribution énergétique n'est généralement pas considérée. De la même manière, nous n'en tiendrons pas compte dans ce travail, et ce également dans un souci d'homogénéité avec les précédents développements du potentiel AUA4 pour lesquels nous proposons ici une extension aux molécules oxygénées, et pour lequel cette contribution n'était pas prise en compte.

Différents essais ont néanmoins été effectués afin de quantifier l'influence de l'énergie d'élongation de liaison sur les propriétés d'équilibre de phase. Ceux-ci sont détaillés dans la section relative au développement du potentiel pour les alcools (chapitre 3).

### 1.2.3.2 Energie de pliage

Deux formes sont principalement utilisées pour modéliser cette énergie :

$$U^{pliage} = \frac{1}{2} k_{pliage} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (1.34)$$

$$U^{pliage} = \frac{1}{2} k'_{pliage} (\theta - \theta_0)^2 \quad (1.35)$$

où  $\theta$  est l'angle de valence entre deux liaisons consécutives (voir Figure 1-5),  $\theta_0$  la valeur de l'angle à l'équilibre et  $k_{pliage}$  (ou  $k'_{pliage}$ ) la constante de raideur. Il n'existe pas d'équivalence rigoureuse entre les deux constantes de raideur  $k$  et  $k'$ . Toutefois, pour des valeurs de  $\theta$  suffisamment proche de  $\theta_0$ , un développement limité autour de  $\theta_0$  conduit à l'équivalence suivante :

$$k'_{pliage} = k_{pliage} \sin^2 \theta_0 \quad (1.36)$$

La forme (1.34) sera systématiquement utilisée dans ce travail de thèse.

### 1.2.3.3 Energie de torsion

L'énergie de torsion se rapporte à l'angle dièdre formé par deux liaisons séparées par une troisième liaison (cf Figure 1-5). Deux formes de potentiel sont classiquement employées pour le calcul de cette énergie :

$$U^{torsion} = \sum_{i=0}^k a_i (\cos \chi)^i \quad (1.37)$$

avec généralement,  $k = 3$  ou  $8$ , et :

$$U^{torsion} = c_0 + \sum_{i=1}^{k'} c_i [1 - \cos(i(\varphi + \pi))] \quad (1.38)$$

avec  $\varphi = \chi + \pi$ , et généralement,  $k' = 3$ .

Des relations rigoureuses existent entre les deux jeux de paramètres :

$$\begin{aligned} a_0 &= c_0 + c_1 + 2c_2 + c_3 + c_5 + 2c_6 + c_7 \\ a_1 &= -(c_1 - 3c_3 + 5c_5 - 7c_7) \\ a_2 &= -2c_2 + 8c_4 - 18c_6 + 32c_8 \\ a_3 &= -(4c_3 - 20c_5 + 56c_7) \\ a_4 &= -8c_4 + 48c_6 - 160c_8 \\ a_5 &= -(16c_5 - 112c_7) \\ a_6 &= -32c_6 + 256c_8 \\ a_7 &= -64c_7 \\ a_8 &= -128c_8 \end{aligned} \quad (1.39)$$

Dans ce travail, la forme utilisée sera systématiquement l'équation (1.37).

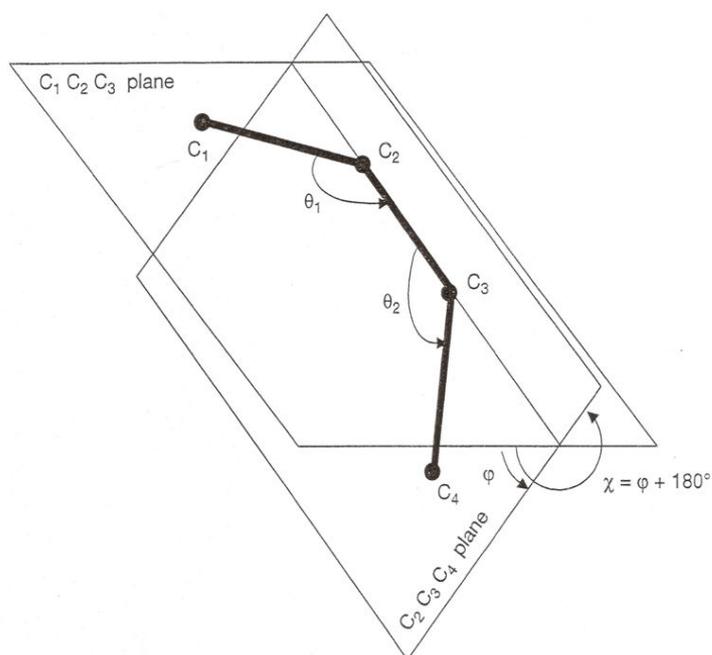


Figure 1-5. Définition de l'angle de pliage  $\theta$  et de l'angle dièdre de torsion  $\chi$ . Par convention, un angle  $\chi = 0^\circ$  (ou  $\varphi = 180^\circ$ ) correspond à une conformation trans, et un angle  $\chi = 180^\circ$  (ou  $\varphi = 0$ ) à une conformation cis. Figure reprise de Ungerer et al. (2005).

## 1.3 Développement de potentiels d'interaction

### 1.3.1 Transférabilité du potentiel

L'un des principaux objectifs de cette thèse est de proposer de nouveaux potentiels d'interaction permettant de simuler avec une précision acceptable un grand nombre de molécules oxygénées, de différentes familles chimiques. Comme décrit précédemment, les fonctions mathématiques modélisant les diverses composantes du potentiel d'interaction font intervenir un certain nombre de paramètres (paramètres de Lennard-Jones  $\varepsilon$  et  $\sigma$  dans l'énergie de dispersion-répulsion, charges  $q$  dans l'énergie électrostatique, paramètres  $k_{\text{pliage}}$  et  $a_i$  dans l'énergie intramoléculaire, etc.)

La transférabilité du potentiel d'interaction développé est une caractéristique fondamentale si l'on souhaite utiliser le modèle en pure prédiction, en particulier lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible. C'est un aspect essentiel des potentiels développés dans le cadre de ce travail de thèse, puisque l'on souhaite pouvoir calculer les propriétés thermodynamiques d'un grand nombre de molécules oxygénées, pures ou en mélange, sans recourir systématiquement à l'expérimental.

La transférabilité signifie qu'un jeu de paramètres unique peut être utilisé pour simuler une série de molécules, généralement d'une même famille. Il s'agit plus précisément de définir un jeu de paramètres unique par fonction chimique (groupement hydroxyle, groupement carbonyle, ...), ce qui permet de réduire considérablement le nombre de paramètres à

déterminer pour l'étude de nouvelles molécules dans lesquelles ces fonctions chimiques apparaissent. En d'autres termes, la transférabilité garantit qu'il n'est pas nécessaire de reparamétrer le potentiel à chaque nouvelle molécule étudiée. La transférabilité doit également permettre, pour une molécule donnée, de calculer des propriétés n'entrant pas en considération dans l'ajustement des paramètres.

### 1.3.2 Définition des paramètres ajustables

Dans ce travail, le terme de *champ de force* dénomme le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle totale du système. Sous ce terme sont en fait regroupés deux éléments : d'une part l'expression des différentes fonctions contribuant au calcul de l'énergie, et d'autre part les valeurs des différentes constantes paramétrant ces fonctions. Deux champs de force peuvent ainsi avoir des mêmes formes fonctionnelles, mais des paramètres très différents. Aussi, un champ de force doit être considéré comme une entité indissociable de fonctions et de paramètres, et il est peu recommandé de fragmenter des champs de force différents et de les recombinaer en un unique champ de force. Néanmoins, certains termes du champ de force peuvent être suffisamment indépendants des autres (en particulier ceux relatifs au calcul de l'énergie de liaisons et d'angles entre deux liaisons) pour être réutilisés d'un champ de force à un autre avec une approximation acceptable (Leach, 1996). Aussi, dans ce travail, les constantes paramétrant les potentiels de pliage et de torsion seront généralement reprises de champs de force existants, comme AMBER ou OPLS. Certaines torsions seront néanmoins reparamétrées comme décrit plus loin.

Les paramètres d'interaction susceptibles d'être ajustés dans ce travail sont donc ceux relatifs aux potentiels d'interaction de dispersion-répulsion et électrostatique. En d'autres termes, pour un centre de force donné  $i$ , il s'agit des paramètres du potentiel Lennard-Jones ( $\epsilon_i$  et  $\sigma_i$ ) et de l'intensité de la charge partielle  $q_i$ . En outre, nous avons choisi d'utiliser un modèle moléculaire de type Anisotropic United Atoms (AUA), qui fait intervenir une distance  $\delta_i$  définissant le décalage entre le centre de force et la position de l'atome principal. Ce paramètre  $\delta_i$  constitue également un paramètre ajustable du potentiel d'interaction.

En pratique, pour chaque nouveau centre de force introduit, les paramètres Lennard-Jones  $\epsilon_i$  et  $\sigma_i$  et le déplacement AUA  $\delta_i$  seront ajustés sur la base de données expérimentales. Les potentiels développés dans ce travail conservent donc une certaine part d'empirisme. Dans ce travail, l'intensité  $q_i$  des charges électrostatiques n'est pas considérée à proprement parler comme un paramètre ajustable, sauf exception. Elle est déterminée sur la base d'un calcul quantique de la molécule comme expliqué par la suite.

### 1.3.3 Ajustement des paramètres Lennard-Jones et du déplacement AUA

La procédure mise en œuvre dans ce travail pour l'ajustement des paramètres du potentiel Lennard-Jones et du déplacement AUA est celle proposée par Bourasseau *et al.* (2003). Elle consiste à minimiser la fonction erreur  $F$  suivante :

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{f_i^{calc}(\mathbf{y}) - f_i^{exp}}{s_i} \right)^2 \quad (1.40)$$

où  $n$  désigne le nombre de données expérimentales utilisées,  $f_i^{exp}$  la valeur de la  $i^{eme}$  donnée expérimentale,  $f_i^{calc}$  la valeur calculée de cette propriété,  $\mathbf{y}$  le vecteur des variables ajustables et  $s_i$  l'incertitude associée au terme  $f_i^{calc}(\mathbf{y}) - f_i^{exp}$ , calculée à partir des incertitudes expérimentale et statistique par :

$$s_i = \sqrt{s_i^{exp^2} + s_i^{calc^2}} \quad (1.41)$$

L'introduction de  $s_i$  permet à la fonction erreur de ne pas être trop influencée par une donnée pour laquelle l'incertitude serait grande.

Les propriétés utilisées pour l'ajustement des paramètres sont les masses volumiques liquides à saturation, les pressions de saturation et les enthalpies de vaporisation.

### 1.3.4 Méthodologie pour la détermination des charges électrostatiques

Au cours du développement des champs de force disponibles dans la littérature, différentes méthodologies, plus ou moins transférables et plus ou moins empiriques, ont été mises en œuvre pour la détermination des charges électrostatiques ponctuelles d'une molécule ou d'un groupe fonctionnel d'une molécule. Nous présentons ici une revue des ces différentes méthodes, avant de détailler plus amplement celle retenue dans ce travail. Il faut noter que ces méthodes font intervenir des calculs quantiques. L'objectif ici n'est pas de rentrer dans le détail de ces méthodes quantiques ; une simple utilisation en sera faite.

#### 1.3.4.1 Revue des différentes approches envisageables

##### 1.3.4.1.1 Détermination des charges à partir d'une molécule isolée dans le vide

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer les charges électrostatiques dans le développement de potentiels d'interaction consiste à les choisir de manière à reproduire le potentiel électrostatique en une série de points entourant la molécule isolée dans le vide, ce potentiel étant déterminé à partir de méthodes quantiques (*e.g.* Delhommelle *et al.*, 2000a ; Alejandre *et al.*, 2000 ; Sum *et al.*, 2003 ; Kranias *et al.*, 2003 ; Khare *et al.*, 2004 ; Boutard *et al.*, 2005 ; Perez-Pellitero *et al.*, 2008). Toutefois, dans certains cas, cette approche peut ne pas s'avérer pleinement satisfaisante. Les charges utilisées doivent alors être légèrement réajustées de manière empirique afin de mieux reproduire des données expérimentales comme les masses volumiques ou pressions de saturation (*e.g.* da Silva *et al.*,

2007 ; Ketko *et al.*, 2007 ; Peguin *et al.*, 2009 ; Merker *et al.*, 2010). Ce réajustement peut être préjudiciable pour la transférabilité du potentiel.

#### **1.3.4.1.2 Détermination empirique des charges à partir d'une molécule non-isolée**

Un inconvénient de l'approche décrite précédemment, qui peut se révéler majeur dans le cas de molécules fortement polaires et polarisables comme celles étudiées dans ce travail, est qu'elle ne tient pas compte de l'environnement de la molécule. La présence d'autres molécules polaires autour de la molécule étudiée génèrent en effet des champs électriques susceptibles de modifier l'orientation et l'intensité des dipôles intrinsèques : on parle alors de dipôles induits. Ce phénomène de polarisation peut être pris en compte en intégrant dans le champ de force une énergie de polarisation. Néanmoins, comme discuté précédemment, cette contribution n'est pas explicitement prise en compte dans ce travail, comme pour de nombreux champs de force empiriques de type United Atoms. Son effet peut toutefois être intégré implicitement dans l'énergie électrostatique. Pour ce faire, une méthode fréquemment utilisée consiste à modifier la valeur des charges électrostatiques de sorte à sur-estimer le moment dipolaire de la molécule isolée. Les charges reproduisent alors un moment dipolaire phase liquide (molécule non-isolée) plutôt qu'un moment dipolaire phase gaz (molécule isolée). L'intensité de la sur-estimation est souvent empirique, et dépend de la molécule (ou famille de molécules) étudiée. Dans ce cas, l'intensité des charges électrostatiques est alors directement ajustée sur les propriétés thermodynamiques ou structurales phase liquide (*e.g.* Jorgensen, 1986 ; Jorgensen, 1986b ; Krisztof *et al.*, 1997). L'introduction de ce nouveau paramètre ajustable peut toutefois nuire à la transférabilité du potentiel.

#### **1.3.4.1.3 Détermination des charges à partir d'une molécule non-isolée par un calcul quantique**

Pour éviter l'introduction de ce nouveau paramètre empirique, Eckl *et al.* (2008) ont introduit une nouvelle approche qui consiste à déterminer par un calcul quantique *ab initio* le moment dipolaire d'une molécule placée non pas dans le vide, mais dans un solvant implicite de constante diélectrique donnée. La constante diélectrique de ce solvant est prise égale à la valeur expérimentale de la constante diélectrique du fluide moléculaire étudié. A noter qu'il s'agit ici de la valeur à température ambiante, la dépendance en température de la constante diélectrique n'étant pas considérée. Cette approche permet d'introduire un effet de polarisation sur la molécule, et de tenir compte ainsi implicitement du moment dipolaire induit dans le moment dipolaire total calculé. A partir de la valeur de ce moment dipolaire et de la géométrie de la molécule avec les paramètres intramoléculaires du champs de forces, un jeu de charges électrostatiques est déterminé de manière à reproduire ce moment dipolaire en phase liquide. Cette méthodologie a été mise en œuvre par ses auteurs (Eckl *et al.*, 2008; Eckl *et al.* 2008b) pour la paramétrisation de potentiels d'interaction de différentes petites molécules plus ou moins polaires (isobutane, cyclohexane, formaldéhyde, diméthyl éther, dioxyde de soufre, diméthyl sulfide, thiophène, acétonitrile, nitrométhane et ammoniac). Actuellement, aucune évaluation de la transférabilité des charges déterminées pour un groupe fonctionnel à des molécules plus longues ou des mélanges n'a été réalisée.

Il faut noter qu'une approche quelque peu semblable a été mise en œuvre par Rai *et al.* (2007) et Maerzke *et al.* (2009). Ces auteurs ont proposé un jeu de charges électrostatiques pour respectivement des hydrofluorocarbonés et des acrylates. A la différence de l'approche de Eckl *et al.*, les charges retenues sont celles reproduisant le potentiel électrostatique entourant la molécule étudiée (déterminé par un calcul *ab initio*) et non celles reproduisant le moment dipolaire. Par ailleurs, le solvant implicite est systématiquement le 1-octanol, et non le solvant correspondant à la molécule étudiée. Si cette approche permet bien d'inclure un effet de polarisation, le choix du 1-octanol n'est pas clairement justifié. Il n'est pas exclu que le choix d'un autre solvant de référence, de constante diélectrique différente, engendre une variation du moment dipolaire différente, générant ainsi d'autres charges électrostatiques.

### 1.3.4.2 Approche retenue dans ce travail

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser la méthodologie introduite par Eckl *et al.* (2008), dans la mesure où elle permet de tenir compte implicitement de la polarisation des molécules sans pour autant introduire de nouveaux paramètres empiriques. Nous proposons d'ajouter une étape préliminaire à cette méthodologie, qui consiste à étudier l'effet de la méthode quantique et de la base retenues sur la prédiction du moment dipolaire. Il faut également signaler que cette approche a été mise en application par ces auteurs pour le développement de potentiels de petites molécules spécifiques, sans se soucier d'éventuels problèmes liés à la transférabilité du potentiel électrostatique. Dans ce travail, l'application de cette approche pour la mise au point de potentiels transférables pour différentes familles de molécules (alcools, cétones, aldéhydes, éthers, esters, ...), dans lesquels les charges électrostatiques sont réutilisées pour toutes les molécules d'une même famille chimique, permettra de tester sa robustesse et d'en dégager les limites.

En pratique, la détermination des charges électrostatiques se décompose en 3 étapes :

a) *Choix d'un degré de théorie pour le calcul ab initio*

Le résultat d'un calcul *ab initio* dépend de la méthode et de la taille de la base employées. Aussi, la première étape consiste à choisir le couple le plus approprié. Ce choix est réalisé sur la base des moments dipolaires dans le vide, dont une valeur expérimentale est souvent disponible dans la littérature pour les molécules usuelles.

b) *Calcul du moment dipolaire en phase liquide*

A partir du couple méthode/base retenu, un calcul *ab initio* est effectué sur une molécule placée dans un milieu de constante diélectrique égale à celle de la molécule. Par cette approche, tout se passe donc comme si la molécule était placée en phase liquide. Le moment dipolaire résultant est calculé à partir des fonctions d'onde.

c) *Détermination des charges électrostatiques*

A partir des paramètres intramoléculaires du champ de force (longueurs de liaisons, angles au repos, ...) qui fournissent les positions  $\mathbf{r}_i$  de chaque atome  $i$ , on cherche le jeu de charges électrostatiques ponctuelles  $q_i$  qui reproduit le moment dipolaire liquide déterminé à l'étape b). Pour cela, on minimise la fonction suivante :

$$F = \left\| \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j \right\| - \mu_{abinitio}^{liquide} \quad (1.42)$$

où  $N$  est le nombre total de charges électrostatiques choisi dans le modèle moléculaire. Dans ce travail, les charges électrostatiques seront systématiquement positionnées sur les atomes. Si le dipôle est représenté par plus de deux charges électrostatiques, il n'y a pas unicité dans la solution. On s'appuiera alors, pour initialiser cette minimisation, sur les charges déterminées par le calcul quantique et reproduisant le champ électrostatique entourant la molécule en phase liquide.

## 1.3.5 Méthodologie pour la détermination des potentiels de torsion

Bien qu'un grand nombre de potentiels de torsion soit disponible dans la littérature, un certain nombre d'entre-eux ont été reparamétrés dans ce travail de thèse. Il s'agit en particulier de torsions impliquées dans les molécules multifonctionnelles (par exemple 1,2-éthanediol, 2-méthoxyéthanol, glycérol, ...) puisqu'une nouvelle méthodologie de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire a été proposée et mise en œuvre dans ce travail (voir section sur les molécules multifonctionnelles dans le chapitre 7). La reparamétrisation s'impose pour rester en cohérence avec cette nouvelle approche.

### 1.3.5.1 Principe

La paramétrisation du potentiel de torsion s'effectue en 3 grandes étapes.

#### a) *Calculs ab initio*

Tout d'abord, une série de calculs *ab initio* de la molécule isolée est réalisée. L'idée est de faire varier l'angle dièdre en question, noté  $\varphi$ , de 0 à 360° (ou de 0 à 180°, suivant la symétrie de la molécule), avec un pas de 10°. Pour chacune des  $N_{conf}$  configurations correspondantes (36 ou 18), un calcul *ab initio* est réalisé pour optimiser la géométrie du reste de la molécule. L'énergie d'une configuration optimisée pour un angle dièdre  $\varphi_i$  est notée  $U_{\varphi_i}^{abinitio}$ .

#### b) *Détermination de l'énergie de torsion*

Ensuite, pour chacune des  $N_{conf}$  configurations, l'énergie de la molécule est calculée en utilisant le champ de force empirique utilisé dans les simulations Monte Carlo (dans ce travail, il s'agit du potentiel AUA4), sans le terme de torsion que l'on cherche à paramétrer. Pour la configuration correspondant à un angle dièdre  $\varphi_i$ , dénommons par  $U_{\varphi_i}^{(AUA4)-(torsion\varphi)}$  cette énergie. Il s'agit concrètement de la somme de toutes les contributions intramoléculaires (pliage, autres torsions, Lennard-Jones intramoléculaire, électrostatique intramoléculaire) à l'exception de celle de la torsion  $\varphi$  que l'on cherche à paramétrer. L'énergie de cette torsion pour un angle dièdre donné  $\varphi_i$  est alors obtenue par différence entre l'énergie totale donnée par le calcul *ab initio*, et l'énergie précédemment calculée :

$$U_{\varphi_i}^{torsion\varphi} = U_{\varphi_i}^{abinitio} - U_{\varphi_i}^{(AUA4)-(torsion\varphi)} \quad (1.43)$$

c) *Détermination des paramètres du potentiel de torsion*

Enfin, les 8 paramètres du potentiel de torsion  $a_1, \dots, a_8$  correspondant à l'équation (1.37) sont déterminés par un ajustement sur les valeurs de l'énergie de torsion obtenues pour les  $N_{conf}$  configurations. Cet ajustement est réalisé par minimisation de la fonction  $F$  suivante :

$$F = \sum_{i=1}^{N_{conf}} \left( U_{\varphi_i}^{torsion\varphi} - U_{\varphi_i}^{torsion\varphi,fit} (a_1, \dots, a_8) \right)^2 \quad (1.44)$$

### 1.3.5.2 Exemple de paramétrisation d'une torsion dans une molécule linéaire

Pour illustrer la mise en œuvre de cette méthodologie, nous prenons tout d'abord l'exemple d'une molécule linéaire : le 1,2-diméthoxyéthane (Figure 1-6).

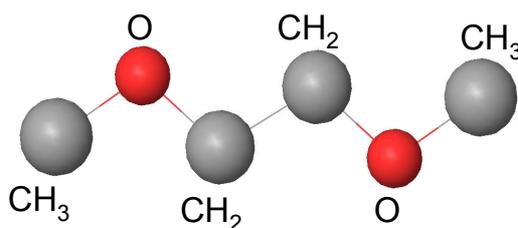


Figure 1-6. Représentation schématique d'une molécule de 1,2-diméthoxyéthane.

La torsion O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O est reparamétrée pour rester cohérent avec la nouvelle méthodologie de calcul des interactions électrostatiques intramoléculaires présentée dans le chapitre 7. Compte-tenu de la symétrie de la molécule, on fixe l'angle dièdre  $\varphi$  (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) de 0 à 180°, avec un pas de 10°, et chacune des 18 configurations résultantes est optimisée avec la méthode MP2 et la base 6-311g\*\* à l'aide du logiciel Jaguar 7.0 (package Schrödinger LLC, 2007). Pour chaque configuration optimisée, les interactions intramoléculaires sont recalculées à partir du potentiel AUA4 des éthers développé dans ce travail de thèse (cf. chapitre 5), sans considérer le potentiel de la torsion O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O que l'on cherche à paramétrer. Le potentiel de torsion théorique (issu du calcul *ab initio*) pour chaque angle dièdre  $\varphi$  est déterminé par l'équation (1.43), puis les 8 paramètres du potentiel de torsion modélisé par l'équation (1.37) sont optimisés par minimisation de l'équation (1.44). Ces paramètres sont donnés dans le Tableau 1-1, et la Figure 1-7 présente le potentiel de torsion issu du calcul *ab initio* et celui modélisé par l'équation (1.37) avec ces paramètres.

Tableau 1-1. Paramètres optimisés pour la torsion O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O du 1,2-diméthoxyéthane.

Torsion	Paramètres optimisés pour l'équation (1.37) (en K)	
O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	a <sub>0</sub> = 573,77	a <sub>1</sub> = 2752,68
	a <sub>2</sub> = 2516,19	a <sub>3</sub> = -2576,67
	a <sub>4</sub> = -3076,90	a <sub>5</sub> = -2211,40
	a <sub>6</sub> = 4068,90	a <sub>7</sub> = 1299,44
	a <sub>8</sub> = -2243,52	

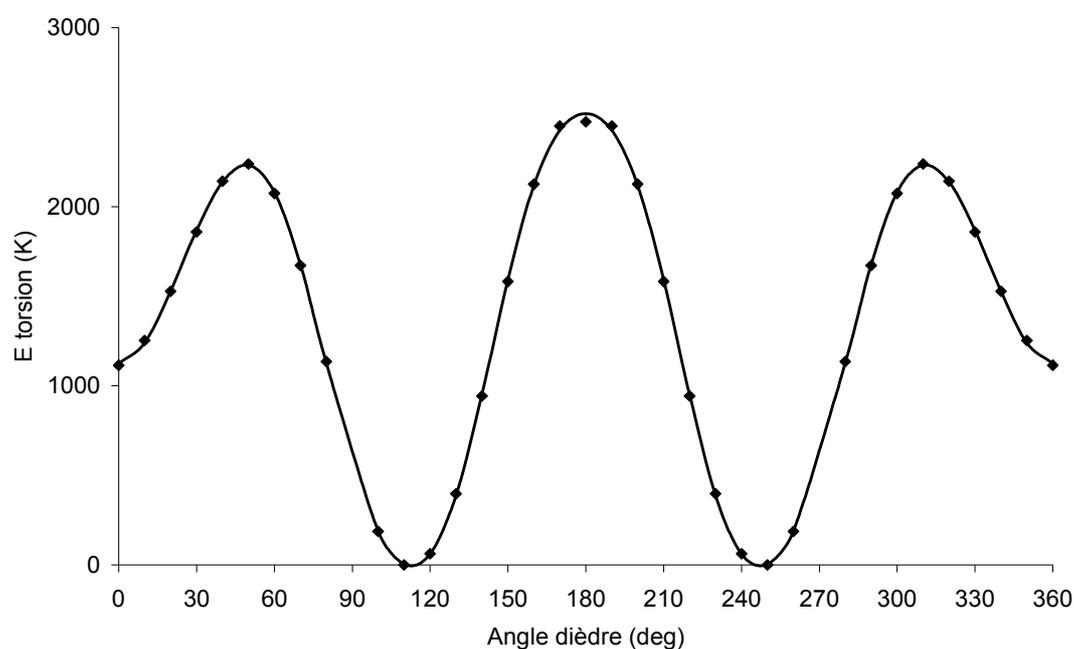


Figure 1-7. Energie de la torsion O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O dans le 1,2-diméthoxyéthane. Les symboles sont les valeurs de l'énergie issues du calcul *ab initio*, et la courbe les valeurs issues de l'équation (1.37). Par convention, un angle dièdre de 0° correspond à une conformation *trans*, et un angle dièdre de 180° à une conformation *cis*.

### 1.3.5.3 Exemple de paramétrisation d'une torsion dans une molécule branchée

Considérons à présent le cas d'une molécule branchée comme la molécule de butanone (cf. Figure 1-8).

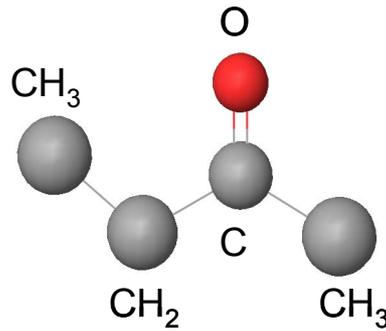


Figure 1-8. Schématisation d'une molécule de butanone.

On cherche ici à paramétrer la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  (notée torsion  $\varphi_1$ ). L'atome de carbone C étant ramifié, la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  (notée torsion  $\varphi_2$ ) est directement liée à la torsion  $\varphi_1$  : un changement d'angle dièdre pour l'un engendre un changement d'angle dièdre pour l'autre. Il est ainsi nécessaire de tenir compte de ces deux torsions dans la procédure d'ajustement. Plus précisément, on va chercher à ajuster le potentiel correspondant à la somme des potentiels de ces deux torsions.

L'angle dièdre  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  varie de  $0$  à  $180^\circ$ , avec un pas de  $10^\circ$ , et chacune des 18 configurations résultantes est optimisée avec la méthode MP2 et la base 6-311g\*\* à l'aide du logiciel Jaguar 7.0. Pour chacune de ces configurations optimisées, l'angle dièdre  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  est également relevé. Pour chaque configuration optimisée, les interactions intramoléculaires sont recalculées à partir du potentiel AUA4 des cétones développé dans ce travail de thèse (cf. chapitre 4), sans considérer les potentiels des torsions  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  que l'on cherche à paramétrer. Le potentiel théorique issu des calculs *ab initio* pour la somme des deux torsions  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  pour un angle dièdre quelconque  $\varphi_{1,i}$  est déterminé par :

$$U_{\varphi_{1,i}, \varphi_{2,i}}^{\text{torsions } \varphi_1 + \varphi_2} = U_{\varphi_{1,i}, \varphi_{2,i}}^{\text{abinitio}} - U_{\varphi_{1,i}, \varphi_{2,i}}^{(\text{AUA4})-(\text{torsion } \varphi_1) - (\text{torsion } \varphi_2)} \quad (1.45)$$

A ce stade, les deux torsions  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  n'étant pas identiques, il est nécessaire d'effectuer une hypothèse sur l'une d'entre-elles. Nous supposons ainsi que la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  ( $\varphi_2$ ) est équivalente à la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ , également ramifiée, rencontrée dans les iso-alcanes. Les paramètres du potentiel de la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  sont donc pris égaux à ceux de la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  (Bourasseau *et al.*, 2002a). Au final, les paramètres du potentiel de la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  ( $\varphi_1$ ) sont optimisés par minimisation de la fonction suivante :

$$F = \sum_{i=1}^{N_{\text{conf}}} \left( U_{\varphi_{1,i}, \varphi_{2,i}}^{\text{torsions } \varphi_1 + \varphi_2} - U_{\varphi_{1,i}}^{\text{torsion } \varphi_1, \text{fit}}(a_1, \dots, a_8) - U_{\varphi_{2,i}}^{\text{torsion } \varphi_2} \right)^2 \quad (1.46)$$

Ces paramètres sont donnés dans le Tableau 1-2, et la Figure 1-9 présente la somme des potentiels des deux torsions issue du calcul *ab initio* et celle modélisée par l'équation (1.37) avec ces paramètres.

Tableau 1-2. Paramètres pour les torsions  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  dans la butanone.

Torsion	Paramètres pour l'équation (1.37) (en K)	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{sp}^2)=\text{O}$	$a_0 = 198,39$ $a_2 = 482,36$ $a_4 = -2010,11$ $a_6 = 2214,12$ $a_8 = -801,10$	$a_1 = 1434,30$ $a_3 = -4254,39$ $a_5 = 5128,05$ $a_7 = -2389,21$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{sp}^2)\text{-CH}_3$ <sup>1</sup>	$a_0 = 373,05$ $a_2 = 268,15$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 919,04$ $a_3 = -1737,21$

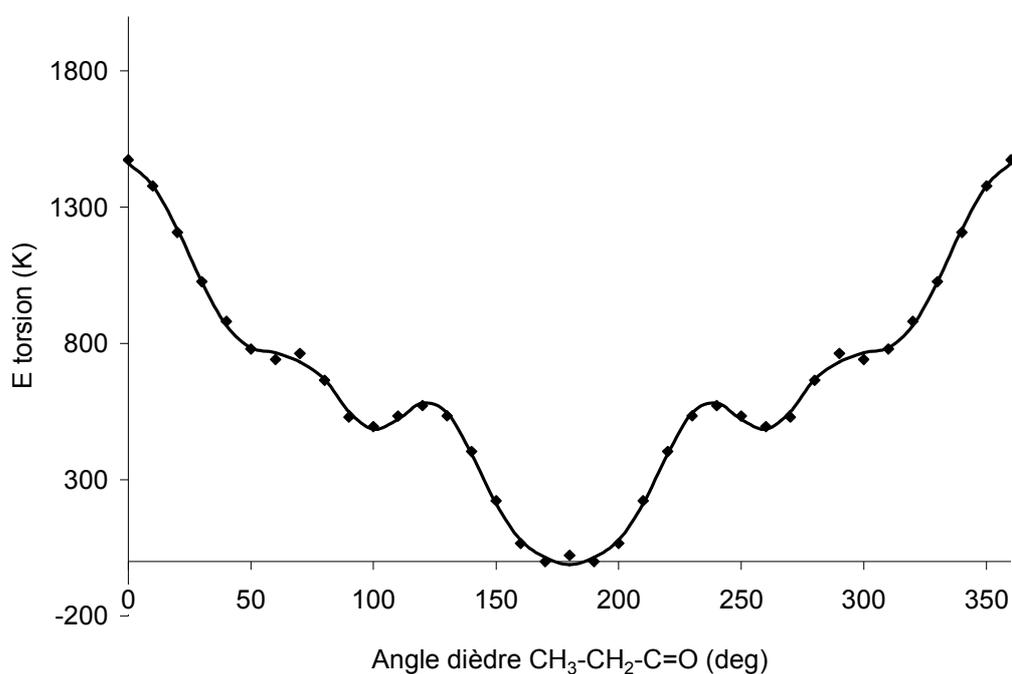


Figure 1-9. Energie de la somme des torsions  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=O}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$  dans la butanone. Les symboles sont les valeurs de l'énergie issues du calcul *ab initio*, et la courbe les valeurs issues de l'équation (1.37). Par convention, un angle dièdre de  $0^\circ$  correspond à une conformation *trans*, et un angle dièdre de  $180^\circ$  à une conformation *cis*.

<sup>1</sup> Torsion supposée équivalente à la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  des iso-alcanes

# 2 THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE : MÉTHODES NUMÉRIQUES

---

## 2.1 Éléments de thermodynamique statistique

### 2.1.1 Principes

La thermodynamique statistique est un domaine de la physique qui étudie les propriétés macroscopiques de systèmes à partir de considérations microscopiques. Son but est de comprendre et prédire les phénomènes et grandeurs macroscopiques d'un système à partir des atomes ou molécules qui le constituent (McQuarrie, 1976). La thermodynamique statistique permet ainsi de faire le lien entre la thermodynamique "classique" (grandeurs macroscopiques) et la physique moléculaire (propriétés microscopiques).

Considérons un système composé de  $N$  atomes, chacun de ces atomes étant défini par un vecteur position  $r$ , décrit par trois coordonnées spatiales, et par un vecteur moment  $p$ , également décrit par trois coordonnées spatiales. Une configuration  $a(r,p)$  de ce système est donc définie dans un espace à  $6N$  dimensions. Cet espace est appelé *espace des phases* et l'on désignera par le terme *ensemble statistique* une collection de configurations  $a(r,p)$  appartenant à cet espace des phases. L'*espace des configurations*, sous-ensemble de l'espace des phases, correspond à l'espace des vecteurs position  $r$ , de dimension  $3N$ . Dans un ensemble statistique, les différentes configurations  $a$  se répartissent suivant une densité de probabilité notée  $\rho_{ens}(a)$ .

Désignons par  $X$  une propriété macroscopique du système (comme l'énergie potentielle, le volume, la pression, etc.). A l'échelle microscopique, cette propriété dépend de la configuration  $a$ . Le système évoluant avec le temps, les configurations  $a(t)$  et par conséquent les propriétés macroscopiques  $X(a(t))$  sont des fonctions temporelles. Lorsque cette propriété  $X$  est mesurée expérimentalement, le résultat obtenu résulte de mouvements chaotiques et de collisions entre un grand nombre de molécules (mouvement brownien). Sur une échelle de temps très courte ( $10^{-8}$  s par exemple), cette propriété est donc fluctuante. Toutefois, en pratique, le temps nécessaire à l'expérimentation est supérieur à cette échelle de temps. La valeur de la propriété macroscopique  $X_{obs}$  que l'on mesure expérimentalement correspond donc à une moyenne temporelle d'un très grand nombre d'états dégénérés que le système peut atteindre (Prausnitz *et al.*, 1999). Aussi, on peut écrire :

$$X_{obs} = \langle X \rangle_{temps} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} X(a(t)) dt \quad (2.1)$$

Pour des particules de masse suffisante et à des températures suffisamment élevées, les équations gouvernant l'évolution du système avec le temps sont les lois de Newton, qui peuvent être résolues numériquement. C'est le principe de la dynamique moléculaire.

Pour des systèmes comportant un grand nombre de particules, l'évolution de la propriété  $X$  en fonction du temps peut être particulièrement complexe, et l'espace des phases très long à visiter dans son intégralité. La résolution des équations du mouvement peut en outre conduire le système dans des minima locaux, pour lesquels des barrières énergétiques importantes sont à franchir pour continuer à faire évoluer le système vers le minimum énergétique global. Pour remédier à ce type de problème, Gibbs a proposé une méthode alternative en remplaçant la moyenne temporelle par une moyenne d'ensemble, et c'est sur ce principe que se base la technique de simulation moléculaire Monte Carlo. La moyenne thermodynamique de la propriété dans un ensemble statistique donné s'écrit alors :

$$\langle X \rangle_{ens} = \sum_a X(a) \rho_{ens}(a) \quad (2.2)$$

Le postulat d'ergodicité sur lequel se fonde la thermodynamique statistique énonce que la moyenne temporelle et la moyenne sur un ensemble sont équivalentes :

$$\langle X \rangle_{temps} = \langle X \rangle_{ens} = X_{obs} \quad (2.3)$$

Aussi, pour une propriété macroscopique donnée, le calcul par dynamique moléculaire ou par méthode Monte Carlo doit conduire à des résultats équivalents, aux incertitudes statistiques près, à la condition que dans les deux cas l'espace des phases ou des configurations ait été correctement échantillonné. En pratique, la dynamique moléculaire est particulièrement adaptée pour le calcul de propriétés dépendant du temps, comme la viscosité ou le coefficient de diffusion. Dans la mesure où le temps n'intervient pas dans la méthode Monte Carlo, ce type de propriété est inaccessible par cette dernière méthode. En revanche, la méthode Monte Carlo est particulièrement adaptée pour calculer les équilibres de phases. Comme nous le verrons plus loin, il est en effet possible de simuler des systèmes multiphasiques sans interface explicite. Cela permet de calculer des équilibres et des propriétés de phase sur des systèmes de taille modérée, réduisant ainsi considérablement le temps de calcul.

## 2.1.2 Ensembles statistiques

Dans cette section, deux ensembles statistiques usuels auxquels il sera fait référence tout au long de ce travail sont présentés : l'ensemble canonique (ou ensemble  $NVT$ ) et l'ensemble isotherme-isobare (ou ensemble  $NPT$ ).

### 2.1.2.1 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique, ou encore ensemble  $NVT$ , est un ensemble statistique dans lequel le nombre total de particules  $N$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont imposés au système. Cet ensemble peut être visualisé comme un conteneur fermé de volume fixe plongé dans un bain thermostaté.

La fonction de partition de l'ensemble canonique s'exprime par :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \sum_a \exp\left(-\beta \cdot H\left(a\left(r^N, p^N\right)\right)\right) \quad (2.4)$$

où  $\beta$  est le facteur de Boltzmann ( $\beta = 1/kT$  où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>)),  $H$  l'hamiltonien du système, qui représente la somme de l'énergie cinétique et potentielle, et  $a(r^N, p^N)$  une configuration de l'espace des phases.

Les positions  $r$  et quantités de mouvement  $p$  pouvant varier de manière continue, les sommes peuvent être remplacées par des intégrales en introduisant le facteur  $h^{3N}$  (où  $h$  est la constante de Planck,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s) qui rend la fonction de partition adimensionnelle :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{r^N} \int_{p^N} \exp\left(-\beta \cdot H\left(r^N, p^N\right)\right) dr^N dp^N \quad (2.5)$$

Il est généralement admis que l'énergie cinétique ne dépend que des quantités de mouvement et l'énergie potentielle que des positions<sup>2</sup>. Aussi, cette fonction peut également s'écrire :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{p^N} \exp\left(-\beta K\left(p^N\right)\right) dp^N \int_{r^N} \exp\left(-\beta U\left(r^N\right)\right) dr^N \quad (2.6)$$

où  $K$  désigne l'énergie cinétique du système, et  $U$  son énergie potentielle. La partie cinétique peut s'écrire :

$$\int_{p^N} \exp\left(-\beta K\left(p^N\right)\right) dp^N = \int_{p^N} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}\right) dp^N = Q_{trans} Q_{rot} = \left[ \prod_{i=1}^N (2\pi m_i kT)^{3/2} \right] Q_{rot} \quad (2.7)$$

où  $Q_{trans}$  représente la fonction de partition translationnelle du système et  $Q_{rot}$  la fonction de partition rotationnelle, qui dépend de la forme de la molécule. En notant  $\Lambda_{trans} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_i kT}}$  la longueur d'onde thermique de de Broglie translationnelle,  $\Lambda_{rot}^N = 1/Q_{rot}$  la longueur d'onde thermique de de Broglie rotationnelle et  $\Lambda^3 = \Lambda_{trans}^3 \Lambda_{rot}$ , on obtient l'expression suivante pour la fonction de partition :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_{r^N} \exp\left(-\beta U\left(r^N\right)\right) dr^N \quad (2.8)$$

Cette fonction peut être également écrite en termes de coordonnées réduites ( $s^N = V^{-N} r^N$ ) :

---

<sup>2</sup> En pratique, ce n'est plus rigoureusement exact pour des molécules flexibles lorsque les longueurs de liaisons sont fixées. Dans ce cas, les quantités de mouvement peuvent dépendre des positions, comme discuté par Ungerer *et al.* (2001), et l'équation (2.6) n'est plus rigoureusement exacte. Néanmoins, l'impact de cette approximation est faible, et elle est négligée pour des molécules à longueur de chaîne modérée, comme c'est le cas pour les molécules flexibles étudiées dans ce travail de thèse.

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int_{s^N} \exp(-\beta U(s^N)) ds^N \quad (2.9)$$

Pour simuler l'ensemble statistique à une température donnée, il est donc suffisant de considérer uniquement l'espace des configurations, c'est-à-dire l'espace des vecteurs position  $r^N$ , plutôt que l'espace des phases complet. Dans l'espace des configurations, la densité de probabilité d'une configuration  $a$  s'écrit :

$$\rho(a) = \frac{\exp(-\beta U(a))}{Z_{NVT}} \quad (2.10)$$

où  $Z_{NVT}$  est appelée intégrale de configuration de l'ensemble canonique. Il s'agit plus précisément de la fonction de partition à laquelle on a retiré la partie cinétique :

$$Z_{NVT} = V^N \int_{s^N} \exp(-\beta U(s^N)) ds^N = N! \Lambda^{3N} Q_{NVT} \quad (2.11)$$

Par définition, le potentiel thermodynamique est la fonction thermodynamique directement proportionnelle au logarithme de la fonction de partition de l'ensemble statistique considéré. Pour l'ensemble canonique, le potentiel thermodynamique est l'énergie libre d'Helmholtz  $A$  :

$$A = -kT \ln Q_{NVT} \quad (2.12)$$

En séparant la partie cinétique et la partie configurationnelle dans la fonction de partition, l'énergie libre d'Helmholtz peut être décomposée en une contribution cinétique et une contribution configurationnelle ( $A^{conf}$ ), qui s'exprime alors par :

$$A^{conf} = -kT \ln Z_{NVT} \quad (2.13)$$

Connaissant la fonction de partition, ou l'énergie libre d'Helmholtz, toutes les grandeurs macroscopiques du système peuvent être calculées, comme en particulier la pression. Ceci constitue le point de départ du développement d'un grand nombre d'équations d'état, où la pression est donnée comme une fonction du volume et de la température. La pression s'exprime en effet en dérivant l'énergie libre d'Helmholtz par rapport au volume :

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.14)$$

A titre d'exemple, considérons un gaz parfait monoatomique, pour lequel l'énergie d'interaction intermoléculaire est nulle. Il découle alors de l'équation (2.11) que  $Z_{NVT} = V^N = N! \Lambda^{3N} Q_{NVT}$ , si bien que :

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{kTN}{V} \quad (2.15)$$

En multipliant par le nombre d'Avogadro  $N_A$ , on retrouve l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT \quad (2.16)$$

où  $n$  est le nombre de moles et  $R$  la constante des gaz parfaits.

### 2.1.2.2 L'ensemble isotherme-isobare

L'ensemble isotherme-isobare, ou ensemble  $NPT$ , est un ensemble statistique dans lequel le nombre total de particules  $N$ , la pression  $P$  et la température  $T$  sont imposés au système. C'est un ensemble fréquemment utilisé en simulation moléculaire, puisqu'un grand nombre d'expérimentations sont effectuées à température et pression imposées.

La fonction de partition  $Q_{NPT}$  de cet ensemble s'écrit :

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \sum_a \sum_V \exp(-\beta \cdot H(a(r^N, p^N)) - \beta PV) = Q_{NVT} \cdot \sum_V \exp(-\beta PV) \quad (2.17)$$

A nouveau, les positions, quantités de mouvement et volumes variant de manière continue, les sommes peuvent être remplacées par des intégrales avec l'approximation classique :

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N+3}} \int_V \exp(-\beta PV) dV \int_{r^N} \exp(-\beta U(r^N)) dr^N \quad (2.18)$$

En coordonnées réduites pour les positions, cette fonction s'exprime par :

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N+3}} \int_V \exp(-\beta PV) dV \int_{s^N} \exp(-\beta U(s^N)) ds^N \quad (2.19)$$

Dans l'espace des configurations, la densité de probabilité d'une configuration  $a$  s'écrit :

$$\rho(a) = \frac{V^N \exp(-\beta U(a)) \exp(-\beta PV)}{Z_{NPT}} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N+3}} \frac{\exp(-\beta U(a)) \exp(-\beta PV)}{Q_{NPT}} \quad (2.20)$$

où  $Z_{NPT}$  est l'intégrale de configuration de l'ensemble isotherme-isobare. Tout comme pour l'ensemble canonique, il s'agit de la fonction de partition à laquelle on a retiré la partie cinétique :

$$Z_{NVT} = \int_{s^N} \exp(-\beta U(s^N)) ds^N \int_V \exp(-\beta PV) dV = N! \Lambda^{3N+3} Q_{NPT} \quad (2.21)$$

Le potentiel chimique dans l'ensemble isotherme-isobare est l'énergie libre de Gibbs  $G$ , qui s'exprime par définition :

$$G = -kT \ln Q_{NPT} \quad (2.22)$$

Tout comme l'énergie libre d'Helmholtz, il est possible de dissocier une partie cinétique et une partie configurationnelle, définie alors par :

$$G^{conf} = -kT \ln Z_{NPT} \quad (2.23)$$

## 2.2 Principe de la méthode de Monte Carlo

### 2.2.1 L'algorithme de Metropolis

En simulation moléculaire, la méthode de Monte Carlo est une technique visant à générer dans un ensemble statistique donné une collection de configurations représentative du système à l'équilibre. Dans cette collection, chaque configuration doit apparaître suivant la densité de probabilité  $\rho_{ens}(a)$  de l'ensemble statistique considéré. Cette collection est alors utilisée pour calculer les propriétés moyennes d'ensemble. Dans ce cas, l'équation (2.2) peut se réécrire :

$$\langle X \rangle_{ens} = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{i=1}^{\tau_{total}} X(a_i) \quad (2.24)$$

où  $\tau_{total}$  est le nombre de configurations dans la collection, et  $a_i$  une configuration  $i$  quelconque de cette collection.

Comme décrit précédemment, les densités de probabilité des configurations dépendent de la fonction de partition de l'ensemble statistique considéré. A l'exception de cas très simples comme le gaz parfait, cette fonction n'est toutefois pas calculable analytiquement. La méthode de Monte Carlo emploie une voie numérique pour calculer la valeur moyenne de la propriété sans avoir à estimer cette fonction de partition.

A la différence de la dynamique moléculaire, qui est une technique déterministe basée sur la résolution des équations du mouvement, la méthode de Monte Carlo est une technique stochastique utilisant des nombres aléatoires, et qui se base sur la construction d'une chaîne de Markov : le système est transformé d'une configuration à une autre configuration suivant une matrice de transition donnée  $\pi$ , qui est choisie de manière à obtenir la densité de probabilité  $\rho_{ens}$  de l'ensemble statistique considéré. Chaque nouvelle configuration dépend uniquement de la configuration précédente, et non des configurations antérieures.

La condition pour qu'une chaîne de Markov converge vers cette densité de probabilité réside dans la condition de stationnarité :

$$\pi\rho = \rho \quad (2.25)$$

Une condition suffisante pour que l'équation (2.25) soit vérifiée est de respecter le critère de micro-réversibilité (ou bilan détaillé) entre une configuration  $a$  et une nouvelle configuration  $b$  :

$$\rho_a \pi_{ab} = \rho_b \pi_{ba} \quad (2.26)$$

Ce critère énonce que la probabilité de passer de la configuration  $a$  à la configuration  $b$  est égale à la probabilité de passer de la configuration  $b$  à la configuration  $a$ . En pratique, les densités de probabilité étant connues, il est suffisant de déterminer les matrices  $\pi_{ab}$  et  $\pi_{ba}$  de telle manière à vérifier l'équation (2.26). Pour cela, l'algorithme de Metropolis (Metropolis *et al.*, 1953) est communément utilisé.

L'algorithme de Metropolis se décompose en deux étapes : une première étape où une nouvelle configuration  $b$  est générée à partir de la précédente configuration  $a$ , et une deuxième étape qui statue si cette nouvelle configuration est acceptée dans la chaîne de Markov. La matrice de transition s'écrit alors :

$$\pi_{ab} = P^{gen}(a \rightarrow b) \cdot P^{acc}(a \rightarrow b) \quad (2.27)$$

où  $P^{gen}(a \rightarrow b)$  et  $P^{acc}(a \rightarrow b)$  sont respectivement les probabilités de générer la configuration  $b$  à partir de  $a$ , et d'accepter la nouvelle configuration  $b$ .

Le critère de micro-réversibilité s'écrit alors :

$$\rho_a \cdot P^{gen}(a \rightarrow b) \cdot P^{acc}(a \rightarrow b) = \rho_b \cdot P^{gen}(b \rightarrow a) \cdot P^{acc}(b \rightarrow a) \quad (2.28)$$

Le choix de Metropolis pour le calcul de la probabilité d'accepter la nouvelle configuration est le suivant :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{\rho_b P^{gen}(b \rightarrow a)}{\rho_a P^{gen}(a \rightarrow b)}\right) \quad (2.29)$$

Dans les simulations Monte Carlo classiques, la génération d'une configuration  $b$  à partir d'une configuration  $a$  se fait de manière totalement aléatoire. Aussi, la probabilité de générer cette nouvelle configuration est égale à la probabilité de générer le pas inverse, c'est-à-dire la configuration  $a$  à partir de  $b$  :

$$P^{gen}(a \rightarrow b) = P^{gen}(b \rightarrow a) \quad (2.30)$$

Dans ce cas là, le critère de Metropolis se résume à :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{\rho_b}{\rho_a}\right) \quad (2.31)$$

Afin d'améliorer l'échantillonnage de l'espace des configurations, il est néanmoins courant d'avoir recours à des biais statistiques, qui permettent d'explorer préférentiellement une région de l'espace des configurations plutôt que d'autres. Dans ce cas là, la relation (2.30) n'est plus vérifiée, et l'expression générale (2.29) du critère de Metropolis doit être utilisée. Nous verrons par la suite comment exprimer de manière plus pratique ce critère suivant les biais statistiques utilisés.

Suivant l'algorithme de Metropolis, deux cas se présentent alors :

- ➔ Si  $\frac{\rho_b}{\rho_a} > 1$ , c'est-à-dire si la probabilité d'occurrence de la configuration  $b$  est plus grande que celle de la configuration  $a$ , alors  $P^{acc}(a \rightarrow b) = 1$ , et la nouvelle configuration est ajoutée dans la chaîne de Markov.
- ➔ Si au contraire  $\frac{\rho_b}{\rho_a} < 1$ , alors un nombre aléatoire  $R$  est choisi parmi une distribution homogène de valeurs dans l'intervalle  $[0,1]$ . La nouvelle configuration n'est acceptée dans la chaîne que si  $\frac{\rho_b}{\rho_a} > R$ . Dans le cas contraire, l'ancienne configuration est dupliquée.

## 2.2.2 Mouvements Monte Carlo usuels

La génération d'une configuration  $b$  à partir d'une configuration existante  $a$  s'effectue par un mouvement Monte Carlo. Dans cette partie sont détaillés les mouvements Monte Carlo utilisés dans ce travail de thèse, et n'impliquant qu'une seule boîte de simulation. Ces mouvements peuvent en effet s'appliquer aux ensembles statistiques usuels précédemment décrits. Des mouvements spécifiques aux calculs d'équilibres de phases et pouvant impliquer plusieurs boîtes de simulation seront décrits plus loin dans la section relative aux méthodes de calcul d'équilibres de phases.

### 2.2.2.1 Mouvement de translation

Ce mouvement consiste à effectuer une simple translation d'une molécule suivant une direction aléatoire, sans modification de la conformation de la molécule. Le déplacement maximal des translations est ajusté au cours de la simulation de sorte que la probabilité d'acceptation de ce mouvement soit de l'ordre de 40 %. D'une manière générale, ce mouvement ne permet pas des modifications importantes du système car les déplacements sont de quelques dixièmes d'angström uniquement. Il reste cependant indispensable pour tous les ensembles statistiques.

### 2.2.2.2 Mouvement de rotation

Le mouvement de rotation permet de faire tourner la molécule autour d'un axe passant par le centre de masse et de direction choisie aléatoirement. La molécule conserve sa conformation au cours du mouvement. L'angle maximal de rotation est ajusté au cours de la simulation de sorte que la probabilité d'acceptation de ce mouvement soit de l'ordre de 40 %. Ce mouvement est particulièrement important dans les milieux associatifs pour que les molécules s'orientent de manière à permettre une association par liaison hydrogène.

### 2.2.2.3 Changement de volume

Le mouvement de changement de volume permet de modifier la taille de la boîte de simulation. Une homothétie est réalisée sur l'ensemble du système en conservant la structure interne des molécules. L'amplitude de l'homothétie est ajustée au cours de la simulation de sorte que la probabilité d'acceptation de ce mouvement soit de l'ordre de 40 %. Ce mouvement, coûteux en temps de calcul, est indispensable pour atteindre l'équilibre des systèmes simulés.

### 2.2.2.4 Mouvement de flip

Le mouvement de flip n'implique qu'une partie d'une molécule flexible. Il consiste à choisir aléatoirement un atome dans la molécule, et à effectuer une rotation autour de l'axe formé par ses deux voisins directs. Ce mouvement est particulièrement intéressant pour les molécules cycliques flexibles, comme le cyclohexane ou le THF, pour relaxer le cycle. Il est également avantageux pour relaxer efficacement une partie d'une longue molécule, comme un polymère. Dans la mesure où c'est un mouvement qui n'implique qu'un nombre très limité d'atomes dans la molécule, il ne peut être utilisé seul pour échantillonner raisonnablement toutes les conformations possibles de la molécule. Il peut venir en accompagnement du mouvement de recroissance décrit ci-après.

### 2.2.2.5 Recroissance – biais configurationnel

Le mouvement de recroissance a pour but de recroître la totalité ou une partie d'une molécule afin d'en modifier sa conformation interne. Ce mouvement ne s'applique donc naturellement qu'aux molécules flexibles ou semi-flexibles. La flexibilité des molécules joue un rôle prépondérant dans les phases denses, et particulièrement dans les milieux associatifs, en permettant un enchevêtrement important des molécules et une orientation correcte des molécules pour la formation de réseaux de liaisons hydrogènes. Il est donc nécessaire de réaliser un grand nombre de mouvements de recroissance pour relaxer le système. Toutefois, en phase dense, c'est un mouvement qui a une probabilité d'acceptation très faible ; il est donc nécessaire de recourir à un biais statistique, appelé biais configurationnel (Frenkel *et al.*, 1996), pour favoriser l'acceptation de ce mouvement. Dans le cas d'un mouvement biaisé, la probabilité de générer un pas n'est plus identique à la probabilité de générer le pas inverse. L'équation (2.30) ne s'applique plus, et il convient d'utiliser la forme plus générale du critère de Metropolis donnée par l'équation (2.29). Il est donc nécessaire de calculer explicitement les probabilités de générer la nouvelle configuration à partir de l'ancienne  $P^{gen}(a \rightarrow b)$  et l'ancienne configuration à partir de la nouvelle  $P^{gen}(b \rightarrow a)$ .

La méthode de recroissance avec biais configurationnel vise à reconstruire la totalité ou une partie de la molécule en insérant les centres de force un par un. Pour l'insertion de chaque centre de force, deux étapes sont observées :

a) 1<sup>ère</sup> étape : génération de  $k$  positions par centre de force

Pour l'insertion du centre de force  $i$ , la première étape consiste à générer un ensemble de  $k$  positions possibles. Ces positions ne sont pas générées aléatoirement, mais avec une probabilité qui dépend de la conformation adoptée par la partie de molécule déjà construite, c'est-à-dire qui dépend de l'énergie interne de la molécule, que l'on restreint dans cette étape à la somme des énergies de pliage et de torsion, notée  $U^{pt}$  (comme mentionné précédemment, l'énergie de vibration de liaison n'est pas considérée dans ce travail). Pour un vecteur position  $r_j$  correspondant à une position testée  $j$ , cette probabilité, notée  $P_i^{pt}$ , s'exprime par :

$$P_i^{pt}(r_j) = \frac{1}{C} \exp(-\beta \cdot U_i^{pt}(r_j)) \quad (2.32)$$

$C$  est une constante de normalisation, qui s'exprime par :

$$C = \int_{\Omega} \exp(-\beta \cdot U_i^{pt}(\Omega)) d\Omega \quad (2.33)$$

où  $\Omega$  représente le nombre de positions théoriquement accessibles au centre de force  $i$ , en théorie une infinité. En rappelant que les longueurs de liaisons sont fixes,  $d\Omega$  s'exprime par (Frenkel *et al.*, 1996) :

$$d\Omega = d(\cos \theta) d\varphi \quad (2.34)$$

Si bien que :

$$C = \int_0^{\pi} \exp(-\beta \cdot U_i^{pliage}(\theta)) d(\cos \theta) \cdot \int_0^{2\pi} \exp(-\beta \cdot U_i^{tors}(\varphi)) d\varphi \quad (2.35)$$

En pratique, il n'est pas nécessaire de calculer explicitement cette grandeur puisqu'elle disparaît par simplification lors du calcul de la probabilité d'acceptation, comme indiqué par la suite. Afin de pouvoir accepter chaque position  $k$  avec la probabilité (2.32), il est nécessaire que  $U^{pt}$  soit toujours positif.

### **b) 2<sup>ème</sup> étape : choix d'une position parmi les $k$ générées**

Ensuite, une position  $r_n$  est choisie parmi les  $k$  positions générées, cette position étant favorable d'un point de vue des interactions de dispersion-répulsion inter et intramoléculaires entre l'atome  $i$  et le reste du système, dans une approche moléculaire United Atoms (UA). En effet, une approche Anisotropic United Atoms (AUA) n'est pas possible dans ce biais, puisqu'une telle approche nécessite la connaissance des coordonnées de tous les atomes voisins pour déplacer le centre de force. Il faut également noter que dans l'algorithme utilisé, l'énergie électrostatique n'intervient pas dans le biais configurationnel. Cette position est choisie suivant la probabilité  $P_i^{ext}$  :

$$P_i^{ext}(r_n) = \frac{\exp(-\beta \cdot \overline{U_i^{LJ}}(r_n))}{w_i(r_n)} \quad (2.36)$$

où  $\overline{U}_i^{LJ}(r_n)$  est l'énergie de Lennard-Jones intermoléculaire et intramoléculaire associée à l'ajout du centre de force  $i$  avec une approche UA, et :

$$w_i(r_n) = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \exp\left(-\beta \cdot \overline{U}_i^{LJ}(r_j)\right) \quad (2.37)$$

Il faut noter que dans l'algorithme utilisé,  $k$  peut dépendre de  $i$  : plus on avance dans la construction de la molécule (c'est-à-dire plus  $i$  augmente), plus il peut être intéressant d'accroître  $k$  pour tester un plus grand nombre de positions afin d'augmenter les chances d'accepter le mouvement.

En répétant ces deux étapes  $a$ ) et  $b$ ) pour les  $l+1$  centres de force à recroître dans la molécule comportant  $N$  centres de force au total, la probabilité de générer la nouvelle configuration  $b$  s'écrit donc, au final :

$$P^{gen}(a \rightarrow b) = \prod_{i=N-l}^N \left[ \frac{1}{C} \exp\left(-\beta \cdot U_i^{pt}(b)\right) \cdot \frac{\exp\left(-\beta \cdot \overline{U}_i^{LJ}(b)\right)}{w_i(b)} \right] \quad (2.38)$$

soit encore :

$$P^{gen}(a \rightarrow b) = \frac{1}{C^{l+1}} \exp\left(-\beta \cdot U^{pt}(b)\right) \frac{\exp\left(-\beta \cdot \overline{U}^{LJ}(b)\right)}{W(b)} \quad (2.39)$$

où  $U^{pt}(b) = \sum_{i=N-l}^N U_i^{pt}(b)$  désigne l'énergie intramoléculaire de la partie de la molécule reconstruite dans sa nouvelle configuration  $b$ ,  $\overline{U}^{LJ}(b) = \sum_{i=N-l}^N \overline{U}_i^{LJ}(b)$  est l'énergie de Lennard-Jones intermoléculaire et intramoléculaire de la partie de la molécule reconstruite dans sa nouvelle configuration  $b$ , et  $W(b)$  le facteur de Rosenbluth défini par :

$$W(b) = \prod_{i=N-l}^N w_i(b) \quad (2.40)$$

Les expressions de ces probabilités s'expriment de la même manière pour ce qui est du mouvement inverse (passage de la configuration  $b$  à la configuration  $a$ ).

Au final, on a donc :

$$\frac{P^{gen}(b \rightarrow a)}{P^{gen}(a \rightarrow b)} = \frac{W(b)}{W(a)} \exp\left(+\beta \left(\Delta U^{pt} + \Delta \overline{U}^{LJ}\right)\right) \quad (2.41)$$

où  $\Delta U^{pt}$  désigne la différence d'énergie de pliage et torsion et  $\overline{\Delta U^{LJ}}$  la différence d'énergie Lennard-Jones intra et intermoléculaire entre la nouvelle configuration  $b$  et l'ancienne  $a$ . Si l'on utilise une approche AUA, il est également nécessaire de corriger l'approximation UA faite dans le biais. On introduit alors la quantité :

$$\delta U = U - \overline{U} \quad (2.42)$$

où  $U$  désigne l'énergie potentielle calculée dans l'approche AUA, et  $\overline{U}$  l'énergie potentielle calculée dans l'approche UA.

Aussi, suivant l'équation (2.29), la probabilité d'accepter ce mouvement biaisé est la suivante :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{\rho_b}{\rho_a} \cdot \frac{W(b)}{W(a)} \exp \left( +\beta \left( \Delta U^{pt} + \Delta U^{LJ} - \Delta(\delta U^{LJ}) \right) \right) \right) \quad (2.43)$$

### 2.2.2.6 Biais de réservoir pour les molécules branchées

Le mouvement de recroissance avec biais configurationnel peut s'appliquer aux fragments ramifiés de molécules. Toutefois, Macedonia *et al.* (1999) ont montré que cette méthode donnait lieu à une mauvaise distribution des angles de pliage. Pour obtenir une distribution des angles de la ramification conforme à la distribution expérimentale, il faut que ce fragment soit construit en une seule étape. Macedonia *et al.* ont ainsi proposé une méthode consistant à utiliser des fragments prédéfinis en guise de point de ramification. L'idée est de construire un réservoir de fragments par une simulation Monte Carlo préliminaire, en utilisant l'algorithme de Metropolis non-biaisé, sur un unique point de ramification (c'est-à-dire l'atome central, et les trois ou quatre atomes constituant les départs des ramifications), à la température choisie pour la simulation principale. Lors de cette simulation préliminaire, les angles de pliage sont correctement obtenus après une phase transitoire, et on stocke à intervalles réguliers les fragments obtenus dans le réservoir. Dans ce réservoir, la probabilité de trouver une conformation de fragment donnée est ainsi proportionnelle à son facteur de Boltzmann, calculé à partir des énergies de pliage. Lors d'un mouvement de recroissance d'une molécule ramifiée dans la simulation principale, l'un de ces fragments stockés sera inséré au moment de construire le point de ramification.

## 2.2.3 Simulation des ensembles statistiques usuels par la méthode de Monte Carlo

### 2.2.3.1 Simulation de l'ensemble canonique

Cet ensemble où le nombre total de particules, le volume et la température sont imposés peut être échantillonné avec tous les mouvements Monte Carlo précédemment décrits, à l'exception naturellement du mouvement de changement de volume. L'équation (2.31) donne l'expression générale de la probabilité d'accepter un mouvement (non biaisé) en fonction des densités de probabilité des ancienne et nouvelle configurations. En reportant l'expression de

la densité de probabilité dans l'ensemble canonique (équation (2.10)) dans cette équation, cette probabilité d'acceptation s'écrit :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{\exp(-\beta U(b))}{\exp(-\beta U(a))} \right) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U)) \quad (2.44)$$

où  $\Delta U = U(b) - U(a)$

Dans le cas d'un mouvement biaisé comme la recroissance avec biais configurationnel, l'équation (2.43) s'applique. Dans le cas de cet ensemble, le rapport des densités de probabilité entre nouvelle et ancienne configurations s'exprime par :

$$\frac{\rho(b)}{\rho(a)} = \frac{\exp(-\beta U^{tot}(b))}{\exp(-\beta U^{tot}(a))} = \exp(-\beta \Delta U^{tot}) \quad (2.45)$$

En reportant dans l'équation (2.43), il vient donc :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{W(b)}{W(a)} \exp \left( -\beta \left( \Delta U^{tot} - \Delta U^{pt} - \Delta U^{LJ} + \Delta(\delta U^{LJ}) \right) \right) \right) \quad (2.46)$$

Comme décrit dans le chapitre précédent, l'énergie potentielle totale peut s'écrire comme la somme des énergies de pliage et de torsion des molécules ( $U^{pt}$ ), de l'énergie de dispersion-répulsion intra et intermoléculaire ( $U^{LJ}$ ) et de l'énergie électrostatique intra et intermoléculaire ( $U^{elec}$ ). Il vient donc au final :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{W(b)}{W(a)} \exp \left( -\beta \Delta U^{elec} - \beta \Delta(\delta U^{LJ}) \right) \right) \quad (2.47)$$

Le terme relatif à l'énergie électrostatique dans l'exponentielle de cette expression provient du fait que la contribution électrostatique n'est pas prise en compte dans le biais de recroissance.

### 2.2.3.2 Simulation de l'ensemble isotherme-isobare

L'ensemble isotherme-isobare, dans lequel le nombre total de particules, la température et la pression sont fixés peut être échantillonné de la même manière que l'ensemble canonique, en ajoutant toutefois le mouvement de changement de volume. Compte-tenu de l'expression de la densité de probabilité d'une configuration dans cet ensemble (équation (2.20)), la probabilité d'accepter un mouvement non biaisé s'écrit :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{\exp(-\beta U(b) - \beta PV(b))}{\exp(-\beta U(a) - \beta PV(a))} \right) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U - \beta P \Delta V)) \quad (2.48)$$

Dans le cas du mouvement biaisé de recroissance configurationnelle, le changement de volume est nul, et l'expression de la probabilité d'accepter le mouvement dans cet ensemble est donc identique à celle de l'ensemble canonique (équation (2.47)).

### 2.2.3.3 Déroulement d'une simulation

En pratique, le calcul de la moyenne d'une propriété ne doit pas s'effectuer sur l'ensemble des éléments de la chaîne de Markov, mais uniquement lorsque le système a atteint un état d'équilibre. Dans le cas contraire, la valeur de la propriété s'en trouverait faussée. Aussi, une simulation Monte Carlo s'effectue en deux étapes : une étape dite d'équilibrage, au cours de laquelle le système converge vers l'équilibre, et une étape dite de production, au cours de laquelle la simulation génère des configurations relatives au système à l'équilibre, et au cours de laquelle le calcul de la valeur moyenne de la propriété doit être effectué. La durée de la période d'équilibrage dépend naturellement de la complexité du système. Un mélange de sphères Lennard-Jones convergera bien plus rapidement qu'un mélange de molécules flexibles polaires. La Figure 2-1 présente un exemple d'étape d'équilibrage et d'étape de production.

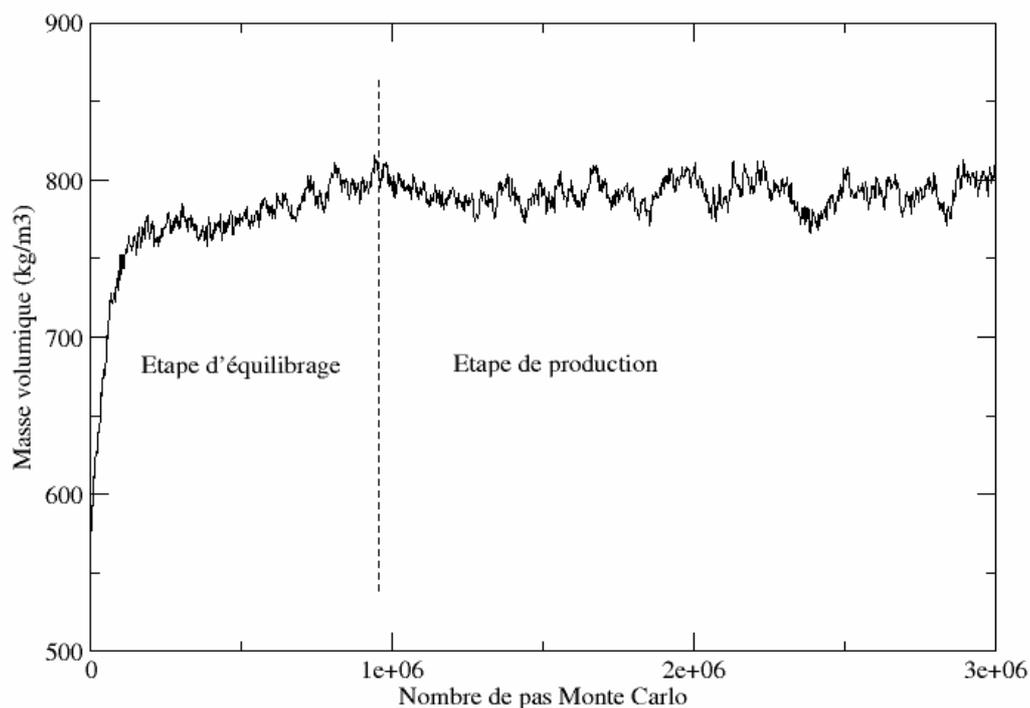


Figure 2-1. Exemple de simulation incluant une étape d'équilibrage et une étape de production (éthanol liquide à 300 K).

La configuration initiale pour démarrer la simulation n'est pas générée de manière purement aléatoire, afin d'éviter d'éventuels chevauchements de particules qui rendraient l'énergie infinie. En pratique, les molécules sont placées aux nœuds d'un réseau cubique périodique. Il est néanmoins possible d'initialiser une simulation avec une configuration existante, ce qui peut avoir l'avantage de partir d'une configuration déjà équilibrée.

## 2.2.4 Grandeurs représentatives du système

### 2.2.4.1 Propriétés moyennes et incertitudes statistiques

Une fois l'étape d'équilibrage terminée, le système est à l'équilibre et l'étape de production commence. Pour un nombre total de configurations  $\tau_{total}$  générées lors de cette étape, on rappelle que la valeur moyenne d'une propriété macroscopique  $\langle X \rangle$  est alors calculée selon l'équation :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{i=1}^{\tau_{total}} X(a_i) \quad (2.49)$$

Par définition, si chaque quantité  $X(a_i)$  est statistiquement indépendante des autres, la variance de cette propriété vaut alors :

$$\sigma^2(X) = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{i=1}^{\tau_{total}} (X(a_i) - \langle X \rangle)^2 \quad (2.50)$$

Il est important de noter que si les propriétés  $X(a_i)$  sont stockées avec une fréquence trop importante, elles peuvent ne pas être statistiquement indépendantes les unes des autres, et être corrélées entre-elles sur un certain nombre de configurations. Pour contourner cette difficulté, la technique de la moyenne par blocs est utilisée. Elle consiste à introduire la notion d'inefficacité statistique  $s$  qui évalue le nombre de configurations successives qui sont corrélées. En pratique, la simulation est découpée en un nombre de blocs  $n_{bloc}$  comportant  $\tau_{bloc}$  configurations tels que :  $\tau_{total} = n_{bloc} \tau_{bloc}$ . La moyenne est alors calculée sur chaque bloc :

$$\langle X \rangle_{bloc} = \frac{1}{\tau_{bloc}} \sum_{i=1}^{\tau_{bloc}} X(a_i) \quad (2.51)$$

La variance de ces moyennes par bloc est alors estimée par :

$$\sigma^2(\langle X \rangle_{bloc}) = \frac{1}{n_{bloc}} \sum_{i=1}^{n_{bloc}} (\langle X \rangle_{bloc} - \langle X \rangle)^2 \quad (2.52)$$

L'inefficacité statistique  $s$  est alors définie par :

$$s = \lim_{\tau_{bloc} \rightarrow \infty} \left( \frac{\tau_{bloc} \sigma^2(\langle X \rangle_{bloc})}{\sigma^2(X)} \right) \quad (2.53)$$

L'imprécision (ou incertitude) statistique sur la grandeur mesurée est alors :

$$\sigma(\langle X \rangle) = \left( \frac{s}{\tau_{total}} \right)^{1/2} \sigma(X) \quad (2.54)$$

Naturellement, l'incertitude statistique peut être réduite en augmentant le nombre de configurations générées au cours de l'étape de production. Néanmoins, l'équation (2.54) montre que cette réduction ne se fait pas de manière inversement proportionnelle au nombre de configurations, mais inversement proportionnelle à sa racine carrée. Aussi, un juste compromis doit être trouvé afin de ne pas augmenter de manière trop significative le temps de calcul.

Dans la pratique, l'inefficacité statistique dont la valeur théorique est donnée par l'équation (2.53) est estimée comme la moyenne des inefficacités statistiques calculées pour différentes tailles de bloc  $\tau_{bloc}$  suffisamment grandes. Par exemple, pour un nombre total de configurations  $\tau_{total}$  égal à 50 millions, ces inefficacités statistiques sont calculées pour des tailles de blocs variant de 2,5 à 25 millions de configurations.

Par cette méthode, on calcule un certain nombre de propriétés macroscopiques, comme le nombre moyen de molécules, le volume moyen (et donc la densité moyenne), l'énergie potentielle moyenne, etc, ainsi que l'incertitude statistique associée.

### 2.2.4.2 Calcul de la pression

Le calcul de la pression dans une boîte de simulation à température et volume imposés s'effectue à partir d'une grandeur  $W$  dénommée *viriel*. L'expression de la pression moyenne est la suivante :

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \langle W \rangle \quad (2.55)$$

où  $N$  désigne le nombre total de molécules,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $V$  le volume. Le viriel résulte des interactions intermoléculaires et il est calculé pour chaque configuration suivant l'expression :

$$W = \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ikjl} \quad (2.56)$$

Dans cette expression, les indices  $i$  et  $j$  désignent des molécules, et les indices  $k$  et  $l$  des centres de force,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  où  $\vec{r}_i$  désigne la position du centre de masse de la molécule  $i$ , et  $\vec{F}_{ikjl}$  désigne les forces s'exerçant entre le centre de force  $k$  de la molécule  $i$  et le centre de force  $l$  de la molécule  $j$ .

La force est calculée en dérivant l'énergie potentielle par rapport aux positions :

$$\vec{F}_{ikjl} = -\vec{\nabla} \left( U \left( \vec{r}_{ikjl} \right) \right) \quad (2.57)$$

### 2.2.4.3 Calcul de l'enthalpie de vaporisation

L'enthalpie molaire de vaporisation correspond à l'enthalpie à fournir à un corps pur pour le faire passer de l'état liquide à l'état vapeur. Cette grandeur est calculée par un post-traitement, en fin de simulation, à partir des enthalpies liquide et vapeur :

$$h^{vap} = N_a \left( \frac{\langle U^{vap} \rangle}{\langle N^{vap} \rangle} - \frac{\langle U^{liq} \rangle}{\langle N^{liq} \rangle} + P^{vap} \left( \frac{\langle V^{vap} \rangle}{\langle N^{vap} \rangle} - \frac{\langle V^{liq} \rangle}{\langle N^{liq} \rangle} \right) \right) \quad (2.58)$$

où  $P^{vap}$  est la pression de saturation du corps pur (calculée comme décrit précédemment),  $U$  l'énergie potentielle totale,  $V$  le volume et  $N$  le nombre de molécules.

### 2.2.4.4 Calcul des propriétés critiques

Les températures et masses volumiques critiques  $T_c$  et  $\rho_c$  des corps purs sont estimées à partir de la loi des diamètres linéaires :

$$\frac{\langle \rho^{liq} \rangle - \langle \rho^{vap} \rangle}{2} - \rho_c = A(T - T_c) \quad (2.59)$$

où  $\langle \rho^{liq} \rangle$  et  $\langle \rho^{vap} \rangle$  sont les masses volumiques moyennes des phases liquide et vapeur à la température  $T$ , et  $A$  un paramètre ajustable, et à partir de la loi d'échelle :

$$\langle \rho^{liq} \rangle - \langle \rho^{vap} \rangle = B(T - T_c)^\beta \quad (2.60)$$

où  $B$  est un autre paramètre ajustable et  $\beta$  un exposant universel, égal à 0,325 (Frenkel *et al.*, 1996). Pour les systèmes polaires comme les alcools, cette valeur peut néanmoins être remise en cause (Pitzer, 1995). Chen *et al.* (2001) ont ainsi proposé un ajustement systématique de ce paramètre pour les alcools à partir des températures et masses volumiques critiques expérimentales. Il en ressort que dans ce cas, une valeur légèrement inférieure à 0,325 est optimale pour ces systèmes. Toutefois, dans notre étude, nous imposerons systématiquement ce paramètre à 0,325. Les résultats exposés plus loin sur la prédiction des propriétés critiques de différentes molécules oxygénées montrent que cette hypothèse est très acceptable.

## 2.3 Calculs d'équilibres de phases en simulation moléculaire

Depuis une vingtaine d'années, un grand nombre de techniques visant à déterminer les propriétés de systèmes multiphasiques en simulation moléculaire ont été élaborées. L'équilibre thermodynamique entre  $\varphi$  phases à  $N$  constituants est atteint lorsqu'il y a égalité

des températures (équilibre thermique), des pressions (équilibre mécanique) et des potentiels chimiques (équilibre chimique) de chaque constituant dans toutes les phases :

$$T^{\text{phase } 1} = T^{\text{phase } 2} = \dots = T^{\text{phase } \varphi} \quad (2.61)$$

$$P^{\text{phase } 1} = P^{\text{phase } 2} = \dots = P^{\text{phase } \varphi} \quad (2.62)$$

$$\mu_i^{\text{phase } 1} = \mu_i^{\text{phase } 2} = \dots = \mu_i^{\text{phase } \varphi} \quad i = 1, N \quad (2.63)$$

L'objectif de cette section n'est pas de détailler l'ensemble des algorithmes aujourd'hui disponibles pour le calcul d'équilibres de phases. Le lecteur pourra pour cela se référer à des publications et ouvrages de revue (*e.g.* Panagiotopoulos, 1992 ; Kofke, 1993 ; Escobedo, 1998 ; Economou, 2004) dédiés à ce sujet. Nous nous focaliserons sur les méthodes qui ont été employées dans ce travail de thèse :

- l'ensemble de Gibbs, couramment utilisé aujourd'hui pour le calcul d'équilibres de phases de corps purs et de mélanges ;
- un pseudo-ensemble point de bulle formulé par Ungerer *et al.* (1999, 2001), principalement appliqué aux mélanges, que nous avons adapté pour les molécules polaires dans ce travail de thèse et comparé à l'ensemble de Gibbs.

## 2.3.1 L'ensemble de Gibbs

### 2.3.1.1 Principe

En simulation Monte Carlo, un équilibre de phases peut être simulé de deux manières : soit en considérant une boîte de simulation unique dans laquelle apparaissent une ou plusieurs interfaces explicites ; soit en utilisant autant de boîtes de simulation que de phases attendues, sans interfaces explicites : il s'agit de l'ensemble de Gibbs, introduit par Panagiotopoulos (1987, 1988).

Dans la première méthode, le nombre de particules appartenant à la région des interfaces est conséquent, et leurs propriétés ne sont alors pas représentatives du comportement des phases homogènes. Des simulations impliquant un grand nombre de particules et demandant un temps particulièrement long d'équilibrage sont alors requises, rendant cette approche peu commode pour le calcul des propriétés des phases homogènes (Panagiotopoulos, 2000). En revanche, cette approche est efficace pour l'étude des interfaces (calcul des tensions de surface par exemple). Dans ce travail, cette première méthode ne sera donc mise en œuvre que pour le calcul des tensions de surface d'éthers, décrit dans le chapitre 5.5. Tous les autres calculs d'équilibres de phases seront réalisés avec la deuxième méthode (ensemble de Gibbs). Dans cet ensemble le nombre total de particules et la température sont fixés, et l'on peut soit imposer un volume total fixe (GE-NVT), soit la pression (GE-NPT). Afin d'assurer l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre thermodynamique, des transferts de particules sont effectués d'une boîte à l'autre (Figure 2-2). Les conditions limites périodiques sont appliquées à chaque boîte de simulation. Chaque boîte représente donc une phase pseudo-infinie.

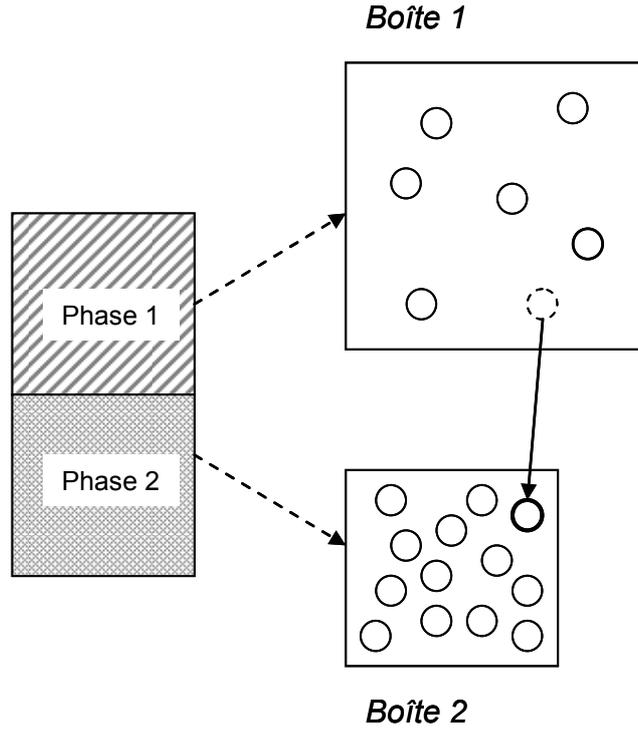


Figure 2-2. Principe de l'ensemble de Gibbs. Chaque phase est simulée dans une boîte de simulation distincte, avec transferts de particules entre boîtes.

Considérons tout d'abord l'ensemble de Gibbs-NVT dans lequel le volume total du système est imposé. Cet ensemble est communément utilisé pour le calcul d'équilibre diphasique de corps purs. En effet, pour un corps pur, la variance donnée par la règle des phases de Gibbs est égale à 1, ce qui signifie qu'il est nécessaire de fixer une seule variable intensive : la température.

Soit un système comportant deux boîtes de simulation  $A$  et  $B$ , de volumes respectifs  $V_A$  et  $V_B$  ( $V_B = V - V_A$ ), et de nombres de molécules respectifs  $N_A$  et  $N_B$  ( $N_B = N - N_A$ ). La fonction de partition de l'ensemble de Gibbs-NVT s'exprime à partir des fonctions de partition des ensembles canoniques correspondant aux deux boîtes de simulation :

$$\mathcal{Q}_{GE-NVT} = \sum_{V_A} \sum_{N_A} \mathcal{Q}_{N_A V_A T} \mathcal{Q}_{(N-N_A)(V-V_A)T} \quad (2.64)$$

En utilisant l'expression de la fonction de partition canonique en coordonnées réduites (cf. équation (2.9)), la fonction de partition de l'ensemble de Gibbs peut également s'écrire :

$$\mathcal{Q}_{GE-NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \sum_{N_A} \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} \int_{V_A} V_A^{N_A} (V - V_A)^{(N - N_A)} dV_A \int_{s^{N_A}} \exp(-\beta U_A(s^{N_A})) ds^{N_A} \int_{s^{N_B}} \exp(-\beta U_B(s^{N_B})) ds^{N_B} \quad (2.65)$$

Dans l'espace des configurations, la densité de probabilité d'une configuration  $a$  s'écrit :

$$\rho(a) \propto \frac{N!}{N_A!N_B!} V_A^{N_A} V_B^{N_B} \exp(-\beta U(a)) \quad (2.66)$$

A l'exception du mouvement de changement de volume, tous les mouvements Monte Carlo n'impliquant qu'une seule boîte de simulation ont une probabilité d'acceptation égale à celle décrite pour l'ensemble canonique, puisque au sein de la boîte considérée, le nombre de particules et le volume restent constants. Un mouvement de changement de volume d'une boîte entraîne nécessairement un mouvement de changement de volume de l'autre boîte puisque le volume total est imposé. La probabilité d'accepter ce mouvement s'écrit alors :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{V_A^{N_A}(b) V_B^{N_B}(b)}{V_A^{N_A}(a) V_B^{N_B}(a)} \exp(-\beta \Delta U)\right) \quad (2.67)$$

Le cas de l'ensemble de Gibbs-NPT, dans lequel la pression est imposée au système, peut être décrit de la même manière. La fonction de partition de cet ensemble s'écrit :

$$\mathcal{Q}_{GE-NPT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \sum_{N_A} \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} \int_{V_A} V_A^{N_A} \exp(-\beta P V_A) dV_A \int_{V_B} V_B^{N_B} \exp(-\beta P V_B) dV_B \int_{s^{N_A}} \exp(-\beta U_A(s^{N_A})) ds^{N_A} \int_{s^{N_B}} \exp(-\beta U_B(s^{N_B})) ds^{N_B} \quad (2.68)$$

### 2.3.1.2 Mouvement de transfert dans l'ensemble de Gibbs

Un mouvement Monte Carlo spécifique à l'ensemble de Gibbs est le transfert d'une molécule depuis la boîte  $A$  vers la boîte  $B$ . Ce mouvement s'accompagne donc d'une variation du nombre de molécules de chacune des boîtes impliquées. Le nombre de molécules de la boîte  $A$  devient  $N_A - 1$ , tandis que celui de la boîte  $B$  devient  $N_B + 1$ . Dans l'ensemble de Gibbs-NVT, les densités de probabilité de l'ancienne configuration  $a$  et de la nouvelle configuration  $b$  sont donc :

$$\rho(a) \propto \frac{N!}{N_A!N_B!} V_A^{N_A} V_B^{N_B} \exp(-\beta U(a)) \quad (2.69)$$

$$\rho(b) \propto \frac{N!}{(N_A - 1)!(N_B + 1)!} V_A^{(N_A - 1)} V_B^{(N_B + 1)} \exp(-\beta U(b)) \quad (2.70)$$

Si bien que :

$$\frac{\rho(b)}{\rho(a)} = \frac{N_A V_B}{(N_B + 1) V_A} \exp(-\beta \Delta U) \quad (2.71)$$

En reportant ce rapport dans l'équation (2.31), la probabilité d'acceptation du mouvement de transfert est donc :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{N_A V_B}{(N_B + 1) V_A} \exp(-\beta \Delta U)\right) \quad (2.72)$$

Sans biais statistique, la probabilité d'acceptation de ce mouvement est très faible, particulièrement pour le transfert d'une molécule flexible en phase dense. Il est donc nécessaire d'introduire un biais statistique. En pratique, un biais en deux étapes est utilisé : la première étape, appelée biais d'insertion, consiste à choisir dans la boîte de simulation un site approprié pour l'insertion du 1<sup>er</sup> centre de force de la molécule (Mackie *et al.*, 1997). La seconde étape est le biais configurationnel, décrit précédemment, utilisé pour recroître l'intégralité de la molécule.

### a) biais d'insertion

Parmi  $k$  sites choisis aléatoirement dans la boîte  $B$  pour l'insertion du 1<sup>er</sup> centre de force de la molécule, on choisit une position  $b$  suivant une probabilité  $P_{ins}$  qui dépend des interactions intermoléculaires Lennard-Jones entre le centre de force inséré et le reste du système :

$$P_{ins}(b) = \frac{\exp\left(-\beta \cdot \overline{U_{ins}^{LJ}{}^{inter}}(b)\right)}{W_{ins}} \quad (2.73)$$

avec :

$$W_{ins} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \exp\left(-\beta \cdot \overline{U_{ins}^{LJ}{}^{inter}}(r_j)\right) \quad (2.74)$$

$r_j$  désignant un site testé.

### b) biais configurationnel

Une fois le 1<sup>er</sup> centre de force inséré, le reste de la molécule est reconstruit suivant le biais configurationnel précédemment décrit. Désignons par  $W_{conf}$  le facteur de Rosenbluth de ce biais dont l'expression est donnée par l'équation (2.40).

L'équation (2.41) nous donne le ratio des probabilités de générer la configuration  $b$  à partir de la configuration  $a$  et inversement :

$$\frac{P^{gen}(b \rightarrow a)}{P^{gen}(a \rightarrow b)} = \frac{W(b)}{W(a)} \exp\left(+\beta \left(\Delta U^{pt} + \Delta \overline{U}^{LJ}\right)\right) \quad (2.75)$$

avec ici :

$$W = W_{ins} \cdot W_{conf} \quad (2.76)$$

Or, comme l'énergie potentielle totale peut se décomposer de la manière suivante :

$$U = U^{pt} + U^{LJ} + U^{elec} \quad (2.77)$$

le report des équations (2.71) et (2.75) dans l'équation (2.29) conduit à la probabilité d'acceptation suivante pour le mouvement de transfert biaisé :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{N_A V_B W(b)}{(N_B + 1) V_A W(a)} \exp(-\beta \Delta(\delta U^{LJ}) - \beta \Delta U^{el}) \right) \quad (2.78)$$

### 2.3.1.3 Cas particulier du mouvement de transfert pour les molécules cycliques

Dans ce travail de thèse, trois molécules cycliques flexibles sont étudiées (THF, tétrahydropyrane, cyclohexanone). Le mouvement de transfert pour ce type de molécule s'effectue en deux étapes.

La première étape est le biais de pré-insertion (Bourasseau *et al.*, 2002b) dont le but est de trouver un lieu d'insertion favorable dans la boîte receveuse. L'originalité du biais de pré-insertion réside dans le fait que le test d'insertion est réalisé avec un centre de force unique et non le cycle entier. La position favorable trouvée avec ce centre de force détermine alors la position du centre de masse de la molécule cyclique. La probabilité de trouver une position  $b$  favorable est identique à l'équation (2.73), la variable  $\overline{U_{ins}^{LJ inter}}$  désignant alors les interactions Lennard-Jones intermoléculaires entre ce centre de force et le reste du système.

Pour la seconde étape, le biais configurationnel n'est pas utilisé, car il est très peu efficace en raison de la contrainte de fermeture du cycle : en pratique, il est préférable d'insérer directement le cycle en entier. Pour cela un réservoir contenant différentes conformations de cycle est préalablement construit. L'utilisation de ce biais de réservoir a été initialement introduite par Errington *et al.* (1999) pour l'ensemble grand canonique, puis adaptée à l'ensemble de Gibbs par Bourasseau *et al.* (2002b). Ce réservoir est construit en début de simulation avec  $N^{conf}$  conformations (5000 dans nos simulations), puis il est mis à jour tous les 20000 pas Monte Carlo, ce qui a pour conséquence de rendre accessible un grand nombre de conformations de cycle. Tout comme le biais de réservoir pour les fragments ramifiés (cf. 2.2.2.6), ce réservoir est construit suivant l'algorithme de Metropolis, si bien que la probabilité de trouver une conformation donnée  $N$ , notée  $P_{res}(N)$ , est proportionnelle à son facteur de Boltzmann, calculé à partir de l'énergie intramoléculaire du cycle  $U^{intra}$ , incluant les énergies de pliage, torsion et Lennard-Jones intramoléculaire :

$$P_{res}(N) = \frac{\exp(-\beta \cdot U^{intra}(N))}{C} \quad (2.79)$$

avec

$$C = \sum_{l=1}^{N^{conf}} \exp(-\beta \cdot U^{intra}(l)) \quad (2.80)$$

Une fois le lieu d'insertion favorable  $b$  déterminé dans la boîte receveuse,  $k'$  conformations de cycle sont choisies au hasard dans le réservoir. Pour chacune de ces  $k'$  conformations, l'énergie Lennard-Jones intermoléculaire est calculée, et l'une de ces conformation, notée  $N$ , est choisie en respectant la probabilité suivante :

$$P(N) = \frac{\exp(-\beta \cdot U^{LJinter}(N))}{W(b)} \quad (2.81)$$

avec

$$W(b) = \frac{1}{k'} \sum_{j=1}^{k'} \exp(-\beta \cdot U^{LJinter}(j)) \quad (2.82)$$

Au final, la probabilité de générer une nouvelle configuration  $b$  à partir d'une ancienne configuration  $a$  s'écrit :

$$P^{gen}(a \rightarrow b) = \frac{\exp\left(-\beta\left(\overline{U^{LJinter}}(b) + U^{intra}(N) + U^{LJinter}(N)\right)\right)}{W(b) \cdot W_{ins}(b) \cdot C} \quad (2.83)$$

Par un raisonnement identique sur le mouvement inverse (génération de la configuration  $b$  à partir de la configuration  $a$ ), la probabilité d'accepter le mouvement d'un transfert de molécule cyclique s'écrit (en utilisant les mêmes notations que précédemment) :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{N_A V_B W(b) W_{ins}(b)}{(N_B + 1) V_A W(a) W_{ins}(a)} \exp\left(-\beta\Delta\left(\overline{U^{LJinter}}\right) - \beta\Delta U^{el}\right)\right) \quad (2.84)$$

Dans cette expression,  $U^{el}$  désigne l'énergie électrostatique inter et intramoléculaire.

## 2.3.2 Le pseudo-ensemble point de bulle

### 2.3.2.1 Etat de l'art

Dans de nombreuses applications industrielles, il est nécessaire de prédire les conditions pour lesquelles un mélange liquide de composition donnée commence à se vaporiser. Ces conditions sont appelées *point de bulle*. Or, dans l'ensemble de Gibbs appliqué aux mélanges, les molécules étant transférées d'une boîte à l'autre, la composition de la phase liquide n'est pas fixe, et cet ensemble ne peut donc pas être appliqué pour ce type de calcul. Une première solution à cette problématique consiste à réaliser des simulations de manière itérative jusqu'à

obtenir simultanément l'égalité des potentiels chimiques et des pressions liquide et vapeur pour une température et une composition liquide données (Vrabec *et al.*, 1995 ; Escobedo, 1998). Plus précisément, cela consiste à réaliser une simulation de la phase liquide dans l'ensemble NPT avec une pression que l'on suppose proche de la pression d'équilibre ; au cours de cette simulation, les potentiels chimiques des constituants sont évalués. A partir de cette évaluation, une simulation de la phase vapeur est réalisée dans l'ensemble grand canonique  $\mu VT$ . La pression est calculée, et ce processus est itéré jusqu'à ce que les pressions liquide et vapeur coïncident. Toutefois, cette méthode est très lourde en temps de calcul. Vrabec *et al.* (2002) ont également proposé une méthode appelée *Grand Equilibrium* qui consiste à corrélérer au préalable le potentiel chimique liquide de chaque constituant avec la pression au moyen d'une simulation de la phase liquide dans l'ensemble NPT, puis d'utiliser cette corrélation dans une simulation de la phase vapeur dans l'ensemble grand canonique. L'efficacité de cette méthode est fortement dépendante de la qualité de la corrélation du potentiel chimique proposée, et donc de l'évaluation préalable de la dérivée du potentiel chimique avec la pression. Des méthodes plus directes ont été introduites par Escobedo (1999) et Ungerer *et al.* (1999, 2001). Ces méthodes sont dénommées *pseudo-ensemble point de bulle*, et consistent à modifier l'ensemble de Gibbs afin de maintenir la composition de la phase liquide inchangée. Nous utiliserons ici la formulation proposée par Ungerer *et al.*

Ungerer *et al.* (1999, 2001) ont simulé ce pseudo-ensemble point de bulle afin de reproduire avec succès des diagrammes pression-composition de mélanges binaires et des pressions de bulle de mélanges ternaires de composition imposée, pour des sphères Lennard-Jones et des hydrocarbures flexibles. Dans le cadre de ce travail de thèse, cet algorithme a été implémenté dans le code de simulation Monte Carlo *GIBBS*, et son utilisation étendue à la simulation de mélanges polaires dans lesquels les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant. Une comparaison de cet algorithme avec la méthode classique de l'ensemble de Gibbs-NPT est également réalisée pour des mélanges binaires polaires afin de mettre en évidence l'intérêt et la robustesse de cet algorithme.

Ce travail d'implémentation et de comparaison est présenté ci-dessous.

### 2.3.2.2 Principe du pseudo-ensemble point de bulle

Comme dans l'ensemble de Gibbs, deux boîtes de simulation sont utilisées pour le liquide et la vapeur. La différence réside dans le fait que seul le nombre de molécules en phase liquide est imposé, ce qui permet de fixer la composition liquide. Par ailleurs, le volume total des deux boîtes et la température sont imposés. Cela constitue là-aussi une différence par rapport aux simulations classiques de mélanges dans l'ensemble de Gibbs où il est d'usage de fixer la pression plutôt que le volume (GE-NPT). Afin d'assurer l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_i$  de chaque constituant entre les deux phases, des insertions et destructions de chaque type de molécule sont opérées dans la phase vapeur (cf. Figure 2-3). La composition de la phase vapeur à l'équilibre est donc l'un des résultats attendu du calcul. Un second résultat attendu est la pression de la phase vapeur, principalement contrôlée par la densité moyenne en phase vapeur, qui fluctue autour de la pression de bulle du système.

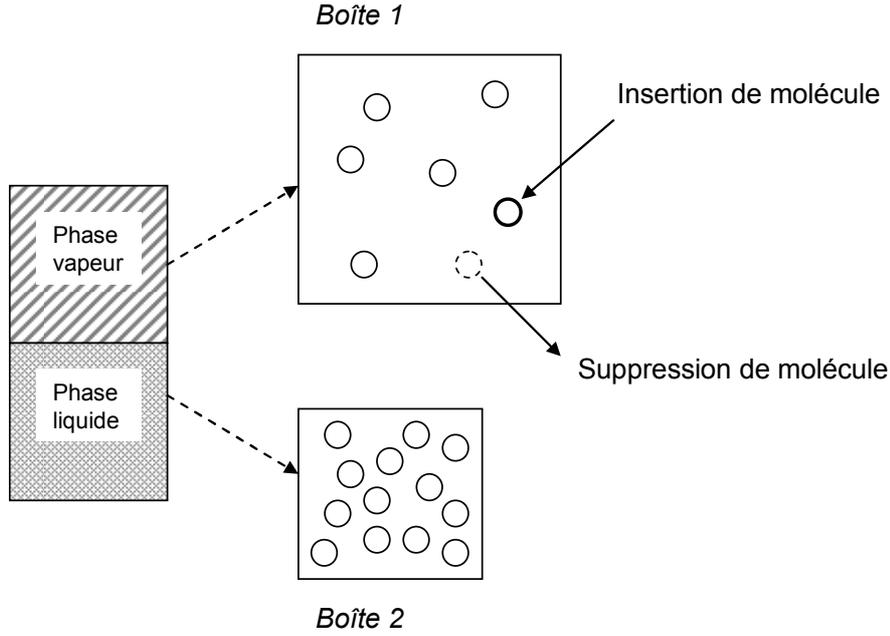


Figure 2-3. Principe du pseudo-ensemble point de bulle. Chaque phase est simulée dans une boîte de simulation distincte, le nombre de molécules de chaque constituant est fixé dans la phase liquide, et des insertions/destructions de molécules sont réalisées dans la phase vapeur.

La fonction de partition de ce pseudo-ensemble peut s'exprimer à partir des fonctions de partition des ensembles canoniques des deux boîtes de simulation, ainsi que des potentiels chimiques en phase vapeur des constituants :

$$Q_{BPE} = \sum_{V^{liq}} \sum_{N_i^{vap}} Q_{(N_i - N_i^{vap})V^{liq}T} Q_{N_i^{vap}(V - V^{liq})T} \exp\left(\sum_i \beta \mu_i^{vap} N_i^{vap}\right) \quad (2.85)$$

Dans l'espace des configurations, la densité de probabilité d'une configuration  $a$  s'écrit (Ungerer *et al.*, 2001) :

$$\rho(a) \propto \prod_i \left( \frac{(V^{liq})^{N_i^{liq}}}{N_i^{liq} ! \Lambda_i^{3N_i^{liq}}} \right) \left( \frac{(V^{vap})^{N_i^{vap}}}{N_i^{vap} ! \Lambda_i^{3N_i^{vap}}} \right) \exp\left(-\beta U(a) + \sum_i \beta \mu_i^{vap} N_i^{vap}\right) \quad (2.86)$$

Le mouvement d'insertion d'une molécule de type  $i$  en phase vapeur, en utilisant les biais d'insertion et configurationnel décrits précédemment pour le mouvement de transfert, s'écrit :

$$p_{acc}(insertion) = \min\left(1, \frac{V^{vap} W(b)}{(N_i^{vap} + 1)} \exp\left(-\beta \Delta(\delta U^{LJ,vap}) - \beta \Delta U^{el,vap} + \beta \mu_i^{vap}\right)\right) \quad (2.87)$$

De même, le mouvement de destruction d'une molécule de type  $i$  en phase vapeur s'écrit :

$$p_{acc}(destruction) = \min \left( 1, \frac{N_i^{vap}}{V^{vap} W(a)} \exp \left( -\beta \Delta(\delta U^{LJ,vap}) - \beta \Delta U^{el,vap} - \beta \hat{\mu}_i^{vap} \right) \right) \quad (2.88)$$

Dans ces équations,  $W(b)$  et  $W(a)$  sont les facteurs de Rosenbluth de la nouvelle et de l'ancienne configuration,  $\hat{\mu}_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$  avec comme état de référence un gaz parfait hypothétique de densité d'une molécule par  $\text{Å}^3$  (Boutard *et al.*, 2005).

Comme à l'équilibre thermodynamique il y a égalité des potentiels chimiques liquide et vapeur pour tous les constituants  $i$ , le potentiel chimique vapeur peut être indifféremment remplacé par le potentiel chimique liquide. A la différence de l'ensemble grand canonique où le potentiel chimique à l'équilibre est imposé, il n'est *a priori* pas connu lors de la simulation du pseudo-ensemble point de bulle. Il est donc nécessaire de l'estimer au cours de la simulation. Différentes procédures relatives au calcul du potentiel chimique liquide pour cet algorithme ont été testées et discutées par Ungerer *et al.* (1999). La procédure dénommée "*single move Widom test*" est apparue comme étant la plus efficace. Dans cette procédure, un test d'insertion en phase liquide est effectué si une destruction de molécule est réalisée en phase vapeur :

$$\hat{\mu}_i^{liq} = -kT \ln \left( \frac{V^{liq}}{(N_i^{liq} + 1)} \right) + \Delta U^{liq+} \quad (2.89)$$

où  $\Delta U^{liq+}$  est la différence d'énergie potentielle associée à l'insertion d'une molécule en phase liquide.

Si au contraire une insertion en phase vapeur est envisagée, le potentiel chimique liquide est estimé à partir d'un test de destruction :

$$\hat{\mu}_i^{liq} = kT \ln \left( \frac{N_i^{liq}}{V^{liq}} \right) - \Delta U^{liq-} \quad (2.90)$$

où  $\Delta U^{liq-}$  est la différence d'énergie potentielle associée à la destruction d'une molécule en phase liquide.

Dans le cas de molécules flexibles, l'insertion peut se faire avec le biais configurationnel. Dans ce cas, les équations (2.89) et (2.90) s'écrivent :

$$\hat{\mu}_i^{liq} = -kT \ln \left( \frac{V^{liq} W(b)}{(N_i^{liq} + 1)} \right) + \Delta(\delta U^{liq+}) + \Delta U^{el,liq+} \quad (2.91)$$

$$\hat{\mu}_i^{liq} = kT \ln \left( \frac{N_i^{liq}}{V^{liq} W(a)} \right) - \Delta(\delta U^{liq-}) - \Delta U^{el,liq-} \quad (2.92)$$

où  $W(b)$  et  $W(a)$  sont respectivement le facteur de Rosenbluth de la nouvelle et de l'ancienne configuration.

Les équations (2.87) et (2.88) peuvent donc s'écrire au final :

$$p_{acc}(insertion) = \min \left( 1, \frac{V^{vap} N_i^{liq} W(b)}{V^{liq} (N_i^{vap} + 1) W(a)} \exp \left( -\beta \Delta(\delta U^{LJ, liq+vap}) - \beta \Delta U^{el, liq+vap} \right) \right) \quad (2.93)$$

$$p_{acc}(destruction) = \min \left( 1, \frac{V^{liq} N_i^{vap} W(b)}{V^{vap} (N_i^{liq} + 1) W(a)} \exp \left( -\beta \Delta(\delta U^{LJ, liq+vap}) - \beta \Delta U^{el, liq+vap} \right) \right) \quad (2.94)$$

On montre ainsi que ces probabilités sont identiques à celles d'un mouvement de transfert dans l'ensemble de Gibbs (cf. équations (2.78)).

### 2.3.2.3 La méthode hybride

Un inconvénient de la simulation de ce pseudo-ensemble est lié à des incertitudes statistiques sur le calcul de la pression plus importantes que dans l'ensemble de Gibbs, en raison de plus amples fluctuations de la densité de la phase vapeur. Pour contourner ce problème, Ungerer *et al.* (2001) suggèrent l'utilisation d'une méthode "hybride" dans laquelle une simulation du pseudo-ensemble point de bulle (BPMC) est utilisée pour initialiser une simulation dans l'ensemble de Gibbs isotherme-isochoire (GEMC-NVT). Si la simulation BPMC est correctement convergée, la simulation GEMC-NVT doit conduire à une composition liquide identique à celle initialement fournie. L'objectif de la seconde simulation GEMC-NVT consiste uniquement à réduire les incertitudes statistiques. L'initialisation de cette seconde simulation est effectuée à partir des densités moléculaires moyennes issues de la première simulation.

### 2.3.2.4 Validation et avantages de l'utilisation du pseudo-ensemble point de bulle dans le cas de mélanges polaires

Le principal avantage de la simulation du pseudo-ensemble point de bulle réside naturellement dans le fait de pouvoir calculer de manière directe (une unique simulation, ou deux pour la méthode hybride) un point de bulle d'un mélange multiconstituant.

Un autre avantage réside dans la robustesse de la méthode, et la possibilité de simuler sans difficulté de convergence des mélanges azéotropiques, particulièrement fréquents lorsque des molécules oxygénées (polaires) sont mélangées à des hydrocarbures (apolaires). Afin d'illustrer ce point, un exemple de calcul réalisé au cours de cette thèse est présenté : le mélange binaire méthanol + *n*-butane à 373 K en utilisant d'une part le pseudo-ensemble point de bulle précédemment décrit (méthode hybride), et d'autre part l'ensemble de Gibbs isotherme-isobare (GEMC-NPT). Les champs de force utilisés sont décrits dans la suite de ce travail. Cette comparaison doit nous permettre :

- de valider l'intégration dans le code de simulation Monte Carlo *GIBBS* du pseudo-ensemble point de bulle et son utilisation pour les mélanges polaires,
- de comparer l'efficacité de ces deux méthodes.

Le diagramme pression-composition et les courbes de densités liquide et vapeur de ce mélange sont reportés sur la Figure 2-4.

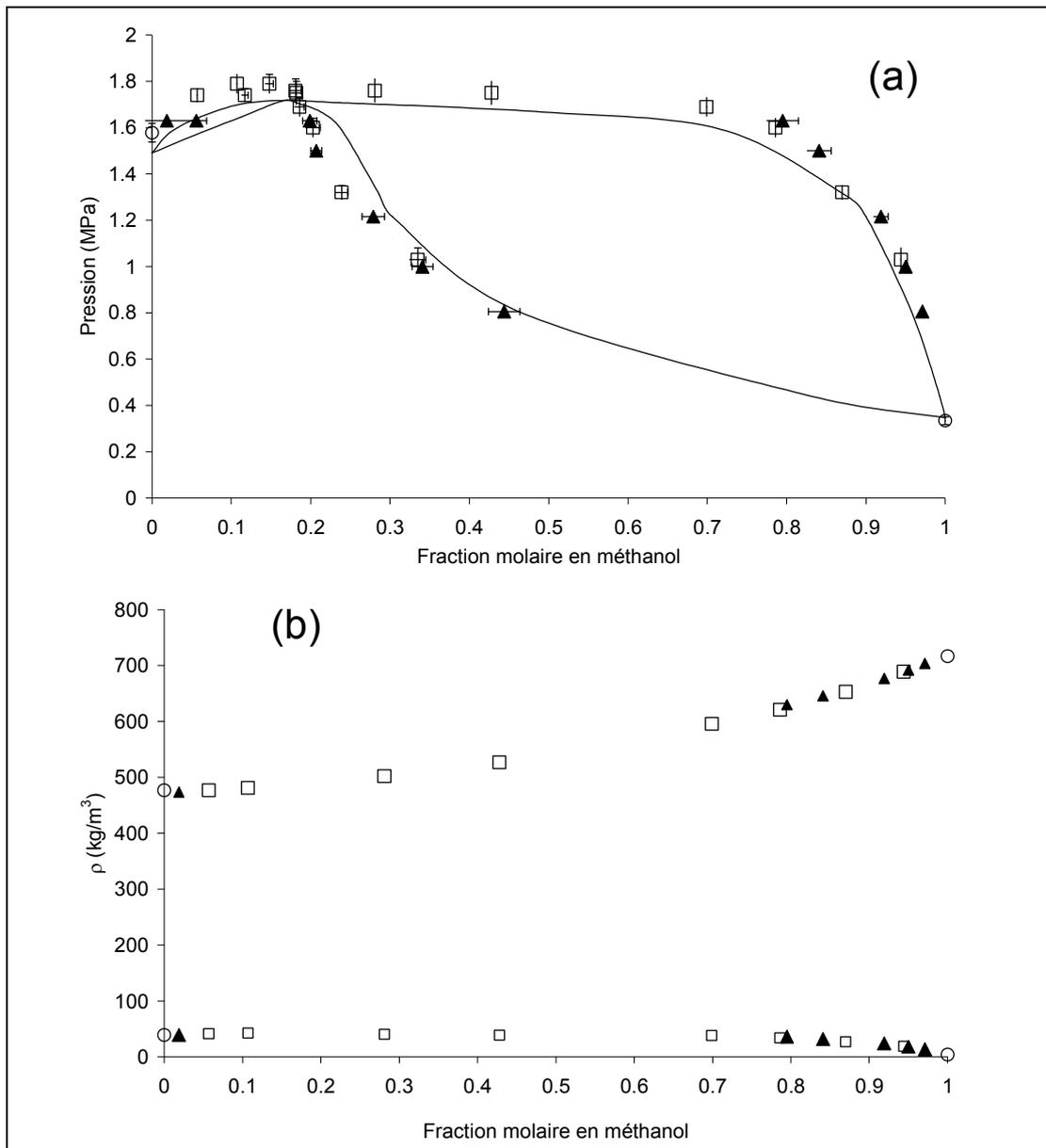


Figure 2-4. Diagrammes pression-composition (a) et masses volumiques vapeur/liquide-composition (b) du mélange méthanol + n-butane à 373,15 K calculés avec des simulations GEMC-NPT (triangles pleins) et BPMC-méthode hybride (carrés ouverts). Les propriétés des corps purs (cercles ouverts) sont calculées par des simulations GEMC-NVT. Les traits pleins correspondent aux données expérimentales de Leu et al. (1989).

Cette figure montre que les propriétés d'équilibre calculées avec le pseudo-ensemble point de bulle sont bien cohérentes avec celles calculées dans l'ensemble de Gibbs-NPT. Ceci valide donc bien l'usage de cette méthode pour le calcul d'équilibres de phases de mélanges contenant des composés polaires, et son intégration dans le code de calcul *GIBBS*.

Une différence notable entre les deux méthodes réside toutefois dans le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, en particulier pour les points situés à proximité de l'azéotrope (où la pression dépend très peu de la composition). Pour illustrer cela, la Figure 2-5 compare le nombre de pas Monte Carlo nécessaire pour équilibrer le système dans les deux cas. Le point choisi est à 16,3 bar, ou  $x_{\text{méthanol}} = 0,8$ . On précise que pour les deux méthodes, les mêmes mouvements Monte Carlo avec les mêmes probabilités d'essais ont été utilisés (les mouvements d'insertion/destruction sont remplacés par des mouvements de transfert dans l'ensemble de Gibbs), et les simulations ont été initialisées à la même densité liquide, autour de  $450 \text{ kg/m}^3$ .

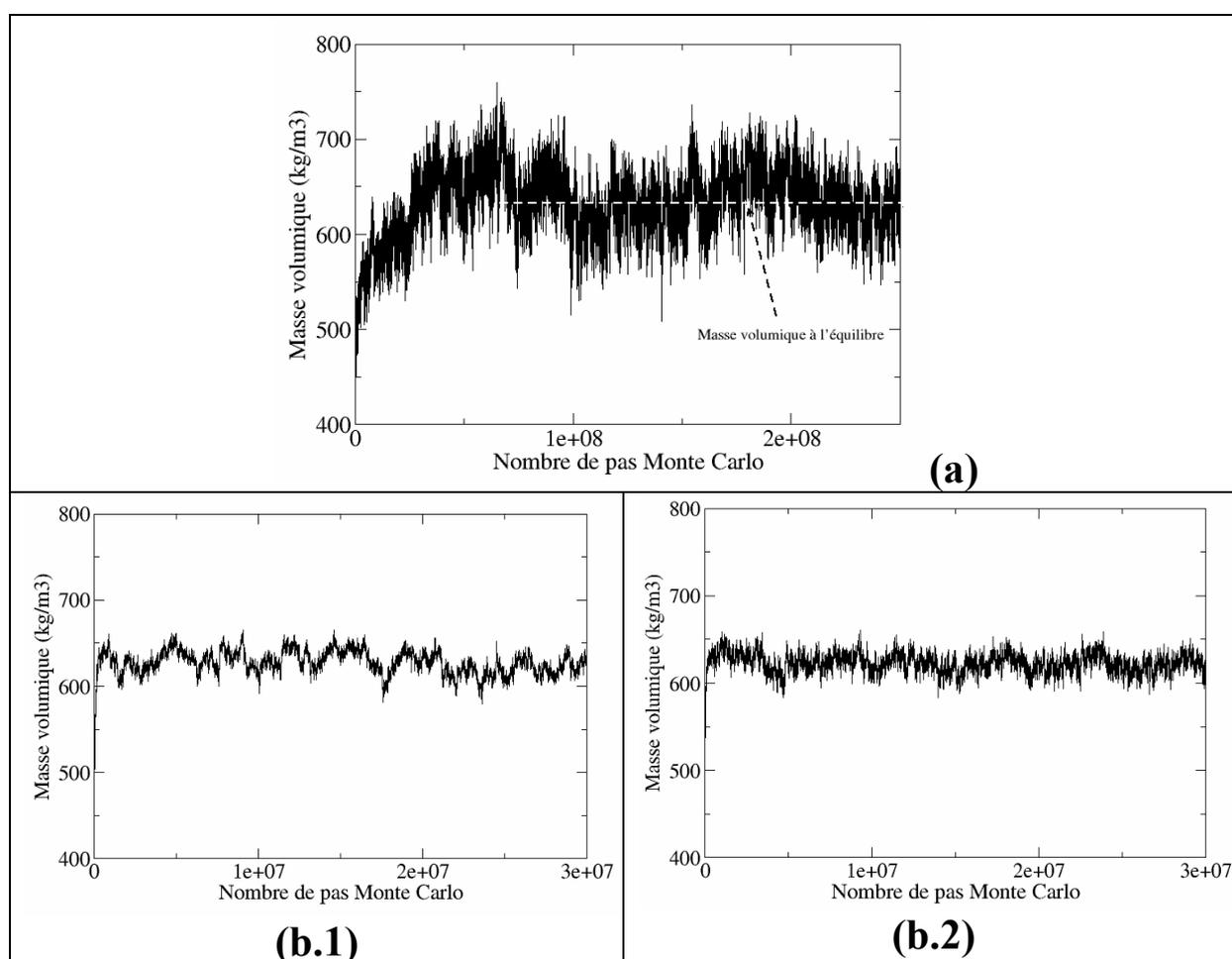


Figure 2-5. Evolution de la masse volumique liquide en fonction du nombre de pas Monte Carlo pour le système méthanol + *n*-butane à 373,15 K. (a) : simulations GEMC-NPT à 16,3 bar. (b) : simulations BPMC-méthode hybride à  $x_{\text{méthanol}} = 0,8$  (b.1 : simulation BPMC, b.2 : simulation GEMC-NVT).

Comme illustré sur la Figure 2-5-a au moins 75 millions d'itérations sont nécessaires dans l'ensemble de Gibbs-NPT pour faire converger le système et commencer l'étape de

production. Cette étape doit en outre être particulièrement longue pour s'assurer que le système est effectivement bien convergé, car les fluctuations ont une amplitude particulièrement importante. Dans le cas de la simulation dans l'ensemble point de bulle (Figure 2-5-b.1), on peut voir que la convergence est atteinte très rapidement, après moins de 2 millions d'itérations. Dans cet exemple, la simulation BPMC et la simulation GEMC-NVT (2<sup>ème</sup> partie de la méthode hybride) ont été effectuées sur 30 millions de pas chacune, soit au total 60 millions de pas pour la méthode. Au final, simuler ce système en utilisant le pseudo-ensemble point de bulle permet de réduire d'un facteur proche de 3 la durée de la simulation.

En conclusion de cette étude, il apparaît que l'utilisation du pseudo-ensemble point de bulle est une alternative particulièrement intéressante à l'ensemble de Gibbs-NPT pour la simulation de mélanges binaires, et un algorithme indispensable au calcul de la pression de bulle de mélanges multiconstituants.

## 3 LES ALCOOLS

---

Une part importante du contenu de ce chapitre a fait l'objet de deux publications :

- 1) Ferrando, N.; Lachet, V.; Teuler J. M.; Boutin A. "Transferable Force Field for Alcohols and Polyalcohols" *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5985-5995.
- 2) Ferrando, N; Defiolle, D.; Lachet, V.; Boutin, A. "Ethanoled Gasoline Bubble Pressure Determination: Experimental and Monte Carlo Modeling", *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *299*, 132-140.

Les alcools occupent une place importante dans l'industrie chimique. D'un point de vue de leur structure, ces molécules sont dites associatives de par leur faculté à former des liaisons hydrogènes. Cette spécificité leur confère un fort pouvoir solvatant, ce qui explique leur nombreuses utilisations en tant que solvant en chimie organique ou en biochimie. Dans le milieu pétrolier et des nouvelles énergies, les alcools sont également impliqués dans la production de biocarburants. Ils peuvent être ainsi ajoutés directement à une essence ou un diesel classique, ou encore être impliqués dans les procédés de transformation de la biomasse en biocarburant (Huber *et al.*, 2006). Aussi, une bonne connaissance des équilibres et propriétés de phases de systèmes contenant des alcools est indispensable pour concevoir et optimiser un grand nombre de procédés industriels. Au niveau de la formulation et production des biocarburants, la prédiction de propriétés de mélanges alcools + hydrocarbures est plus spécifiquement visée.

Dans ce cadre, nous présentons dans ce chapitre le développement d'un nouveau potentiel d'interaction transférable pour les alcools. Seul le cas des alcools monofonctionnels est abordé dans cette partie. Le cas spécifique d'alcools polyfonctionnels sera étudié dans le chapitre 7.

### 3.1 Etat de l'art des champs de force United Atoms transférables pour les alcools

Un certain nombre de potentiels d'interaction ont été proposés dans la littérature pour la simulation des alcools. Parmi ceux-ci, on trouve des potentiels de type All Atoms comme AMBER (Cornell *et al.*, 1995), OPLS-AA (Jorgensen *et al.*, 1996) ou encore CHARMM (MacKerell *et al.*, 1998), et d'autres de type United Atoms. Dans la mesure où dans ce travail, le potentiel d'interaction développé est de type United Atoms, les résultats seront comparés exclusivement aux résultats obtenus avec ce type de modèle. En effet, il est difficile de comparer directement des résultats obtenus avec ces deux approches, car elles sont développées avec des optiques différentes : généralement, une approche All Atoms est utilisée pour reproduire précisément les propriétés d'une molécule donnée, alors qu'une approche United Atoms vise plutôt la notion de transférabilité et de réduction du temps de calcul.

Aussi, nous proposons dans la première partie de ce chapitre un état de l'art exclusivement dédié aux approches United Atoms. Dans les sections suivantes de ce chapitre, nous détaillons le développement de ce nouveau potentiel d'interaction, qui se veut être une

extension aux alcools du potentiel AUA4 initialement développé pour les hydrocarbures (Ungerer *et al.*, 2000).

Un premier potentiel de type atomes unifiés pour le groupe *OH* des alcools a été proposé par Jorgensen (1986) comme extension du potentiel OPLS-UA (Optimized Potential for Liquid Simulations – United Atoms), dans le but de décrire la structure d'une phase liquide composée d'alcools courts primaires, secondaires et tertiaires à température ambiante. Il a par la suite été montré (Van Leeuwen, 1996) que ce potentiel est également en mesure de prédire les propriétés de phases en température le long de la courbe de saturation liquide/vapeur pour les alcools courts jusqu'au propanol. Toutefois, pour les alcools plus longs, ce modèle devient beaucoup moins précis, et n'est donc pas prédictif.

Van Leeuwen (1996) a proposé une extension du modèle SKS (Smit-Karaborni-Siepmann) aux alcools primaires et secondaires. Bien que ce modèle permette de prédire convenablement les équilibres et propriétés de phases pour les alcools jusqu'à l'hexanol, ce modèle ne peut pas être considéré comme transférable, dans la mesure où un léger réajustement des paramètres Lennard-Jones des groupes  $\text{CH}_x$  en alpha de la fonction hydroxyle est nécessaire pour chaque alcool étudié.

Khare *et al.* (2004) ont proposé une extension du potentiel NERD aux alcools primaires. L'approche proposée est transférable pour cette famille d'alcool, et donne des résultats satisfaisants. Aucune extension n'a toutefois été proposée pour les alcools secondaires et tertiaires, ni pour des polyalcools. Le modèle a été évalué sur un mélange heptane + pentanol, ne présentant pas d'azéotrope : les résultats sont convenables malgré une sur-estimation de l'ordre de 20 % de la teneur en heptane dans les deux phases. La capacité de ce modèle à prédire l'azéotrope de mélanges alcool + hydrocarbure n'a pas été évaluée.

Chen *et al.* (2001) ont proposé une extension du modèle TraPPE-UA (Transferable Potential for Phase Equilibria – United Atoms) aux alcools primaires, secondaires et tertiaires, également applicable aux polyalcools. A l'heure actuelle, ce modèle transférable est probablement le plus complet et le plus précis pour la prédiction des équilibres et propriétés de phases de ces familles d'alcools. Toutefois, ce modèle présente des inconvénients notables. Tout d'abord, bien que la densité liquide à saturation soit prédite avec précision, les prédictions de la pression de saturation des corps purs s'écartent de manière significative des données expérimentales : en moyenne, l'écart relatif moyen est de l'ordre de 20 %, comme illustré sur la Figure 3-1. Il est clair qu'une amélioration peut être apportée sur ce point là. De plus, des nouveaux groupes CH et C situés en alpha de la fonction hydroxyle ont dû être introduits : la transférabilité des groupes CH et C des iso-alcane semble donc atteindre une limite. Ensuite, la simulation de polyalcools ou de molécules présentant un groupement hydroxyle et un autre groupement oxygéné nécessite un traitement particulier. Tout d'abord, les interactions électrostatiques des atomes situés en 1-4 (c'est-à-dire séparés par 3 liaisons) doivent être prises en compte, mais en les pondérant par un facteur empirique égal à  $\frac{1}{2}$ . De plus, suivant la position des groupements polaires, un potentiel répulsif de type  $a/r^{12}$  doit être introduit, dont la constante  $a$  doit être ajustée sur des données expérimentales. Cela nuit à la transférabilité à d'autres molécules multifonctionnelles. En conclusion, ce modèle peut être amélioré d'une part sur la prédiction des pressions de saturation des corps purs, et d'autre part sur le caractère transférable pour les molécules multifonctionnelles. Outre les corps purs, ce modèle a été évalué pour la prédiction de mélanges binaires alcool + hydrocarbure. Qualitativement, ce modèle est capable de reproduire le comportement azéotropique de tels mélanges. Toutefois, quantitativement, les pressions d'équilibre sont sur-évaluées (de l'ordre

de 30 %), ce qui peut s'expliquer par la mauvaise représentation des pressions de saturation des corps purs.

Enfin, une première tentative d'extension du potentiel AUA4 aux alcools primaires a été proposée par Perez-Pellitero *et al.* (2008). Nous dénommerons par la suite ce modèle "AUA-0". Ce modèle présente la particularité d'utiliser quatre charges électrostatiques, dont certaines délocalisées des noyaux atomiques. Les positions et intensités de ces charges sont ajustées pour reproduire le champ électrostatique entourant une molécule d'éthanol dans le vide, déterminé à partir d'un calcul quantique. Le jeu de charges ainsi déterminé conduit à un moment dipolaire de l'ordre de 1,71 D, en accord avec le moment dipolaire expérimental d'un alcool dans le vide. Par cette caractéristique, ce modèle diffère considérablement des autres modèles United Atoms précédemment présentés : en effet, ces derniers comportent tous 3 charges électrostatiques, positionnées sur les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, et dont l'intensité conduit à un moment dipolaire de l'ordre de 2,2 à 2,3 D, suivant le modèle. Cette sur-estimation se justifie par le fait qu'il peut être plus judicieux de mieux reproduire le moment dipolaire de la phase liquide que de la phase vapeur dans la mesure où aucun potentiel spécifique de polarisation n'est employé dans ces modèles. Avec cette nouvelle approche, le champ de force AUA-0 permet de bien reproduire les masses volumiques liquides. Toutefois, comme pour le champ de force TraPPE, les pressions de saturation sont nettement sur-évaluées (écarts avec l'expérimental supérieur à 30 % en moyenne), comme illustré sur la Figure 3-1.

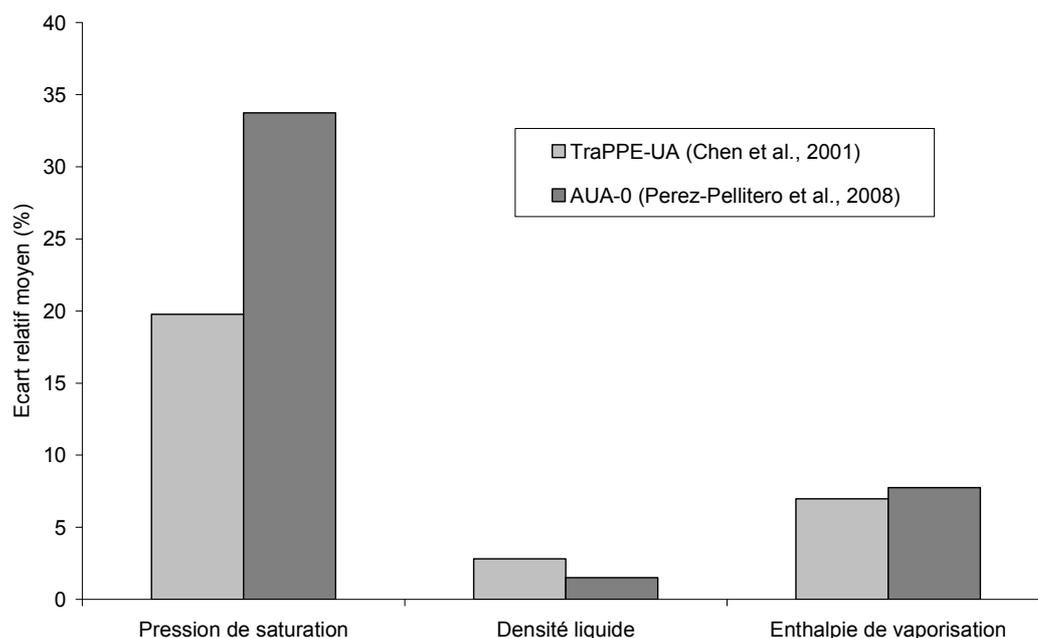


Figure 3-1. Ecart relatif moyen entre simulation et expérience (DIPPR) pour la série des alcools primaires obtenus avec les champs de forces TraPPE-UA et AUA-0.

En conclusion, cet état de l'art montre qu'aujourd'hui il n'existe pas de champ de force United Atoms qui soit à la fois précis sur la prédiction des propriétés corps purs à saturation, sur la prédiction des propriétés de mélanges, et complètement transférable en particulier pour les molécules multifonctionnelles. C'est pourquoi nous proposons de développer un nouveau champ de force, sur la base du potentiel AUA4, qui puisse combler ces lacunes. Nous en analyserons les points forts et les limites.

## 3.2 Développement du potentiel d'interaction

### 3.2.1 L'énergie intermoléculaire

#### 3.2.1.1 Energie de dispersion / répulsion

L'énergie de dispersion / répulsion  $U_{ij}^{LJ}$  entre deux centres de force  $i$  et  $j$  est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (eq. (1.3)) et les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour les interactions croisées (eq. (1.4) et (1.5)). Tous les paramètres des centres de force  $CH_x$  existant des hydrocarbures (cf. Ungerer *et al.*, 2005 pour une revue) sont directement repris sans modification. Seul un nouveau centre de force est introduit : le groupe hydroxyle  $OH$ . Il s'agit d'une approche AUA : les deux atomes  $O$  et  $H$  sont regroupés dans un même centre de force à l'image de ce qui est fait pour les groupes  $CH_x$ . Mais pour tenir compte de l'atome d'hydrogène, le centre de la sphère de Lennard-Jones n'est pas directement placé sur l'atome d'oxygène, mais légèrement décalé d'une distance  $\delta$  vers l'hydrogène le long de la liaison  $O-H$ . Au final, trois nouveaux paramètres sont donc à déterminer : les deux paramètres de Lennard-Jones  $\epsilon$  et  $\sigma$  du centre de force  $OH$ , et le déplacement  $\delta$ . Ces paramètres sont optimisés sur les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation du méthanol et éthanol à 325 et 450 K et du 1,3-propanediol à 500 et 600 K, suivant la méthodologie présentée dans le premier chapitre. Les paramètres optimisés sont donnés dans le Tableau 3-1.

#### 3.2.1.2 Energie électrostatique

Pour déterminer les charges électrostatiques, la première question à se poser concerne leur transférabilité. Il est en effet nécessaire de s'interroger sur la pertinence d'utiliser les mêmes charges électrostatiques d'une molécule d'alcool à l'autre. Comme illustré sur la Figure 3-2, les alcools linéaires et branchés ont des dipôles expérimentaux relativement proches (la variation du moment dipolaire entre le méthanol et l'hexanol par exemple est inférieure à 3 %, et inférieure à 2 % avec un alcool tertiaire comme le 2-méthylpropan-2-ol). Aussi, le fait d'utiliser un jeu de charges électrostatiques unique pour tous les alcools semble justifié.

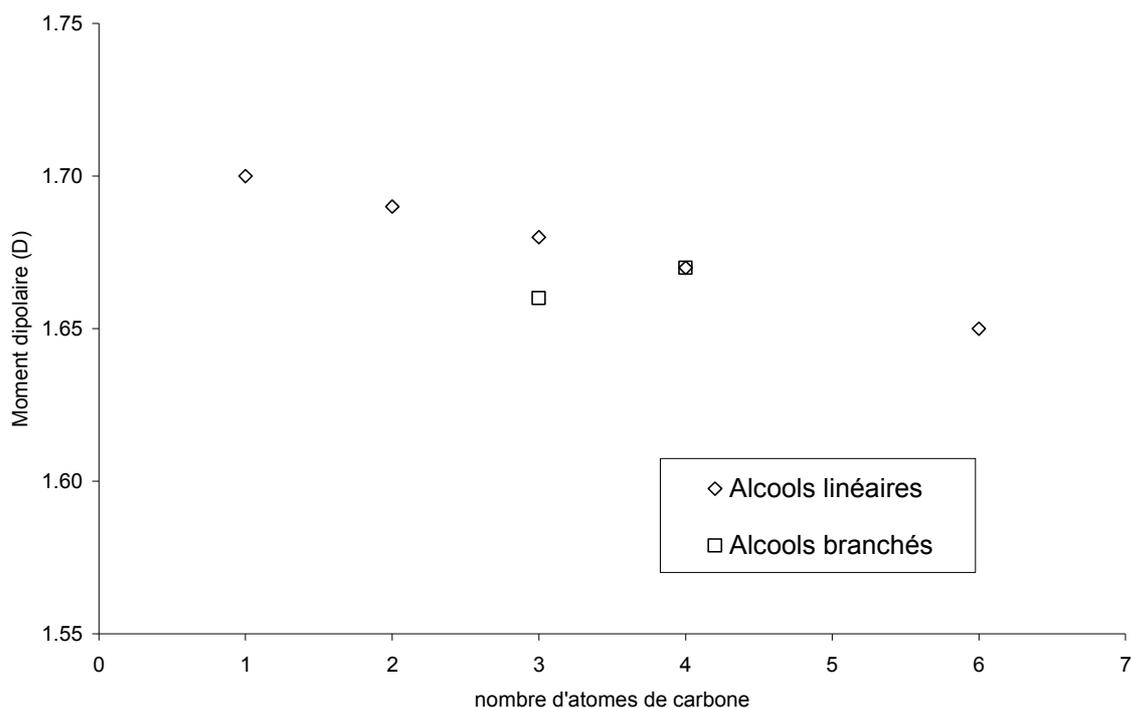


Figure 3-2. Moments dipolaires expérimentaux (phase gaz) d'alcools linéaires et branchés (source : DIPPR).

La méthodologie décrite dans la section 1.3.4.2 est mise en œuvre pour la détermination des charges électrostatiques :

a) *Choix d'un degré de théorie pour le calcul ab initio*

Différentes méthodes quantiques (B3LYP/6-311g\*\*, MP2/6-311g\*\* et B3LYP/CC-PVTZ) sont utilisées pour calculer le moment dipolaire de différents alcools linéaires dans le vide (Figure 3-3). Il apparaît clairement que la méthode B3LYP/6-311g\*\* est la plus précise pour ce calcul (écart maximum de 0,5 % pour les alcools courts).

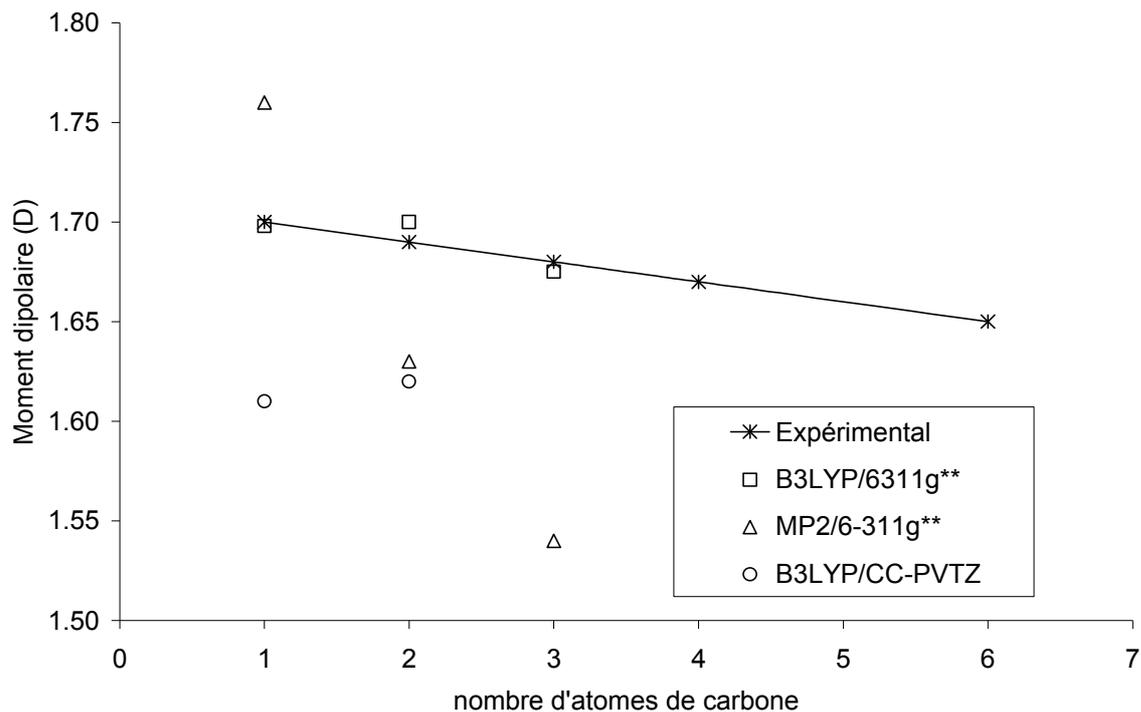


Figure 3-3. Calcul du moment dipolaire phase gaz de différents alcools linéaires par différentes méthodes quantiques.

#### b) Calcul du moment dipolaire en phase liquide

Un calcul quantique B3LYP/6-311g\*\* est effectué sur une molécule d'éthanol dans un milieu de constante diélectrique égale à celle de l'éthanol liquide (25,3). Le moment dipolaire résultant est calculé à partir de la densité électronique : pour l'éthanol, celui-ci vaut 2,22 D.

#### c) Détermination des charges électrostatiques

On détermine un jeu de charges électrostatiques ponctuelles  $q_i$  qui reproduit ce moment dipolaire liquide, les positions des charges étant définies par les paramètres intramoléculaires du champ de force. Le jeu de charges proposé par Jorgensen (1986) dans le modèle OPLS-UA permet une reproduction fidèle de ce moment dipolaire (2,22 D). Aussi, ce jeu de charges est adopté pour notre champ de force (cf. Tableau 3-1). Il s'agit d'une distribution de trois charges localisées sur l'atome de carbone du groupe  $CH_x$  portant la fonction alcool, sur l'atome d'oxygène et sur l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle (voir Figure 3-4).

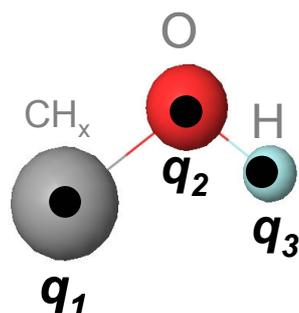


Figure 3-4. Représentation de la fonction alcool, avec trois charges électrostatiques  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  localisées sur l'atome de carbone du groupe  $CH_x$ , sur l'atome d'oxygène et sur l'atome d'hydrogène.

Tableau 3-1. Paramètres intermoléculaires du potentiel d'interaction pour les alcools.

Groupe	$\varepsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)
$CH_x$	AUA4 hydrocarbures (Ungerer <i>et al.</i> , 2005)			+0,265 si lié à l'atome O 0 sinon
O (OH)	125,01	3,081	0,010	-0,700
H (OH)	0	0	0	+0,435

A noter que l'ensemble des paramètres intermoléculaires utilisés dans ce travail de thèse est donné en annexe 1.

## 3.2.2 L'énergie intramoléculaire

### 3.2.2.1 Energie de vibration de liaison

Dans le modèle proposé, toutes les liaisons sont considérées comme rigides. Ainsi, l'énergie de liaison est nulle. Les longueurs des liaisons impliquant la fonction hydroxyle sont reprises du potentiel OPLS-UA (Jorgensen, 1986), les autres du champ de force AUA4 (Ungerer *et al.*, 2005).

Le fait de considérer les liaisons comme rigides est principalement motivé par un souci de cohérence avec les précédents développements du potentiel AUA4, dans lequel toutes les liaisons sont rigides. Dans le cadre de ce travail, l'influence de l'énergie de liaison sur les propriétés de phase a néanmoins été évaluée afin de s'assurer de la pertinence de cette hypothèse. Pour cela, cette contribution a été implémentée dans le code de simulation *GIBBS* (en utilisant la forme d'équation (1.33)), tout comme un mouvement spécifique, la *translation atomique*, qui permet d'échantillonner les élongations de liaisons. Ce mouvement consiste à déplacer un centre de force de la molécule dans une direction aléatoire de l'espace. L'amplitude du déplacement est ajustée au cours de la simulation de sorte que le taux d'acceptation de ce mouvement atteigne 40 %. Il faut noter que ce mouvement permet de modifier non seulement la longueur de la liaison entre l'atome et ses voisins, mais également les angles de pliage et les angles dièdres impliquant cet atome.

Afin de valider l'implémentation de cette énergie et de ce mouvement dans le code *GIBBS*, un système monophasique liquide contenant 200 molécules de 1,5-pentanediol a été simulé d'une part en Monte Carlo avec le code *GIBBS* et d'autre part en dynamique moléculaire avec le code *NEWTON*. Le potentiel utilisé est TraPPE-UA (Chen *et al.*, 2001), dans son extension aux liaisons flexibles (Kelkar *et al.*, 2007). La Figure 3-5 présente une comparaison des fonctions de distribution radiale intramoléculaires obtenues. Il ressort de cette figure un excellent accord entre les résultats générés par ces deux codes.

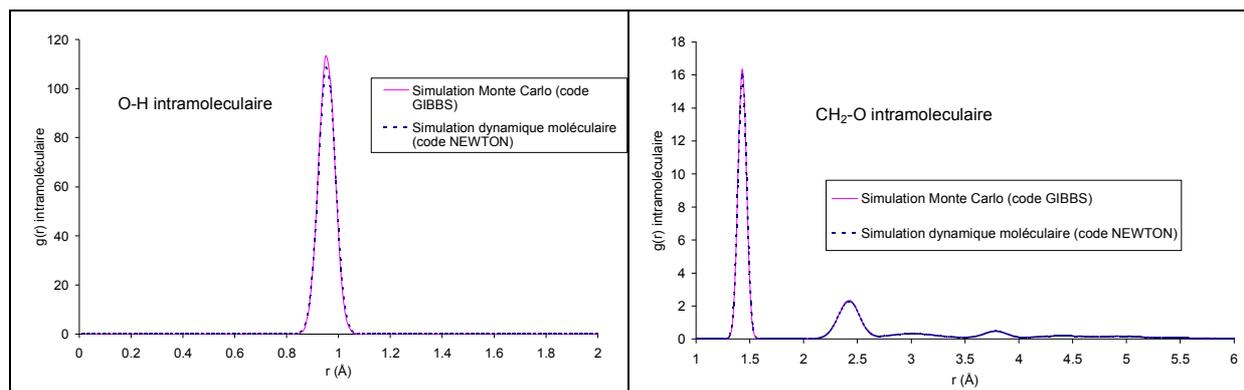


Figure 3-5. Comparaison des fonctions de distribution radiale intramoléculaires O-H et CH<sub>2</sub>-O dans le 1,5-pentanediol liquide à 300 K, 0,1 MPa, calculées avec le code *GIBBS* (Monte Carlo) et le code *NEWTON* (dynamique moléculaire).

Pour quantifier l'influence de cette contribution énergétique dans le calcul de propriétés et d'équilibres de phases, des simulations d'éthanol pur avec liaisons flexibles ont été menées de 300 à 425 K, et les résultats comparés à ceux obtenus en simulant le même système avec des liaisons fixes. Il en ressort globalement que les masses volumiques liquides sont très légèrement supérieures (+0,6 % en moyenne, différence qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude statistique des simulations (+/- 0,3 %)). Les pressions de saturation sont également légèrement impactées, avec une diminution de l'ordre de 8 %, valeur légèrement supérieure à l'incertitude statistique (+/- 5 %).

### 3.2.2.2 Energie de pliage et torsion

L'énergie de pliage est calculée à partir du potentiel harmonique présenté précédemment (eq. (1.34)). Les paramètres impliquant la fonction hydroxyle sont repris du champ de force AMBER (Cornell *et al.*, 1995), les autres du champ de force AUA4. Les énergies de torsion sont calculées à partir de l'équation (1.37). Les paramètres de torsion impliquant la fonction hydroxyle sont repris du champ de force OPLS-UA, les autres du champ de force AUA4. Enfin, un potentiel Lennard-Jones 12-6 est utilisé pour calculer les interactions de répulsion-dispersion entre deux centres de force d'une même molécule séparés par plus de 3 liaisons. Les mêmes paramètres que le Lennard-Jones intermoléculaire sont utilisés. Tous les paramètres relatifs à l'énergie intramoléculaire sont reportés en annexe 2.

## 3.3 Résultats des calculs d'équilibres de phases de corps purs

### 3.3.1 Détails des simulations

Les calculs d'équilibres de phases des corps purs sont réalisés dans l'ensemble de Gibbs-NVT. Un total de 300 molécules est utilisé pour chaque système, excepté proche du point critique (typiquement pour des températures réduites supérieures à 0,8) où jusqu'à 700 molécules sont utilisées. Pour certaines températures, des simulations avec deux fois plus de molécules ont été refaites, pour estimer d'éventuels effets de taille. Ceux-ci sont trouvés égaux à 0,6 % pour la densité liquide, 6 % pour la pression de saturation et 0,6 % pour l'enthalpie de vaporisation, ce qui est inférieur à l'incertitude statistique des simulations (voir annexe 3). Les simulations ont été effectuées sur 50 millions d'itérations, incluant une période d'équilibrage de 20 millions d'itérations, une itération correspondant à un mouvement Monte Carlo unique. Pour les interactions Lennard-Jones, un rayon de coupure sphérique égal à la moitié de la boîte de simulation est utilisé, et des corrections longue distance sont appliquées (Allen *et al.*, 1987). Les interactions électrostatiques sont calculées à partir de la méthode d'Ewald avec un nombre de vecteurs  $k$  égal à 7 et une largeur de gaussienne égale à 2 en unités réduites. Les différents mouvements Monte Carlo et leur probabilité d'essai sont les suivants : translation et rotation moléculaire (20 % chacun), recroissance (20 %) avec biais configurationnel (Frenkel *et al.*, 1996), transfert de molécule (39,5 %) avec biais d'insertion (Mackie *et al.*, 1997) et changement de volume (0,5 %). Les amplitudes des translations, rotations et changements de volume sont ajustées au cours de la simulation pour atteindre un taux d'acceptation de 40 %.

Les températures et masses volumiques critiques sont calculées par la méthodologie décrite dans la section 2.2.4.4. Enfin, les températures d'ébullition sont estimées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron (Ungerer *et al.*, 2005).

### 3.3.2 Résultats

Les Figure 3-6 à Figure 3-8 présentent les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des huit mono-alcools étudiés. De plus amples détails sur les valeurs numériques sont fournis en annexe 3. On rappelle que le potentiel d'interaction a été ajusté sur les propriétés du méthanol, éthanol et 1,3-propanediol. Pour les autres molécules étudiées dans cette section, il s'agit donc de pures prédictions.

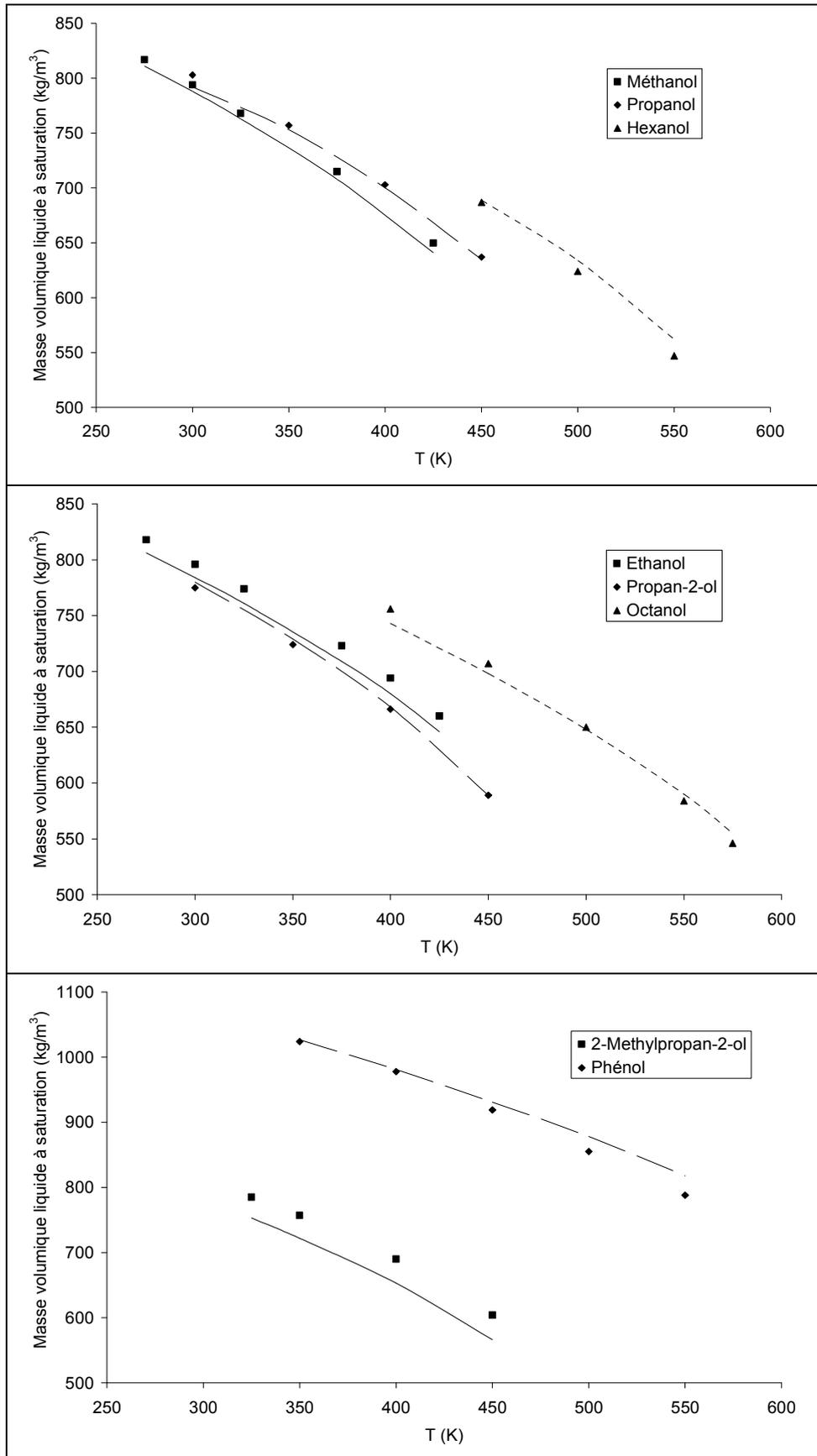


Figure 3-6. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-alcools étudiés.

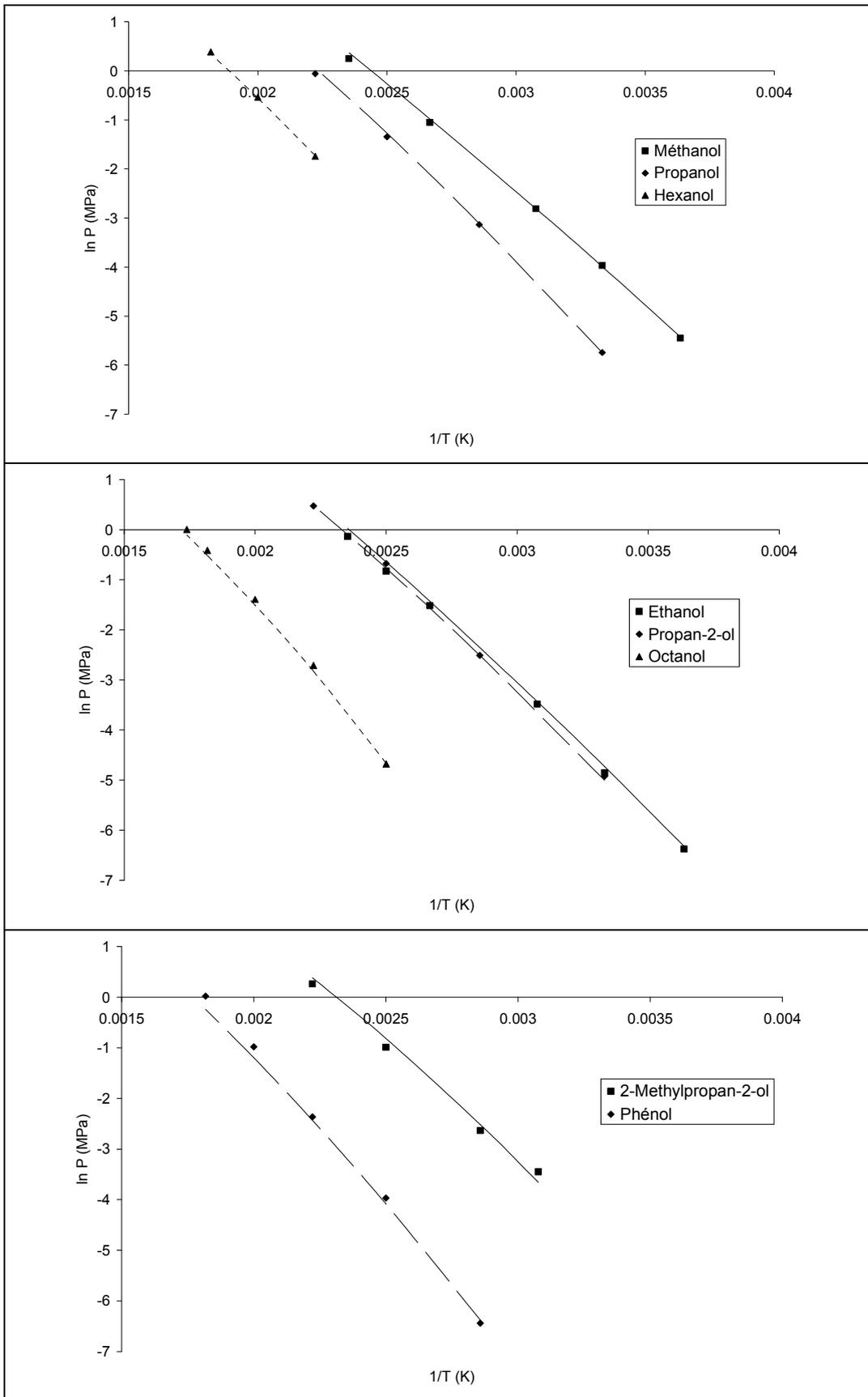


Figure 3-7. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-alcools étudiés.

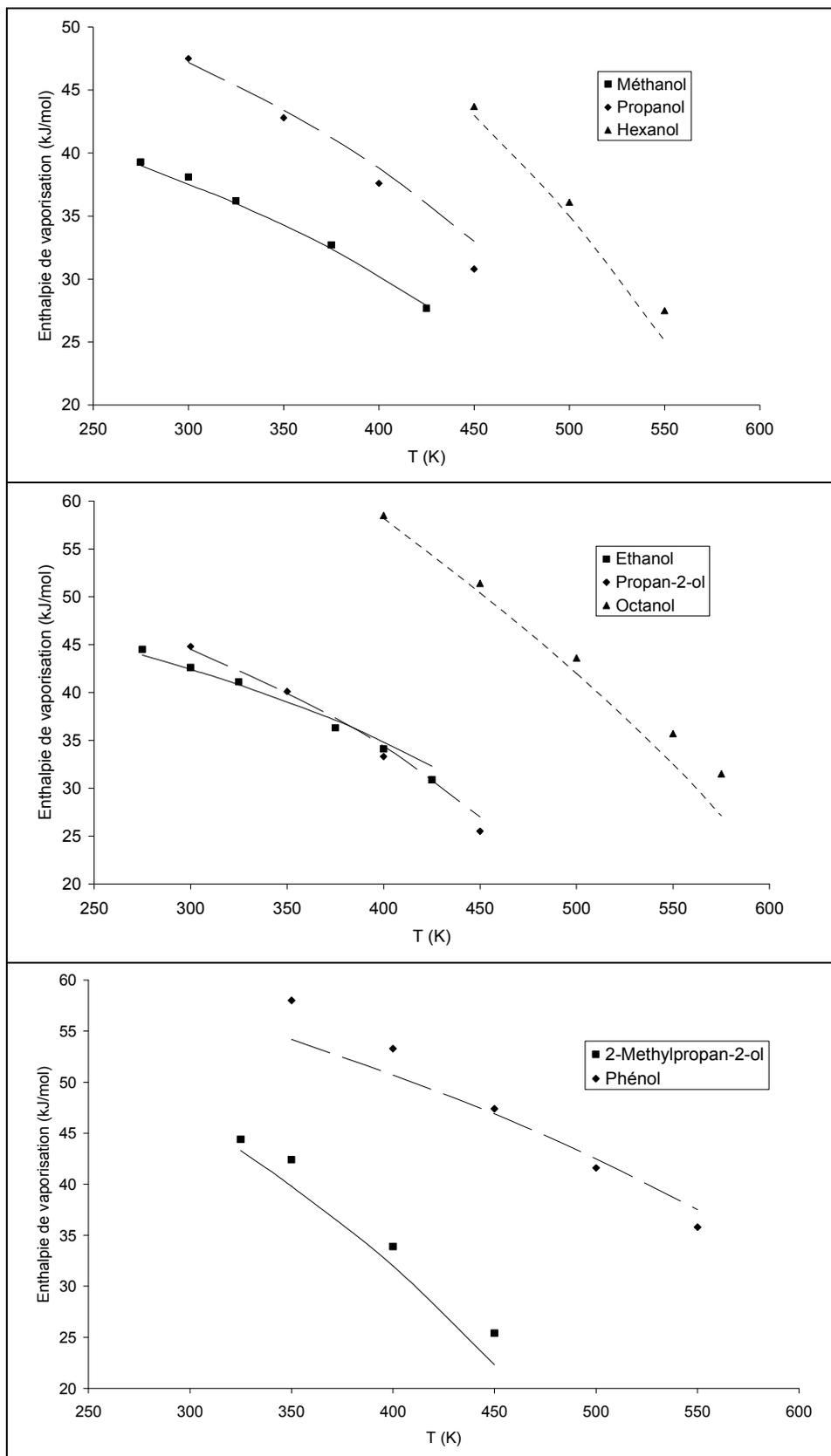


Figure 3-8. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-alcools étudiés.

Une synthèse des résultats obtenus avec ce nouveau champ de force est donnée sur les Figure 3-9 et Figure 3-10. Sur la Figure 3-9 sont reportés les écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,55 à 0,9. Sur la Figure 3-10 sont reportés les écarts entre les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition.

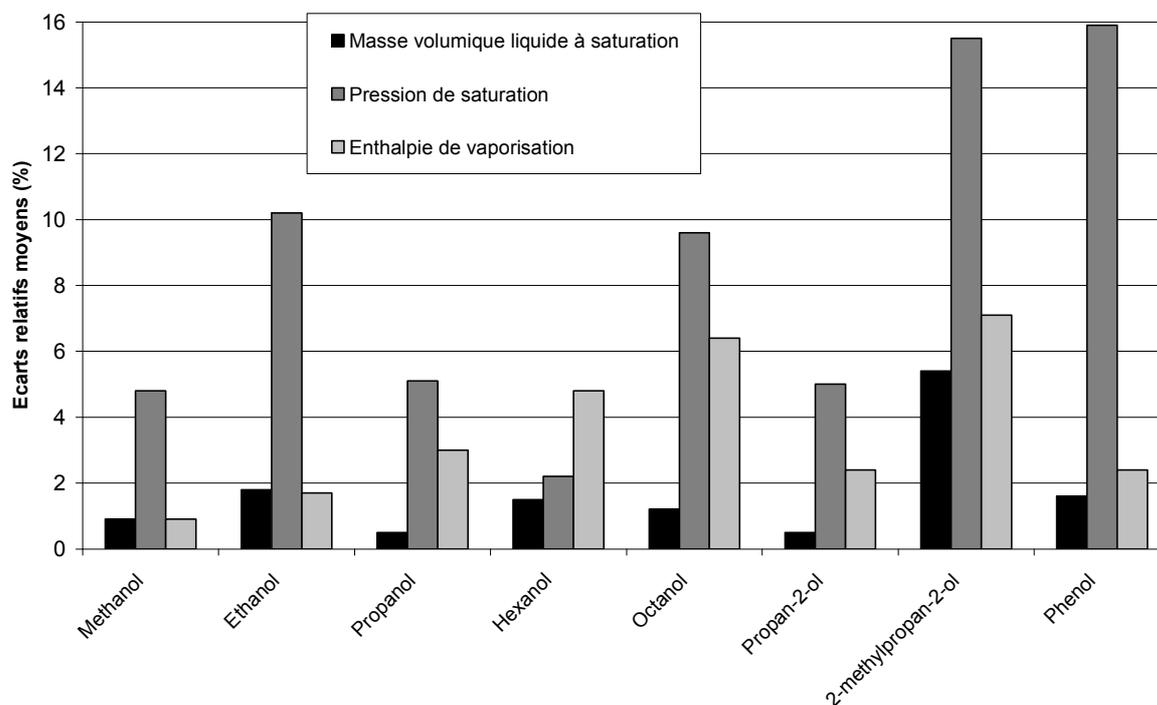


Figure 3-9. *Écarts relatifs moyens entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).*

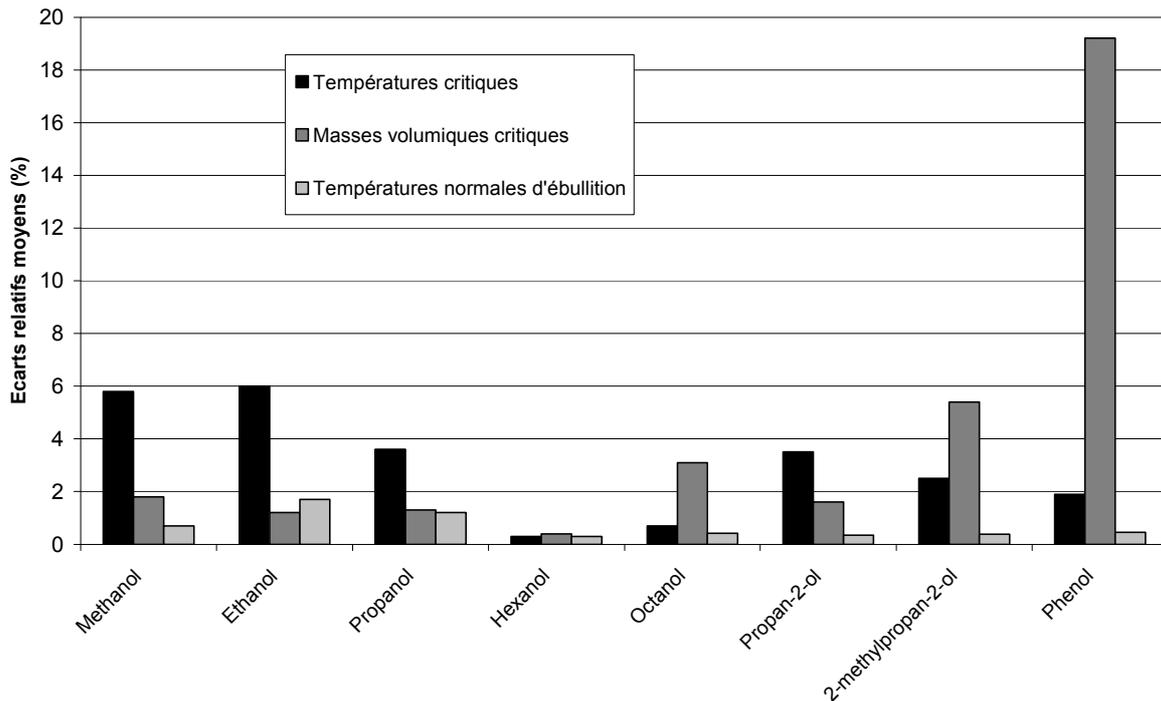


Figure 3-10. Écarts relatifs moyens entre températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).

Ces figures montrent un bon accord général entre données calculées et données expérimentales, pour toutes les familles d'alcools étudiées. Les écarts moyens sur la prédiction de la masse volumique liquide à saturation ne dépendent pas de la longueur de la chaîne carbonée, et n'excèdent pas 2,1 % (hexan-1-ol). Cette propriété est également bien prédite pour le propan-2-ol, mais légèrement surestimée pour le 2-méthylpropan-2-ol (écarts jusqu'à 6 %). Concernant les prédictions de pressions de saturation, l'écart relatif global sur les alcools non aromatiques se situe autour de 8 %, ce qui représente une nette amélioration par rapport aux modèles United Atoms existants (voir Figure 3-11). Pour le phénol, l'écart moyen est de 15 %, ce qui, là-encore, est une amélioration notable comparé à d'autres modèles United Atoms (Perez-Pellitero *et al.*, 2008) où l'écart atteint 30 % pour cette molécule. Il faut préciser que cet écart est déjà celui observé sur la prédiction des pressions de saturation des alkylbenzènes avec le potentiel AUA4 : l'écart observé sur le phénol provient en grande partie de la partie hydrocarbonée. Les enthalpies de vaporisation sont également en bon accord avec les données expérimentales, avec des écarts moyens de l'ordre de 5 %. Enfin, les propriétés critiques sont prédites avec des écarts très raisonnables. On notera néanmoins une sous-estimation notable (18 %) de la masse volumique critique du phénol.

Au final, comme l'illustre la Figure 3-11, ce nouveau potentiel apporte une nette amélioration par rapport aux principaux potentiels United Atoms de la littérature.

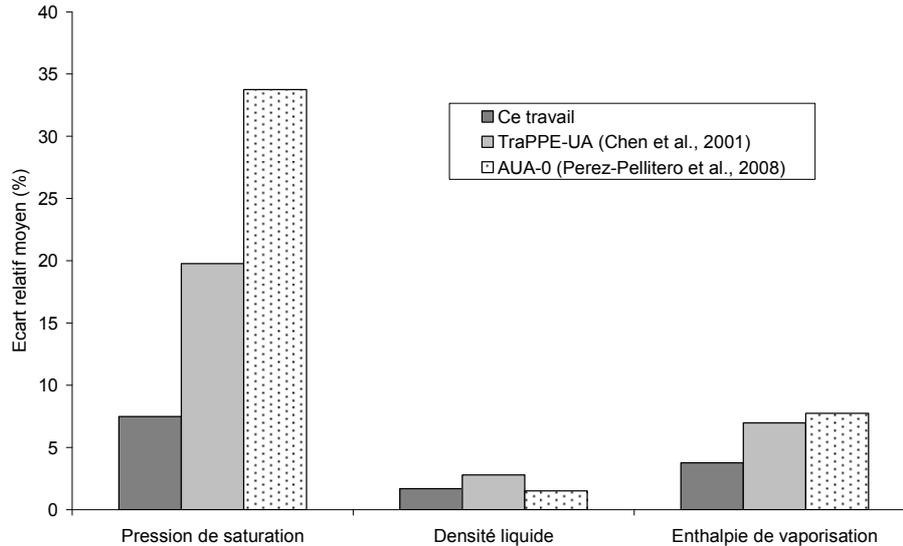


Figure 3-11. Comparaison des écarts relatifs moyens obtenus avec ce nouveau potentiel et ceux de la littérature pour les mono-alcools, sur la gamme de température réduite de 0,6 à 0,9.

## 3.4 Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges binaires

La transférabilité d'un champ de force se mesure également à sa capacité à simuler des mélanges plus ou moins complexes. Dans le cadre de ce travail de thèse, il est important d'évaluer la précision du calcul de mélanges impliquant des alcools et des hydrocarbures, en particulier pour la simulation de biocarburants. Dans de nombreux cas, ces mélanges présentent un azéotrope en raison de la différence de polarité entre ces familles de molécules, et il est nécessaire de s'assurer que le nouveau champ de force proposé permet de reproduire un tel comportement.

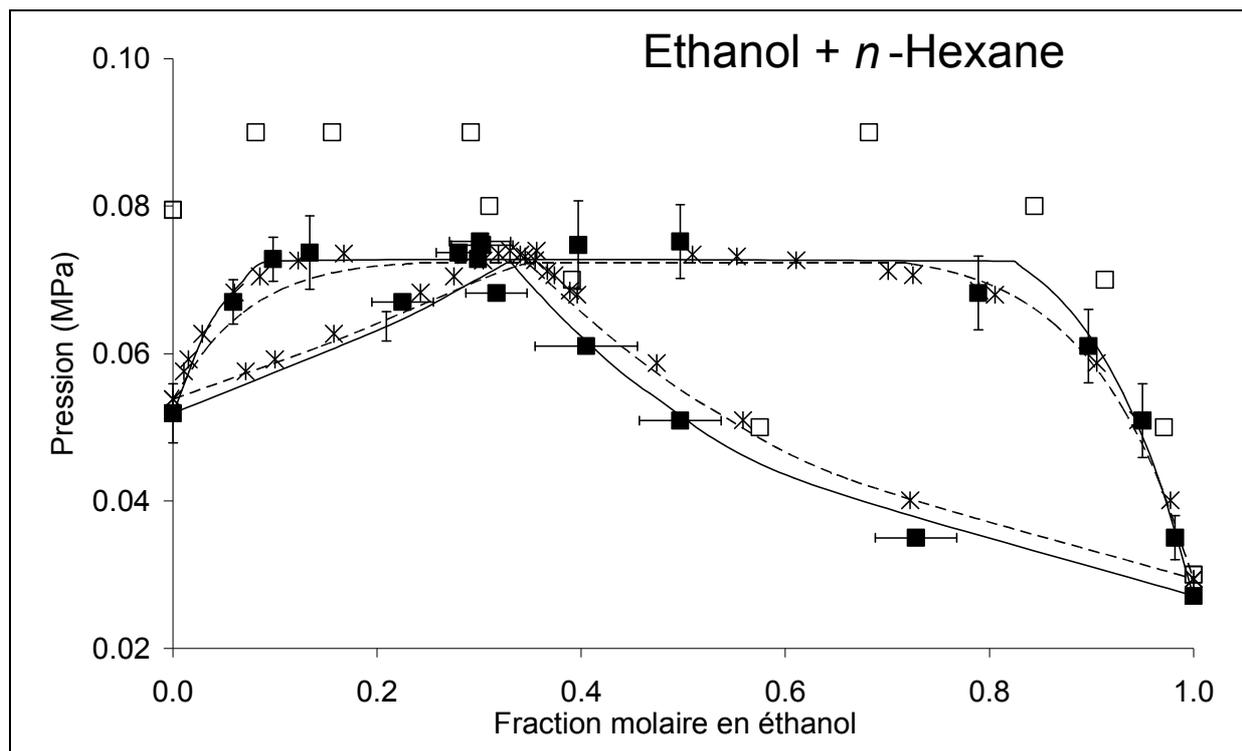
### 3.4.1 Détails des simulations

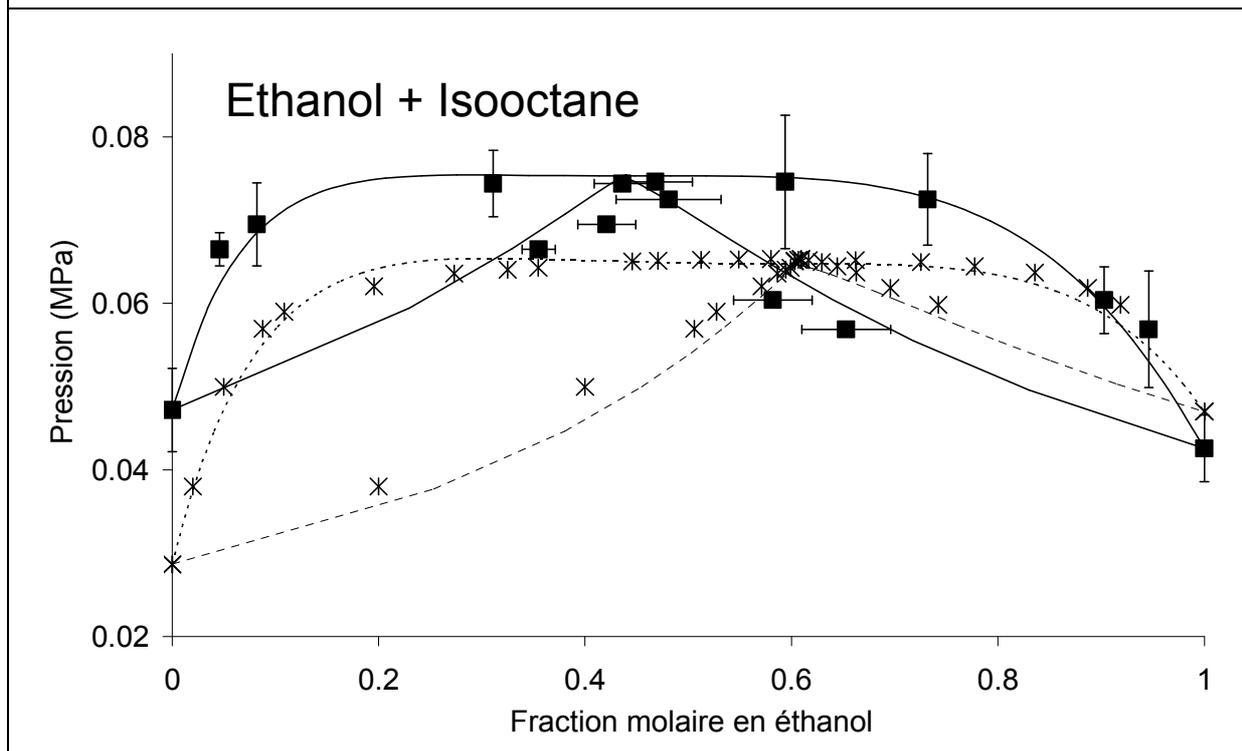
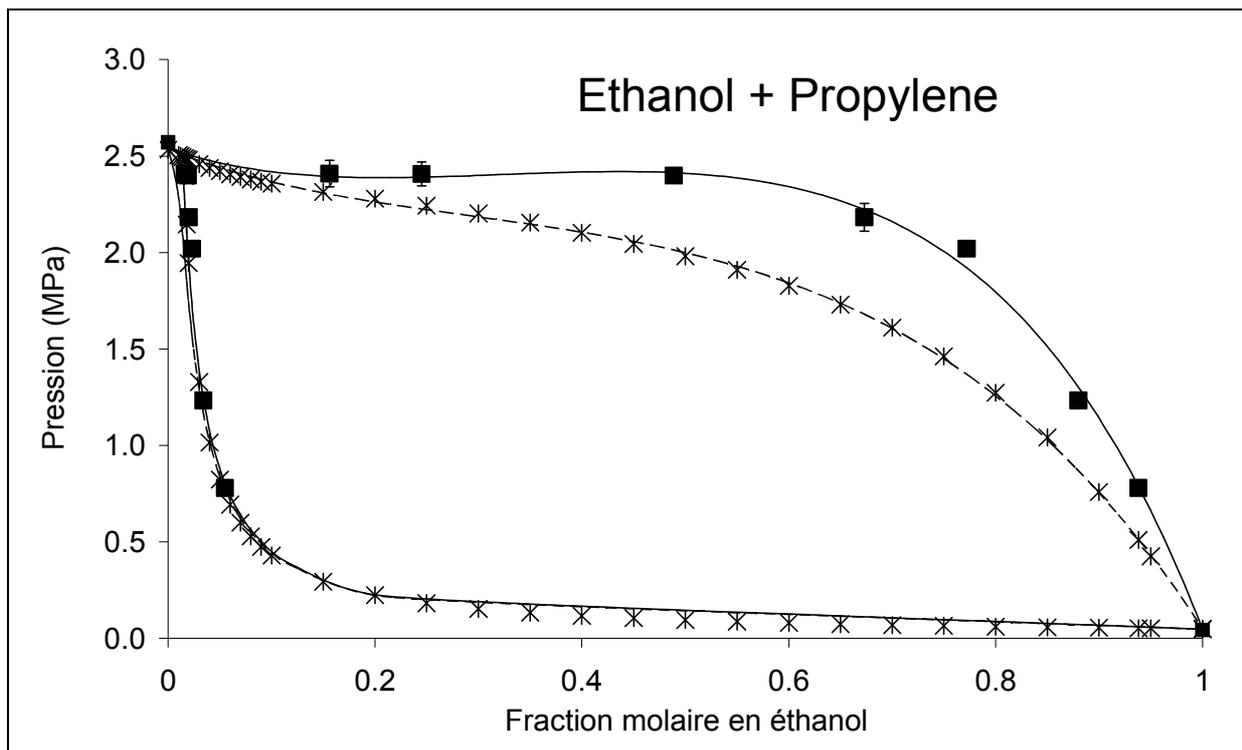
Les mélanges binaires étudiés sont simulés avec la méthode hybride dans le pseudo-ensemble point de bulle, comme décrit dans la section 2.3.2.3. Dans une simulation typique, les simulations BPMC et GEMC-NVT impliquent une étape d'équilibrage allant de 20 à 50 millions de pas et une étape de production de 50 millions d'itérations. Le nombre initial de molécules est de 500 en phase liquide et 10 en phase vapeur. Toutes les autres conditions de simulations sont similaires à celles utilisées pour la simulation des corps purs. Pour la simulation BPMC, les mouvements de transfert sont remplacés par des mouvements d'insertion/destruction de molécules en phase vapeur.

On insistera également sur le fait que les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées sans ajout de paramètres d'interaction binaire empiriques.

### 3.4.2 Résultats

Des mélanges binaires d'éthanol et d'hydrocarbures de différentes familles sont simulés : éthanol + *n*-hexane à 323,15 K, éthanol + propylène à 333,15 K, éthanol + isooctane à 333,15 K et éthanol + toluène à 348,15 K (Figure 3-12). Le potentiel AUA4 est utilisé pour modéliser les hydrocarbures (Ungerer *et al.*, 2005). A noter que pour le toluène, un modèle sans charges électrostatiques a été utilisé (Ahunbay *et al.*, 2005). Pour chaque mélange binaire, les points expérimentaux et les résultats de simulation sont également fittés à l'aide du modèle d'activité UNIQUAC. La procédure de calcul ainsi que les paramètres binaires ajustés de ce modèle d'activité sont donnés en annexe 4.





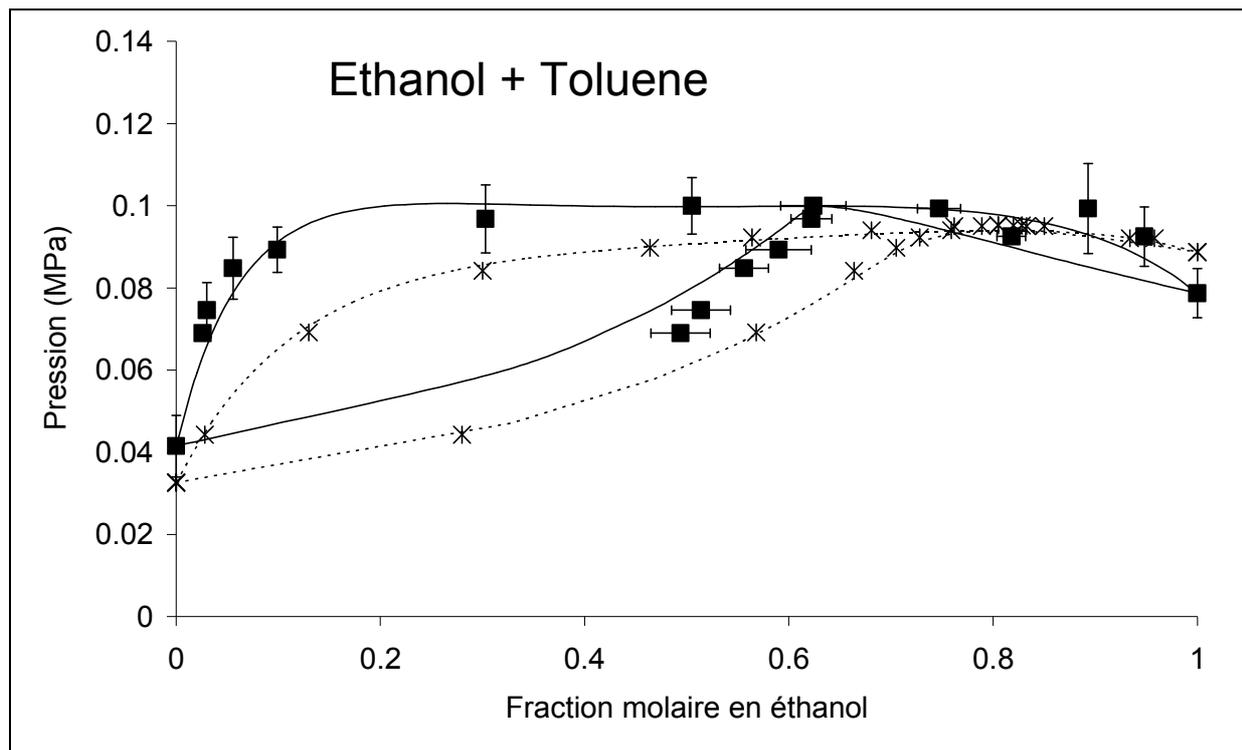


Figure 3-12. Mélanges éthanol + *n*-hexane à 323,15 K, éthanol + propylène à 333,15 K, éthanol + isooctane à 333,15 K, et éthanol + toluène à 348,15 K. Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour les alcools. Les croix sont les données expérimentales (respectivement Diaz Pena, 1970 ; Rojas et al., 1997 ; Hiaki et al., 1994 et Guzman et al., 1981). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales). Sur la figure éthanol + *n*-hexane sont également reportés les résultats obtenus avec le champ de force TraPPE-UA (carrés vides) (Chen et al., 2001).

Ces figures montrent un bon accord entre la simulation avec ce nouveau potentiel d'interaction et l'expérience pour la prédiction des diagrammes binaires pression-composition. D'une manière qualitative, l'existence d'un azéotrope (si présent expérimentalement) est correctement prédite par les simulations. Quantitativement, le mélange éthanol + *n*-hexane est remarquablement bien prédit : les écarts moyens obtenus sur le calcul de la pression de bulle et de la fraction d'éthanol en phase vapeur sont respectivement de 3 et 9 %. Pour les trois autres mélanges, les écarts sont en moyenne sensiblement plus importants : 17 et 12 % pour le binaire éthanol + propylène, 17 et 21 % pour le binaire éthanol + isooctane, et 9 et 17 % pour le binaire éthanol + toluène. Ces écarts restent néanmoins très acceptables compte-tenu du fait qu'il s'agit de calculs purement prédictifs, c'est-à-dire que le champ de force est directement transféré aux mélanges sans ajout de paramètres d'interaction binaire empiriques.

L'obtention de ce degré de précision pour la prédiction des équilibres de phases des mélanges binaires est particulièrement remarquable si l'on rappelle que le champ de force utilisé n'a été développé qu'à partir de propriétés de corps purs. En effet, pour reproduire correctement les diagrammes pression-composition de mélanges, il est nécessaire d'avoir simultanément une bonne précision de la pression de saturation des corps purs et un bon équilibre entre les forces dispersives et électrostatiques (Stubbs et al., 2004 ; Potoff et al., 2001). Différentes études de mélanges polaires contenant des gaz légers, des alcanes et des

alcools ont été proposées dans la littérature, et mettent souvent en évidence la nécessité de modifier le champ de force pour espérer atteindre une précision raisonnable. Cela se traduit le plus souvent par l'ajout de paramètres d'interaction binaire empiriques sur le paramètre  $\varepsilon$  et/ou  $\sigma$  du potentiel Lennard-Jones, ajustés sur les données expérimentales du mélange en question (e.g. Vrabec *et al.*, 1997 ; Liu *et al.*, 1998 ; Stoll *et al.*, 2003 ; Schnabel *et al.*, 2005). Une alternative consiste à changer les règles de combinaison, plus particulièrement quand les groupes formant les molécules ont des paramètres de taille ou d'énergie très différents (e.g. Potoff *et al.*, 1999 ; Ungerer *et al.*, 2004). Il a aussi été suggéré de tenir compte explicitement de la polarisabilité des molécules (Delhommelle *et al.*, 2000b), ou encore de ré-ajuster les charges électrostatiques des corps purs en incorporant dans la base de régression des données de mélanges (Potoff *et al.*, 2001). Toutes ces modifications montrent les limites de la transférabilité aux mélanges des champs de force utilisés. Aussi, le fait de pouvoir se passer de ces empirismes est un avantage certain du champ de force proposé dans ce travail pour les alcools.

### 3.4.3 Pistes d'amélioration

Parmi les différents binaires étudiés, le cas éthanol + isooctane est certainement celui pour lequel les résultats de simulations s'écartent le plus des données expérimentales. La sur-estimation de la pression de bulle du mélange peut principalement s'expliquer par une mauvaise représentation de l'isooctane pur : la pression de vapeur de ce corps pur est en effet prédite avec près de 40 % d'écart à cette température, ce qui se répercute sur le reste du diagramme. La qualité de la prédiction des diagrammes binaires étant fortement liée à celle des corps purs, une piste d'amélioration consiste donc à travailler sur la restitution des propriétés des corps purs.

En pratique, deux voies sont envisageables. La première consiste à ré-optimiser un ou plusieurs centres de force du corps pur considéré de façon à mieux reproduire sa courbe de pression de saturation. Dans le cas de l'isooctane par exemple, il peut être envisagé de ré-optimiser les paramètres Lennard-Jones du carbone quaternaire sur la base des propriétés de l'isooctane. Une deuxième voie consisterait à appliquer une méthodologie décrite par Lisal *et al.* (1999) : celle-ci consiste à modifier, dans l'ensemble de Gibbs, la probabilité d'acceptation des mouvements de transfert d'une molécule depuis la phase liquide vers la phase vapeur en la pondérant par un facteur égal au rapport de la pression de saturation expérimentale  $P_{sat}^{exp}$  sur la pression de saturation calculée  $P_{sat}^{calc}$  déterminée lors de simulations préliminaires. En reprenant les notations de la section 2.3.1, cela revient à calculer, si  $A$  désigne la phase liquide et  $B$  la phase vapeur :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{P_{sat}^{exp}}{P_{sat}^{calc}} \frac{N_A V_B}{(N_B + 1) V_A} \exp(-\beta \Delta U) \right) \quad (3.1)$$

Pour un transfert d'une molécule depuis la phase vapeur  $B$  vers la phase liquide  $A$ , la probabilité d'accepter ce mouvement s'écrit :

$$P^{acc}(a \rightarrow b) = \min \left( 1, \frac{P_{sat}^{calc}}{P_{sat}^{exp}} \frac{N_B V_A}{(N_A + 1) V_B} \exp(-\beta \Delta U) \right) \quad (3.2)$$

Nous avons choisi de tester la première solution, qui permet d'ouvrir de plus larges perspectives : en effet, une fois la molécule ré-optimisée, celle-ci pourra être utilisée pour améliorer n'importe quel mélange la mettant en œuvre. Les paramètres Lennard-Jones du carbone quaternaire ( $\varepsilon/k = 15,04$  K,  $\sigma = 2,44$  Å (Bourasseau, 2003)), initialement optimisés sur la molécule de neopentane, ont ainsi été ré-optimisés sur la base des masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation de l'isooctane pur. Les paramètres optimisés ainsi que les écarts moyens obtenus sur la gamme de températures réduites [0,65 – 0,8] entre l'ancien et le nouveau potentiel sont donnés dans les Tableau 3-2 et Tableau 3-3 respectivement.

Tableau 3-2. Paramètres du carbone quaternaire optimisés sur les propriétés de l'isooctane pur.

$\varepsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)
20,70	2,79

Tableau 3-3. Ecart relatifs moyens (%) obtenus sur les propriétés à saturation de l'isooctane.

	Carbone quaternaire (Bourasseau, 2003)	Carbone quaternaire optimisé sur l'isooctane
Masse vol. liquide	1,1	3,1
Pression de saturation	42,6	5,5
Enthalpie de vaporisation	3,1	1,9

La Figure 3-13 présente le diagramme binaire éthanol + isooctane simulé avec ce nouveau potentiel.

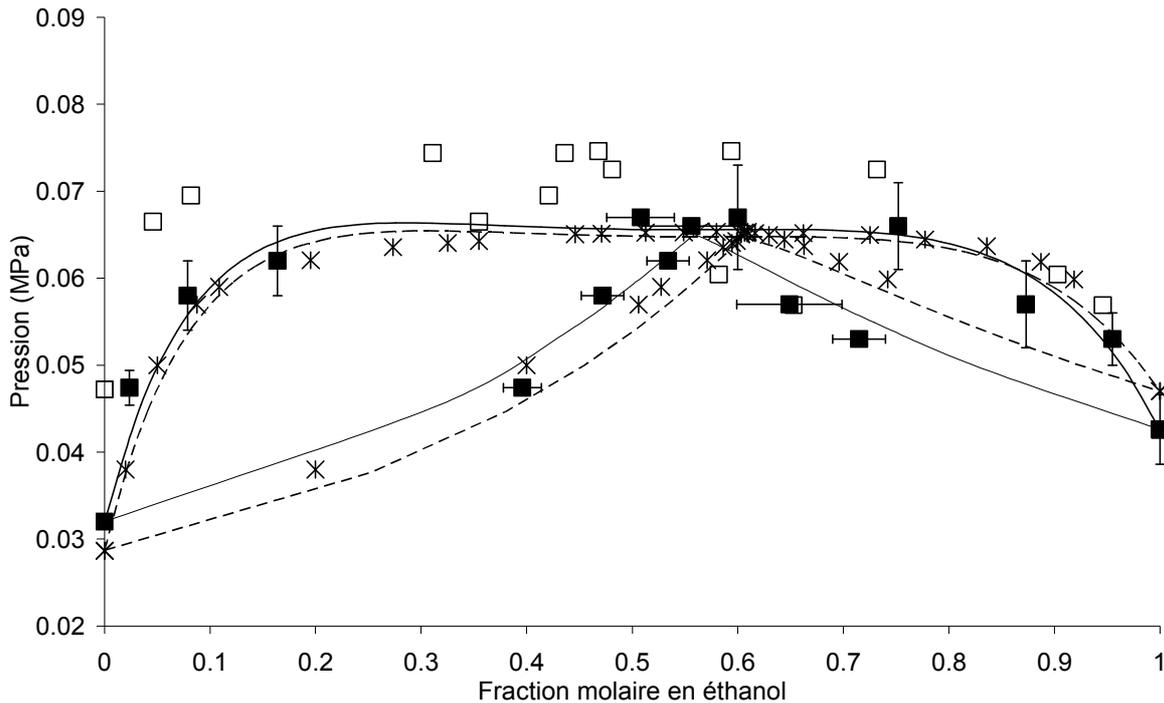


Figure 3-13. Mélange éthanol + isooctane à 333,15 K. Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour l'isooctane, et les symboles creux avec l'ancien potentiel (voir Figure 3-12). Les croix sont les données expérimentales (Hiaki *et al.*, 1994). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNQUAC (ligne pleine : fit des données de simulation, ligne pointillée : fit des données expérimentales).

Cette figure met en évidence un net gain en précision avec le nouveau potentiel pour l'isooctane, ce qui valide cette piste d'amélioration.

## 3.5 Structure de la phase liquide

### 3.5.1 Corps purs

Les alcools sont des molécules associatives qui ont la capacité de former des liaisons hydrogènes. L'analyse de la structure de la phase liquide permet de les mettre en évidence. Le potentiel ayant été ajusté uniquement sur la base de données d'équilibre de phases, il est nécessaire de s'assurer au préalable que la structure de la phase liquide est correctement prédite. Pour cela, les fonctions de distribution radiale CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-O, O-O et O-H du méthanol liquide à 300 K prédites par les simulations et déterminées expérimentalement (Yamaguchi *et al.*, 1999) sont comparées sur la Figure 3-14. Celle-ci met en évidence un bon accord entre simulation et expérience. Pour les fonctions O-O et O-H, on notera un très léger décalage, de l'ordre de 0,1 Å. Néanmoins, le nombre de pics et leur intensité sont correctement prédits.

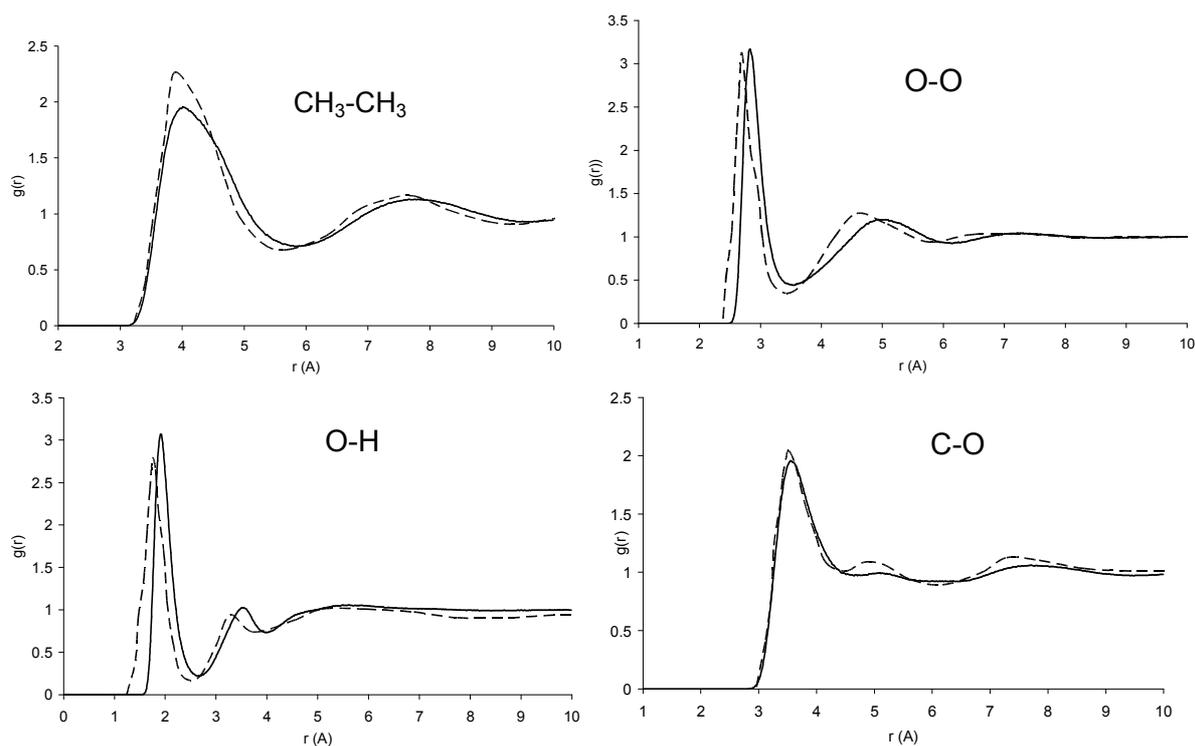


Figure 3-14. Fonctions de distribution radiales  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{O-O}$ ,  $\text{O-H}$  et  $\text{CH}_3\text{-O}$  expérimentales (trait pointillé, Yamaguchi et al., 1999) et simulées (trait plein) dans le méthanol liquide à 300 K.

En simulation moléculaire, il est commun d'utiliser des critères géométriques pour définir l'existence d'une liaison hydrogène. Les critères les plus fréquents sont la distance entre deux atomes d'oxygène  $\text{O-O}'$  et l'angle formé par l'atome d'oxygène O, son atome d'hydrogène voisin H, et un second atome d'oxygène  $\text{O}'$  (cf. illustration Figure 3-15). Dans le cadre de ce travail de thèse, un code d'analyse des configurations équilibrées de la phase liquide a ainsi été mis au point afin de quantifier la structuration du liquide par des liaisons hydrogènes au travers de ces critères géométriques. La Figure 3-16 montre le nombre de liaisons hydrogènes par molécule de méthanol en fonction de la distance  $\text{O-O}'$  et de l'angle  $\text{O-H-O}'$ .

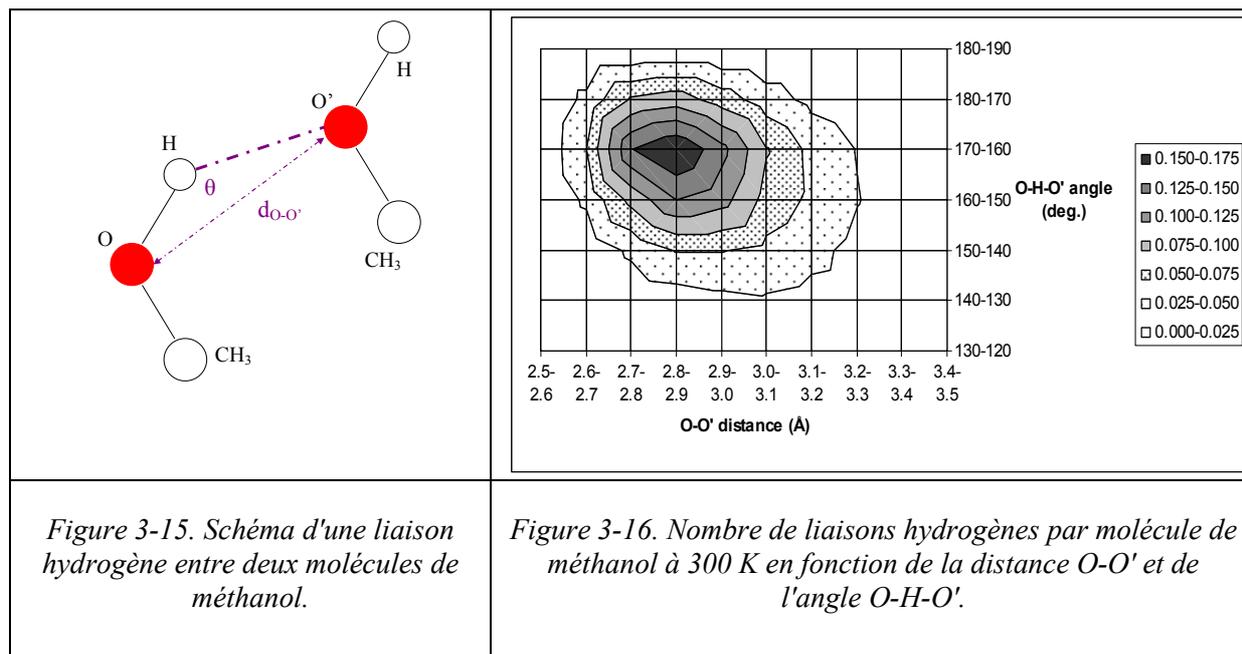


Figure 3-15. Schéma d'une liaison hydrogène entre deux molécules de méthanol.

Figure 3-16. Nombre de liaisons hydrogènes par molécule de méthanol à 300 K en fonction de la distance O-O' et de l'angle O-H-O'.

Cette figure montre que dans le méthanol, la liaison hydrogène est fortement orientée avec un angle variant de 140 à 180°. La caractérisation d'une liaison hydrogène est donc principalement sensible au critère de distance. Aussi, pour la définition de la liaison hydrogène, nous avons choisi de ne pas introduire de critère d'angle, et de considérer qu'une liaison hydrogène existe uniquement si les deux atomes d'oxygène sont séparés par une distance comprise entre 2,5 et 3,5 Å (ces valeurs correspondent aux bornes du premier pic de la fonction de distribution radiale O-O'). Avec ce critère, nous obtenons un nombre moyen de liaisons hydrogènes par molécule de méthanol de 1,92, ce qui est en bon accord avec des données expérimentales (diffraction de rayons X) qui reportent une valeur autour de 2 (Wertz *et al.*, 1967 ; Harvey, 1938) et les résultats des modèles OPLS-UA (Jorgensen, 1986) et TraPPE-UA (Chen *et al.*, 2001). Des résultats similaires sont obtenus pour les autres alcools étudiés, comme illustré dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Nombre de liaisons hydrogènes par molécule d'alcool mesuré expérimentalement et calculé avec ce nouveau potentiel et avec le potentiel TraPPE-UA (Chen *et al.*, 2001).

	Expérimental	Simulation - Notre potentiel	Simulation - Potentiel TraPPE-UA
Méthanol	2 (Harvey <i>et al.</i> , 1938) (Wertz <i>et al.</i> , 1967)	1,92	2,07
Éthanol	2 (Wertz <i>et al.</i> , 1967)	1,91	2,03
Propan-1-ol		1,89	2,01
Hexan-1-ol		1,85	
Octan-1-ol		1,88	2,07
Propan-2-ol		1,86	2,00
2-Méthylpropan-2-ol	2 (Narten <i>et al.</i> , 1979)	1,85	1,90
Phénol		1,83	

La fraction d'atomes d'hydrogène hydroxyle non-associés, c'est-à-dire non engagés dans une liaison hydrogène, peut également être déterminée. Pour le méthanol et l'éthanol, Luck *et al.* (1980) ont acquis des données expérimentales par spectroscopie infrarouge. La Figure 3-17 présente une comparaison entre ces données et celles calculées avec notre modèle.

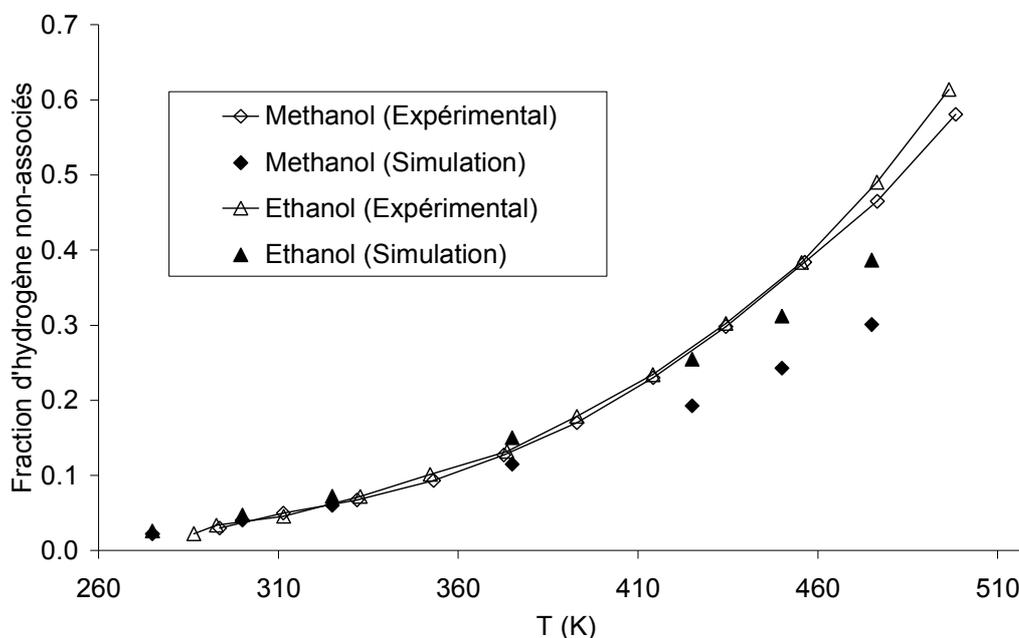


Figure 3-17. Fraction d'atomes d'hydrogène non-associés dans le méthanol et éthanol liquide mesurée expérimentalement (Luck *et al.*, 1980) et calculée par notre modèle.

Cette figure montre un bon accord entre les données expérimentales et celles issues de la simulation. L'écart s'accroît lorsque l'on se rapproche du point critique, ce qui peut s'expliquer par des incertitudes expérimentales et statistiques beaucoup plus grandes dans cette région.

Au final, l'ensemble de ces comparaisons entre résultats de simulation et résultats expérimentaux confirme bien la capacité de notre champ de force à prédire correctement la structure de la phase liquide.

### 3.5.2 Mélanges

La structure de la phase liquide à 298 K de trois mélanges binaires a été analysée : méthanol + *n*-hexane, éthanol + *n*-hexane et propanol + *n*-hexane, chacun pour différents teneurs en alcools. Les résultats sont reportés sur la Figure 3-18 en terme de *fraction de monomères*, définie par le ratio entre le nombre de molécules non impliquées dans une liaison hydrogène et le nombre total de molécules. Les résultats de simulation sont comparés aux données expérimentales disponibles (Asprion *et al.*, 2001 ; Von Solms *et al.*, 2007), acquises par spectroscopie infrarouge.

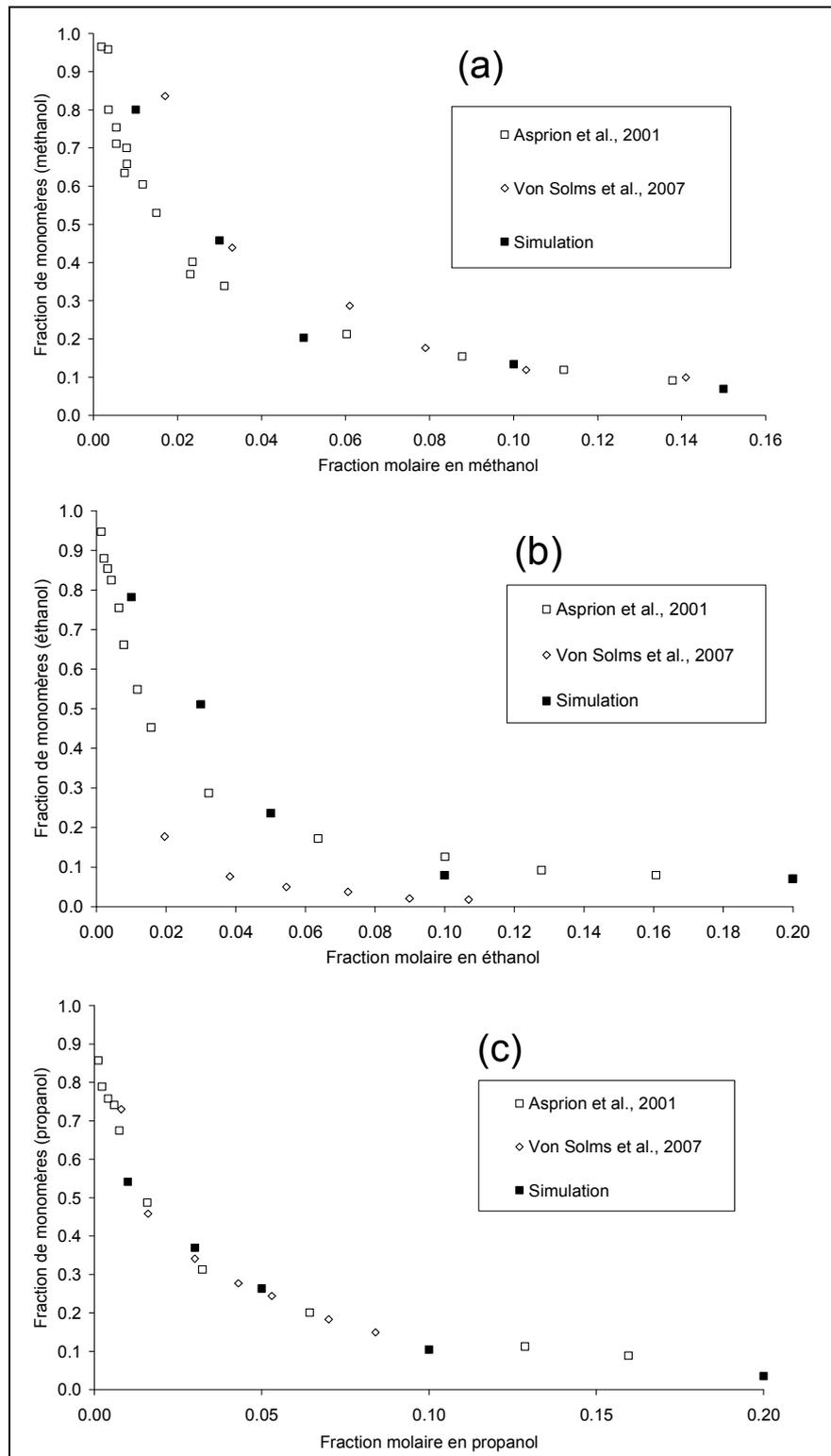


Figure 3-18. Fraction de monomères dans les mélanges méthanol + *n*-hexane (a), éthanol + *n*-hexane (b) et propanol + *n*-hexane (c) expérimentales et calculées.

Cette figure montre que d'une manière générale, les fractions de monomères d'alcool dans les mélanges sont particulièrement bien prédites. On observe une diminution très rapide de cette fraction lorsque la concentration en alcool dans le mélange augmente, ce qui traduit

une formation rapide de réseaux de liaisons hydrogènes même en milieu dilué. La fraction de monomère tend vers sa valeur limite obtenue dans l'alcool pur. Des simulations des différents alcools purs à 298 K donnent une valeur limite de 0,013.

Il est particulièrement intéressant de voir que la simulation moléculaire, avec ce potentiel en particulier, est capable de prédire avec une précision très correcte ce type de propriété de structure. En effet, la fraction de monomères est directement corrélée à la *fraction non-liée*, qui représente le ratio entre le nombre de sites associatifs non impliqués dans une liaison hydrogène et le nombre de sites total. C'est en particulier cette grandeur qui apparaît dans le terme associatif des équations d'état associatives de type SAFT (Statistical Association Fluid Theory) ou CPA (Cubic Plus Association). Aussi, la simulation moléculaire peut être mise en œuvre pour générer des données "pseudo-expérimentales" de ce type, qui peuvent être ensuite utilisées pour valider les calculs réalisés à partir de ces équations d'état, ou même pour être incluses dans la base de régression de paramètres de ces équations.

## 3.6 Grandeurs d'excès

### 3.6.1 Principes

Le terme qui décrit la différence entre une propriété d'un mélange réel et cette même propriété dans un mélange idéal est appelé grandeur d'excès. Dans un mélange, on peut ainsi exprimer les volumes molaires d'excès et enthalpies molaires d'excès de la manière suivante (Vidal, 1997) :

$$v^E = v - \sum_{i=1}^n x_i v_i \quad (3.3)$$

$$h^E = h - \sum_{i=1}^n x_i h_i \quad (3.4)$$

où  $v^E$  et  $h^E$  sont respectivement le volume molaire d'excès et l'enthalpie molaire d'excès,  $v$  et  $h$  sont le volume molaire et l'enthalpie molaire du mélange réel,  $n$  le nombre de constituants dans le mélange,  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange, et  $v_i$  et  $h_i$  le volume molaire et l'enthalpie molaire du corps pur  $i$  dans les mêmes conditions température / pression que le mélange.

Le volume molaire d'excès d'un mélange de  $n$  constituants, comportant au total  $N$  molécules, à une température  $T$  et pression  $P$  données, est calculé au moyen de  $n+1$  simulations Monte Carlo dans l'ensemble NPT :  $n$  simulations pour les corps purs, et une simulation du mélange. Pour chacune des simulations, le volume molaire moyen est relevé, puis le volume molaire d'excès est calculé par l'équation (3.3). Le principe du calcul de l'enthalpie molaire d'excès est identique, mais il faut rappeler que lors d'une simulation Monte Carlo, seule l'enthalpie molaire configurationnelle  $\hat{h}$ , dépendant uniquement des positions des particules, est calculée :

$$\hat{h} = u^{ext} + \overline{u^{int}} + Pv \quad (3.5)$$

Le terme  $\overline{u^{int}}$  désigne la part de l'énergie potentielle intramoléculaire effectivement calculée dans les simulations, puisqu'on le rappelle, l'énergie de vibration de liaison n'est pas explicitement considérée.

L'enthalpie molaire totale  $h$  s'exprime donc comme la somme de l'enthalpie configurationnelle et d'une énergie  $e^{id}$  égale à la contribution cinétique  $K$  (correspondant à un gaz idéal à la même température) à laquelle est ôtée la partie intramoléculaire déjà calculée  $E^{id} = K - \overline{u^{int}}$  (Ungerer *et al.*, 2005) :

$$h = \hat{h} + e^{id} \quad (3.6)$$

On peut faire l'hypothèse que dans un mélange gazeux idéal, la contribution  $e^{id}$  peut s'écrire comme la moyenne pondérée des contributions des corps purs :

$$e^{id} = \sum_{i=1}^n x_i e_i^{id} \quad (3.7)$$

si bien qu'au final, l'enthalpie d'excès peut être calculée uniquement à partir des enthalpies configurationnelles :

$$h^E = \hat{h} - \sum_{i=1}^n x_i \hat{h}_i \quad (3.8)$$

Le calcul de ces propriétés d'excès en simulation moléculaire est particulièrement délicat. Tout d'abord, il s'agit de calculer une différence entre deux grandeurs (celle du mélange réel et celle du mélange idéal) qui peuvent être relativement proches, ce qui revient à calculer des grandeurs très faibles. A titre d'exemple, pour le mélange éthanol + eau étudié ci-après, les volumes molaires et enthalpies molaires d'excès ne représentent qu'environ 1% du volume molaire total et enthalpie molaire totale. Aussi, il est nécessaire de réduire au maximum les incertitudes statistiques afin d'espérer obtenir une précision acceptable.

Au final, un potentiel d'interaction qui restitue correctement des équilibres de phases de corps purs peut échouer à prédire des propriétés d'excès. Le calcul de ces propriétés représente donc un test important pour évaluer la précision d'un champ de forces.

### 3.6.2 Cas d'étude : le mélange éthanol + eau

Le mélange éthanol + eau est choisi pour évaluer la capacité du nouveau potentiel développé à reproduire les volumes et enthalpies d'excès. Les simulations sont réalisées dans l'ensemble NPT et l'eau est modélisée par le potentiel TIP4P/2005 (Abascal *et al.*, 2005). Afin de réduire les incertitudes statistiques et effets de taille, les simulations sont réalisées sur 300 millions de pas Monte Carlo et avec un total de 1000 molécules. Les mouvements Monte

Carlo et leur probabilité d'essai sont : translation moléculaire (37,5 %), rotation moléculaire (37,5 %), recroissance avec biais configurationnel (24,5 %) et changement de volume (0,5 %).

Les simulations sont réalisées dans deux conditions de température-pression : 298 K / 1 bar et 348 K / 50 bar, conditions pour lesquelles nous disposons de nombreuses données expérimentales de volumes d'excès (parmi les plus récentes: Hynek *et al.*, 1999 ; Bai *et al.*, 1998 ; Arce *et al.*, 1997 ; Ogawa *et al.*, 1995 ; Yamamoto *et al.*, 1994 ; Arce *et al.*, 1993) et d'enthalpies d'excès (Nagamachi *et al.*, 2006 ; Zhang *et al.*, 2005 ; Hynek *et al.*, 1999 ; Friese, 1998 ; Zhao J.P. *et al.*, 1995 ; Zhao E. *et al.*, 1995).

La Figure 3-19 présente les volumes molaires d'excès prédits et expérimentaux à 298 K, 1 bar et 348 K, 50 bar. D'un point de vue qualitatif, l'allure des courbes est bien prédite : on observe expérimentalement un minimum unique du volume d'excès pour une teneur molaire en éthanol de l'ordre de 0,4, quelles que soient les conditions opératoires. Ce minimum est prédit à cette même concentration par la simulation, mais sa valeur est surestimée de 25 à 40%. D'un point de vue quantitatif, il semble que les simulations à 298 K soient en meilleur accord avec les données expérimentales à 348 K. De la même manière, à la vue des tendances observées, les données de simulation à 348 K sembleraient en accord avec des données expérimentales à plus hautes températures (aucune donnée expérimentale au-delà de 348 K n'a toutefois été trouvée dans la littérature pour le vérifier).

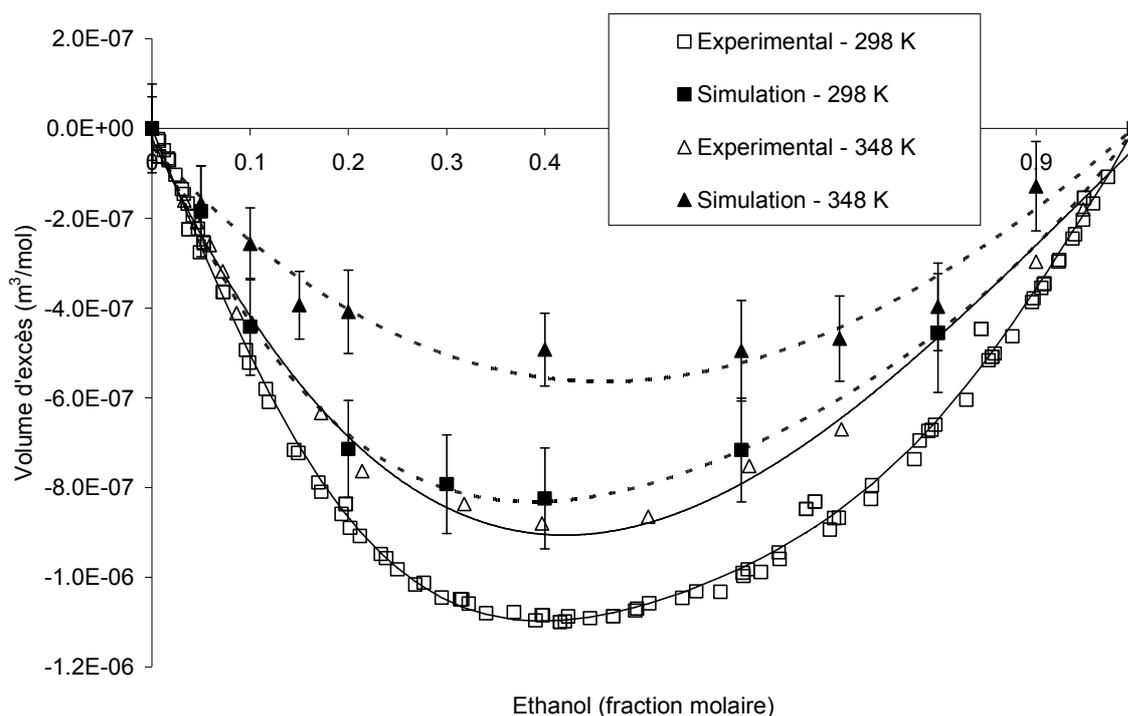


Figure 3-19. Volumes molaires d'excès du mélange éthanol + eau à 298 K / 1 bar (carrés) et 348 K / 50 bar (triangles). Les symboles creux sont les données expérimentales et les symboles pleins les résultats des simulations. Les lignes sont des guides pour les yeux.

La Figure 3-20 présente les enthalpies d'excès expérimentales et calculées. Sur cette figure sont également reportées des données expérimentales à 323 K / 1 bar (Nagamachi *et al.*, 2006) et 373 K / 50 bar (Hynek *et al.*, 1999 ; Mathonat *et al.*, 1994).

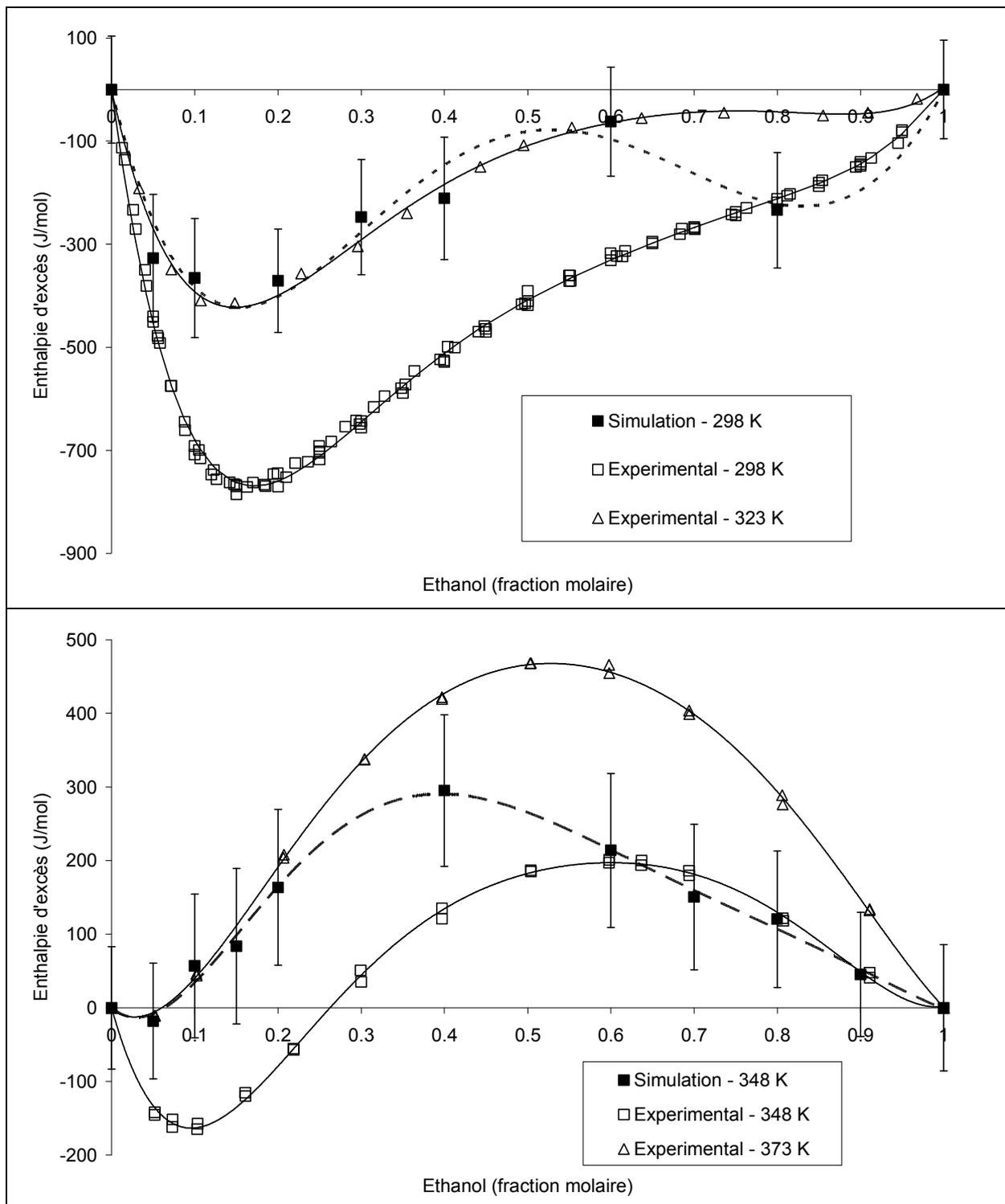


Figure 3-20. Enthalpies molaires d'excès du mélange éthanol + eau à 298 K et 323 K / 1 bar (en haut) et 348 K et 373 K / 50 bar en bas. Les symboles creux sont les données expérimentales et les symboles pleins les résultats des simulations. Les lignes sont des guides pour les yeux.

D'un point de vue qualitatif, l'allure des courbes simulées est globalement bien reproduite. D'un point de vue quantitatif on observe, tout comme pour le volume d'excès, un certain décalage, plus spécialement pour les faibles teneurs en éthanol ( $x_{\text{éthanol}} < 0,5$ ). Pour ces fractions molaires, les simulations à une température donnée sont en meilleur accord avec des données expérimentales à une température supérieure de l'ordre d'une vingtaine de degrés. Dans la mesure où ce phénomène est particulièrement marqué pour les faibles teneurs en éthanol, on peut supposer que cet écart est directement lié au choix du potentiel pour l'eau (TIP4P/2005). Comme constaté dans une étude similaire par Artola *et al.* (2008), le potentiel TIP4P/2005 sous-estime la température de fusion de l'eau de l'ordre de 20 K, ce qui correspond au décalage observé sur nos simulations. Une solution pourrait donc consister à utiliser un potentiel d'interaction restituant mieux la température de fusion de l'eau, comme le potentiel TIP5P, paramétré spécifiquement pour reproduire cette propriété (Abascal *et al.*, 2005). Toutefois, ce potentiel est beaucoup moins précis sur la prédiction de la masse volumique liquide, de l'enthalpie de fusion et de l'enthalpie de vaporisation, ce qui peut avoir d'autres conséquences négatives. Il est certainement nécessaire de trouver un juste milieu, et cela traduit toute la difficulté de prédire de manière quantitative les propriétés d'excès en simulation moléculaire.

### 3.7 Conclusion sur le potentiel pour les alcools

Au final, les objectifs fixés pour le nouveau champ de force pour les alcools sont atteints. Tout d'abord, il permet un calcul de la pression de saturation nettement plus précis qu'avec d'autres champs de force United Atoms existants. De plus, il est complètement transférable : nous pouvons constater tout d'abord que les prédictions obtenues sur le propan-2-ol et le 2-méthylpropan-2-ol sont satisfaisantes, et ce sans avoir recours à une ré-optimisation des groupes *CH* et *C* en alpha de la fonction hydroxyle. Ensuite, et cela est certainement le point le plus important, l'utilisation de ce champ de force pour des mélanges alcool + hydrocarbure conduit à des résultats très satisfaisants, nettement meilleurs que ceux générés avec le potentiel TraPPE-UA par exemple (cf. Figure 3-12) sans avoir recours à l'usage de paramètres d'interaction binaire empiriques. En conclusion, ce champ de force pour les alcools, de par sa précision et sa transférabilité, doit permettre la simulation de molécules multifonctionnelles plus complexes et de mélanges d'intérêt industriel. Des tests dans cette direction ont été effectués, et sont présentés d'une part dans la section suivante, et d'autre part dans le chapitre 7.

Par ailleurs, l'analyse de la phase liquide de mélanges alcool + hydrocarbure a montré la capacité de la simulation moléculaire à prédire de manière satisfaisante la structure de la phase liquide. Il peut donc être envisagé d'utiliser la simulation moléculaire pour générer des données "pseudo-expérimentales" de fractions non-liées, grandeurs nécessaires pour la validation et/ou le calage d'équations d'état associatives. Cela représente une bonne illustration de couplage entre simulation moléculaire d'une part, et modélisation thermodynamique d'autre part.

## 3.8 Cas d'application industrielle : calcul de la pression de bulle de bio-essences

De part le caractère azéotropique de la majorité des mélanges éthanol + hydrocarbures, l'ajout d'éthanol à une essence classique s'accompagne d'une élévation de la pression de saturation (API, 2001). Les bio-essences<sup>3</sup> étant soumises par la réglementation à une pression de saturation maximale à ne pas dépasser, il est important pour la formulation de ces bio-essences d'évaluer avec précision cette élévation de pression de saturation en fonction de la teneur en éthanol et de la température. Nous proposons dans cet exemple d'application de quantifier cette grandeur par des simulations Monte Carlo dans le pseudo-ensemble point de bulle. Ces simulations sont également validées par l'acquisition de données expérimentales originales réalisées au cours de ce travail de thèse.

### 3.8.1 Représentation moléculaire des bio-essences

La première étape pour la simulation de bio-essences consiste à en définir une représentation moléculaire. Les bio-essences étudiées dans ce travail sont constituées d'une essence commerciale standard (sans molécule oxygénée) à laquelle on ajoute de l'éthanol anhydre dans diverses proportions (0 à 100 %). L'échantillon d'essence commerciale a été analysé par chromatographie phase gaz en utilisant l'outil d'analyse Carburane<sup>®</sup> (Durand *et al.*, 1989, 1999). Cette analyse nous donne une composition détaillée en 120 constituants. Par la suite, nous dénommerons par "fluide de référence" le fluide constitué par ces 120 constituants. Bien que cela soit théoriquement possible, il n'est pas envisageable de réaliser des simulations Monte Carlo avec autant de constituants, parce que cela exigerait un temps de calcul très grand. En effet, pour des bio-essences riches en éthanol, certains hydrocarbures ont une fraction molaire très faible dans le mélange : un nombre très important de molécules doit donc être placé dans la boîte de simulation pour obtenir une représentation statistique acceptable pour tous les hydrocarbures. Il est donc nécessaire de réduire le nombre total de constituants pour proposer une représentation moléculaire qui puisse être simulée en un temps de calcul raisonnable.

Pour cela, la technique de regroupement par la méthode des nuées dynamiques est utilisée (Montel *et al.*, 1984). Il s'agit d'une technique couramment utilisée dans l'industrie pétrolière pour proposer une modélisation thermodynamique de fluides complexes. En particulier, elle a déjà été mise en œuvre pour la représentation d'essences dans le but d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire (Nieto-Draghi *et al.*, 2008). La procédure complète peut être divisée en deux étapes. La première étape consiste à réduire un mélange de  $n'$  constituants en un mélange de  $n$  pseudo-constituants dont les propriétés physico-chimiques permettent de reproduire le comportement thermodynamique du fluide d'origine. La difficulté de cet exercice consiste à choisir un nombre  $n$  judicieux de pseudo-constituants. Ce nombre ne doit pas être trop petit pour ne pas simplifier de trop la représentation du fluide d'origine, mais il ne doit pas non plus être trop grand pour éviter un nombre de molécules trop important dans le système. Au final, nous avons choisi de représenter l'essence en 9 pseudo-constituants, ce qui représente un bon compromis entre ces différentes contraintes. Les propriétés critiques, facteur acentrique, masse molaire et ratio C/H des pseudo-constituants générés par la

---

<sup>3</sup> Nous dénommons ici par "bio-essence" un mélange essence + éthanol.

procédure de regroupement sont données en annexe 5. Cette étape de regroupement est validée par le fait que le fluide de référence et le fluide composé de ces 9 pseudo-constituants présentent des enveloppes de phases très proches, comme illustré Figure 3-21. La seconde étape de la procédure consiste à identifier chaque pseudo-constituant à une molécule réelle. Cette identification est réalisée en minimisant les écarts entre les propriétés critiques, facteurs acentriques, masses molaires et ratios C/H du pseudo et de la molécule réelle. La Figure 3-22 montre les écarts moyens obtenus pour chacune de ces propriétés. Globalement, les écarts moyens sont de l'ordre de 1 % pour la température critique, masse molaire et ratio C/H, 2,5 % pour la pression critique, et 5,5 % pour le facteur acentrique. Le détail des écarts pourra être trouvé dans l'annexe 5. Les écarts obtenus sont suffisamment faibles pour que la courbe de bulle du fluide composé par les 9 molécules réelles soit très proche de la courbe de bulle du fluide composé par les 9 pseudo-constituants, comme illustré sur la Figure 3-21.

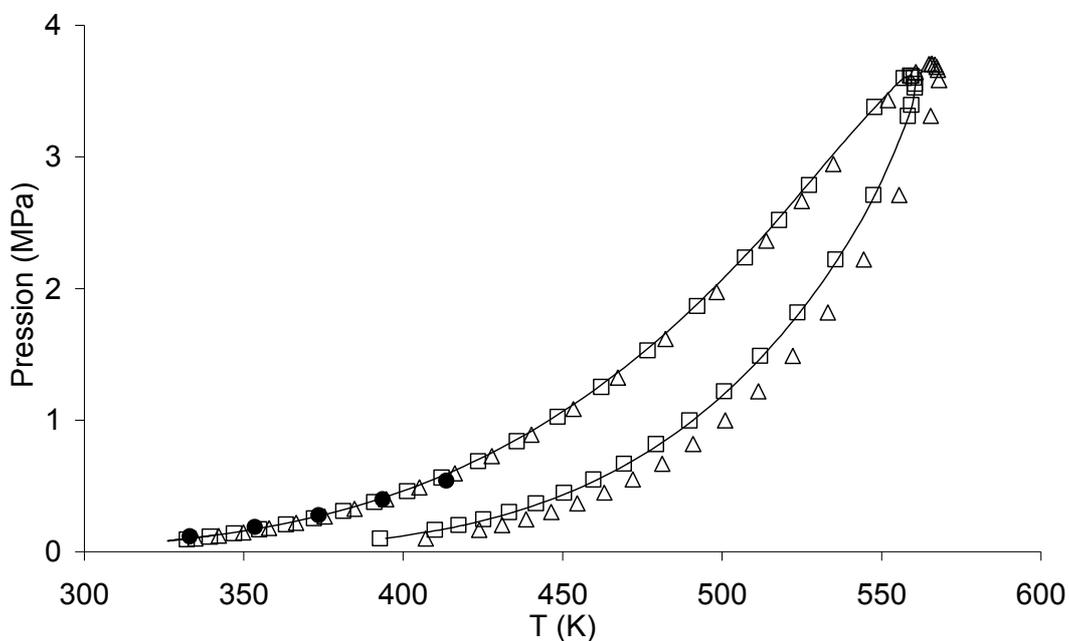


Figure 3-21. Enveloppes de phases des différentes représentations de l'essence pure, calculées à l'aide de l'équation d'état Peng-Robinson, à l'exception des cercles pleins qui sont les données expérimentales acquises dans ce travail. Ligne : fluide de référence (120 constituants) ; carrés : fluide composé des 9 pseudo-constituants ; triangles : fluide composé par les 9 molécules réelles correspondantes.

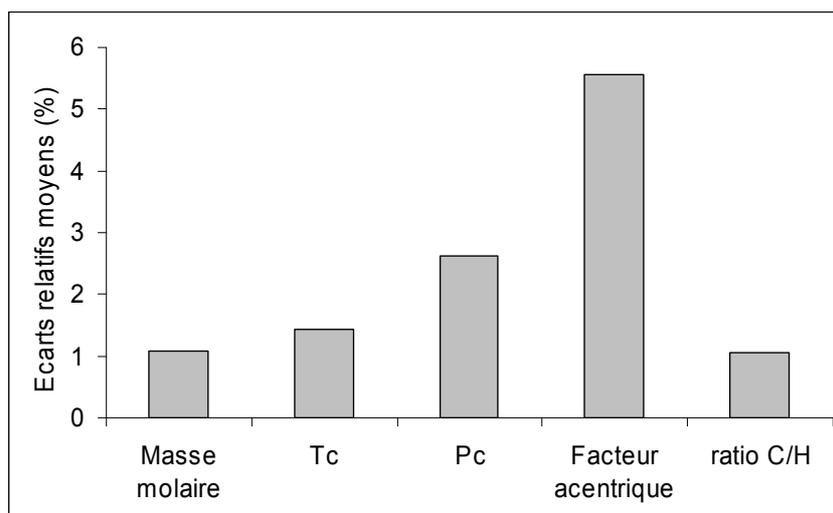


Figure 3-22. Écart relatif moyens entre les propriétés des 9 pseudo-constituants et des 9 molécules réelles correspondantes.

Enfin, pour former des bio-essences, de l'éthanol est ajouté en diverses proportions dans ce mélange de 9 constituants (respectivement 5 %vol., 15 %vol., 40 %vol. et 85 %vol.). Au final, le Tableau 3-5 présente les molécules réelles déterminées par cette procédure ainsi que les compositions des bio-essences étudiées.

Tableau 3-5. Composition des bio-essences étudiées.

Constituant	Composition (fraction molaire)				
	<i>Essence pure</i>	<i>E5</i>	<i>E15</i>	<i>E40</i>	<i>E85</i>
Isopentane	0,303	0,270	0,215	0,118	0,022
Isooctane	0,169	0,150	0,120	0,067	0,012
Toluene	0,114	0,102	0,080	0,045	0,008
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0,109	0,097	0,077	0,042	0,008
<i>n</i> -Heptane	0,075	0,068	0,053	0,030	0,005
<i>o</i> -Xylene	0,075	0,067	0,053	0,030	0,005
2,3,4-Trimethylpentane	0,060	0,053	0,043	0,023	0,004
<i>m</i> -Xylene	0,055	0,048	0,038	0,022	0,004
2,3-Dimethylhexane	0,040	0,037	0,028	0,017	0,003
Ethanol	0,000	0,108	0,290	0,607	0,930

On pourra remarquer que l'essence pure utilisée est particulièrement riche en iso-paraffines et en aromatiques. Ces deux familles de molécules représentent plus de 90 % de la composition totale de l'essence pure.

Pour les simulations, tous les paramètres intra et intermoléculaires des hydrocarbures sont directement repris du potentiel AUA4 (cf. annexes 1 et 2). Pour l'éthanol, le potentiel d'interaction des alcools précédemment décrit est utilisé.

### 3.8.2 Acquisition de données expérimentales

Afin de valider les simulations, des mesures expérimentales consistant à mesurer directement la pression de bulle de bio-essences sont réalisées. L'éthanol anhydre utilisé pour être incorporé dans l'essence commerciale est fourni par VWR et affiche une pureté de plus de 99,9 %. Une analyse Karl-Fisher de cet éthanol indique une teneur en eau de l'ordre de 180 ppm massique. Cette teneur en eau est suffisamment faible pour que l'eau ne soit pas ajoutée dans la représentation moléculaire des bio-essences précédemment définie. Au total, six fluides sont étudiés : l'essence pure, l'éthanol pur, et des mélanges essence + éthanol (5 % volumique, 15 % volumique, 40 % volumique et 85 % volumique, notés respectivement E5, E15, E40 et E85).

L'appareillage expérimental utilisé est schématisé sur la Figure 3-23. Les pressions de bulle sont mesurées dans une cellule statique de volume  $V^{cellule} = 118 \text{ cm}^3$  immergée dans un bain thermostaté Lauda dont les fluctuations de température n'excèdent pas 0,05 K. Deux hélices assurent l'agitation des phases liquide et vapeur. La cellule d'équilibre est reliée à une pompe à vide. Une sonde de température Pt100 mesure la température dans la cellule avec une précision de 0,1 K. La pression est mesurée par un capteur Keller 20 MPa avec une précision de 0,001 MPa.

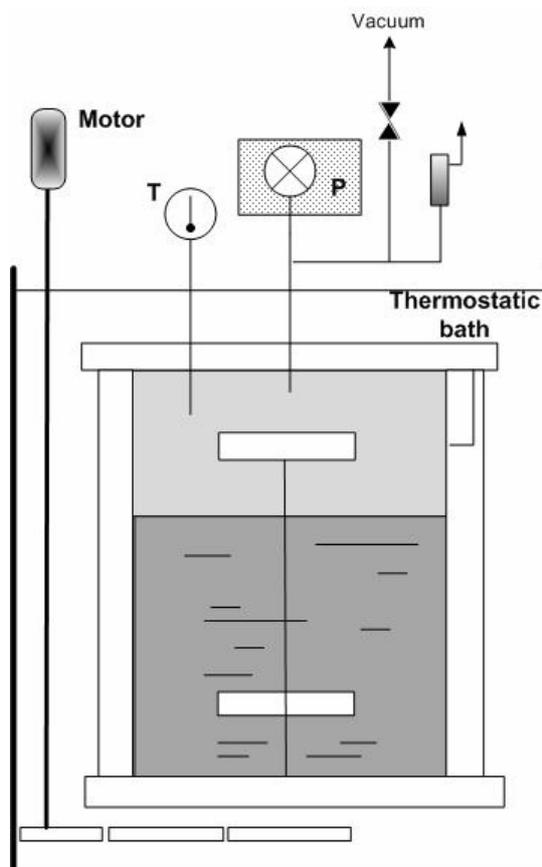


Figure 3-23. Schématisation de l'appareillage expérimental.

Le protocole opératoire mis au point pour une mesure de pression de bulle est le suivant. Une quantité connue  $V^{liq}$  de la bio-essence à étudier est introduite dans la cellule, afin de la remplir aux deux tiers environ. La cellule est ensuite plongée dans de l'azote liquide où elle est refroidie à  $-50^{\circ}\text{C}$ . La pompe à vide est alors actionnée pour faire le vide dans la cellule. Celle-ci est ensuite ramenée à température ambiante, et plongée dans un bain d'ultrasons dont le but est de libérer d'éventuelles bulles d'air piégées dans le liquide. On refroidit alors à nouveau à  $-50^{\circ}\text{C}$ , puis un deuxième tirage sous vide est réalisé. La cellule est ensuite immergée dans le bain thermostaté et chauffée à la température souhaitée  $T$ . La pression d'équilibre  $P^{eq}$ , qui correspond à la pression de bulle du mélange liquide introduit, est relevée. Afin de vérifier que des composés légers de l'essence ne se vaporisent pas durant l'étape de tirage sous vide (bien que cette opération soit opérée à très basse température), des mesures de masse volumique de l'essence pure avant et après tirage sous vide ont été réalisées. Celles-ci indiquent une valeur de  $0,7418\text{ g/cm}^3$  avant et  $0,7414\text{ g/cm}^3$  après. Ces valeurs sont identiques aux incertitudes de la mesure près, ce qui confirme que l'étape de tirage sous vide ne modifie pas la composition de l'essence. Il faut noter que la répétabilité de nos mesures avec ce protocole opératoire est de l'ordre de 3%. En préambule à la campagne de mesures expérimentales, l'étalonnage du capteur de pression et de la sonde de température a été effectué, et une première validation du protocole a été réalisée en mesurant la pression de saturation de l'éthanol pur. Sur une gamme de températures allant de  $40$  à  $140^{\circ}\text{C}$ , l'écart moyen entre nos mesures et celles de la littérature (DIPPR) se situe autour de 1% (avec un écart maximal de 4% à  $40^{\circ}\text{C}$ ) ce qui est tout à fait satisfaisant (voir annexe 6).

En toute rigueur, la pression de bulle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur, soit donc une fraction vaporisée nulle. Dans nos expérimentations, il existe en permanence un nuage de gaz : il est donc nécessaire de vérifier que celui-ci est suffisamment faible devant la quantité de matière introduite afin d'assimiler nos conditions opératoires à celles d'un point de bulle rigoureux. En d'autres termes, il faut vérifier que la fraction vaporisée  $F$  est suffisamment proche de zéro. Cette quantité est calculée par la relation :

$$F = \frac{n^{vap}}{n^{vap} + n^{liq}} = \frac{\frac{P^{eq} (V^{cellule} - V^{liq})}{RT}}{\frac{P^{eq} (V^{cellule} - V^{liq})}{RT} + \rho^{liq} (T) V^{liq}} \quad (3.9)$$

où les exposants *liq* et *vap* désignent respectivement la phase liquide et la phase vapeur,  $n$  désigne le nombre de moles,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $\rho^{liq} (T)$  la masse volumique de la bio-essence à la température  $T$ . Cette équation sous-entend que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait ; cela est justifié au vue des pressions modérées mises en œuvre dans les expériences ( $< 1\text{ MPa}$ ).

Dans le cas le plus défavorable de nos expérimentations, la fraction vaporisée est trouvée égale à 0,02. Pour s'assurer que cette quantité est suffisamment faible, des mesures de validation ont été effectuées sur un mélange binaire éthanol (80 %mol.) + *n*-heptane (20 %mol.) qui se rapproche assez bien des systèmes étudiés dans ce travail et pour lequel différents jeux de données expérimentales sont disponibles dans la littérature (Ramalho *et al.*, 1968 ; Ronc *et al.*, 1976 ; Trinh Ba *et al.*, 1972 ; Janaszewski *et al.*, 1982 ; Bhethanabotla *et al.*, 1991 ; Pradhan *et al.*, 1993). La Figure 3-24 compare nos résultats expérimentaux avec ceux de la littérature.

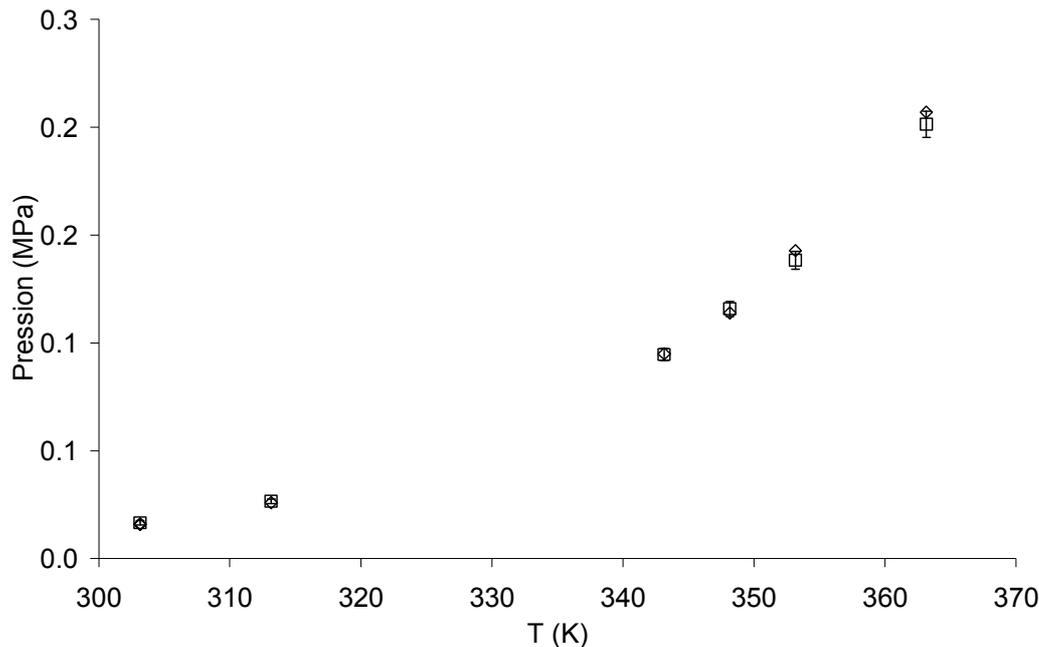


Figure 3-24. Pressions de bulle du mélange éthanol (80 %mol.) + n-heptane (20 %mol.). Les carrés sont nos données expérimentales, les losanges sont une compilation des données expérimentales de la littérature.

L'écart entre nos données expérimentales et celles de la littérature est inférieur à 2 % (ce qui est inférieur à l'incertitude expérimentale de nos valeurs). Cela valide bien le protocole opératoire et les hypothèses réalisées.

Les pressions de bulle mesurées sont reportées dans le Tableau 3-6.

### 3.8.3 Résultats

#### 3.8.3.1 Détails des simulations

Dans un calcul type, les simulations BPMC et GEMC-NVT impliquent 100 millions de pas Monte Carlo, incluant une étape d'équilibrage pouvant aller de 20 à 50 millions de pas suivant le système étudié. Le nombre initial de molécules en phase liquide est égal à 500, sauf pour le mélange E85 pour lequel 1000 molécules sont utilisées afin d'assurer une représentation statistique correcte de chacun des différents constituants, dans la mesure où dans ce mélange certains hydrocarbures ont une fraction molaire relativement faible (voir Tableau 3-5). Les autres paramètres de simulation sont identiques à ceux présentés pour la simulation de mélanges binaires (section 3.4.1).

#### 3.8.3.2 Comparaison expériences / simulations

Le Tableau 3-6 présente les pressions de bulle expérimentales et calculées, ainsi que les masses volumiques liquide et vapeur à saturation calculées.

Tableau 3-6. Pressions de bulle expérimentales et calculées et masses volumique liquide et vapeur à saturation calculées des différentes bio-essences étudiées. L'indice sur les données mesurées et calculées donne respectivement l'incertitude expérimentale et statistique (par exemple, 0,278<sub>4</sub> signifie 0,278 +/- 0,004 ; 0,287<sub>11</sub> signifie 0,287 +/- 0,011).

$T$ (K)	$P^{exp}$ (MPa)	$P^{calc}$ (MPa)	$\rho_{liq}^{calc}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{vap}^{calc}$ (kg/m <sup>3</sup> )
<b>E0</b>				
313,15	0,068 <sub>1</sub>			
333,15	0,116 <sub>2</sub>			
353,15	0,187 <sub>3</sub>			
373,15	0,278 <sub>4</sub>	0,287 <sub>11</sub>	662 <sub>2</sub>	8,0 <sub>3</sub>
393,15	0,398 <sub>6</sub>	0,439 <sub>18</sub>	642 <sub>2</sub>	12,1 <sub>6</sub>
413,15	0,539 <sub>9</sub>	0,642 <sub>19</sub>	618 <sub>2</sub>	17,5 <sub>7</sub>
<b>E5</b>				
313,15	0,065 <sub>2</sub>			
333,15	0,126 <sub>4</sub>			
353,15	0,216 <sub>7</sub>			
373,15	0,342 <sub>11</sub>	0,400 <sub>14</sub>	661 <sub>2</sub>	10,0 <sub>5</sub>
393,15	0,505 <sub>16</sub>	0,632 <sub>19</sub>	642 <sub>2</sub>	15,4 <sub>5</sub>
413,15	0,743 <sub>23</sub>	0,896 <sub>15</sub>	615 <sub>2</sub>	21,7 <sub>4</sub>
<b>E15</b>				
313,15	0,067 <sub>1</sub>			
333,15	0,127 <sub>2</sub>			
353,15	0,222 <sub>4</sub>			
373,15	0,387 <sub>7</sub>	0,425 <sub>12</sub>	665 <sub>2</sub>	10,4 <sub>4</sub>
393,15	0,568 <sub>10</sub>	0,689 <sub>28</sub>	641 <sub>2</sub>	16,2 <sub>7</sub>
413,15	0,865 <sub>15</sub>	1,030 <sub>18</sub>	614 <sub>2</sub>	24,0 <sub>5</sub>
<b>E40</b>				
313,15	0,063 <sub>2</sub>			
333,15	0,118 <sub>4</sub>			
353,15	0,210 <sub>6</sub>			
373,15	0,354 <sub>11</sub>	0,412 <sub>16</sub>	676 <sub>2</sub>	9,7 <sub>3</sub>
393,15	0,574 <sub>17</sub>	0,676 <sub>18</sub>	649 <sub>2</sub>	15,5 <sub>5</sub>
413,15	0,925 <sub>28</sub>	1,039 <sub>22</sub>	627 <sub>2</sub>	23,3 <sub>5</sub>
<b>E85</b>				
313,15	0,043 <sub>1</sub>			
333,15	0,080 <sub>2</sub>			
353,15	0,152 <sub>4</sub>			
373,15	0,272 <sub>8</sub>	0,312 <sub>9</sub>	713 <sub>2</sub>	6,5 <sub>2</sub>
393,15	0,472 <sub>13</sub>	0,489 <sub>14</sub>	686 <sub>2</sub>	9,5 <sub>3</sub>
413,15	0,806 <sub>23</sub>	0,816 <sub>22</sub>	659 <sub>2</sub>	15,4 <sub>5</sub>
<b>E100</b>				
313,15	0,018 <sub>1</sub>			
333,15	0,047 <sub>1</sub>			
353,15	0,108 <sub>2</sub>			
373,15	0,225 <sub>4</sub>	0,185 <sub>19</sub>	724 <sub>3</sub>	3,0 <sub>3</sub>
393,15	0,427 <sub>9</sub>	0,353 <sub>37</sub>	701 <sub>3</sub>	3,5 <sub>4</sub>
413,15	0,754 <sub>15</sub>	0,670 <sub>29</sub>	680 <sub>3</sub>	10,6 <sub>6</sub>

La Figure 3-25 présente pour trois températures (373,15K, 393,15 K et 413,15 K) les pressions de bulle expérimentales et simulées des bio-essences en fonction de leur teneur volumique en éthanol, ainsi que les masses volumiques liquides à saturation calculées correspondantes.

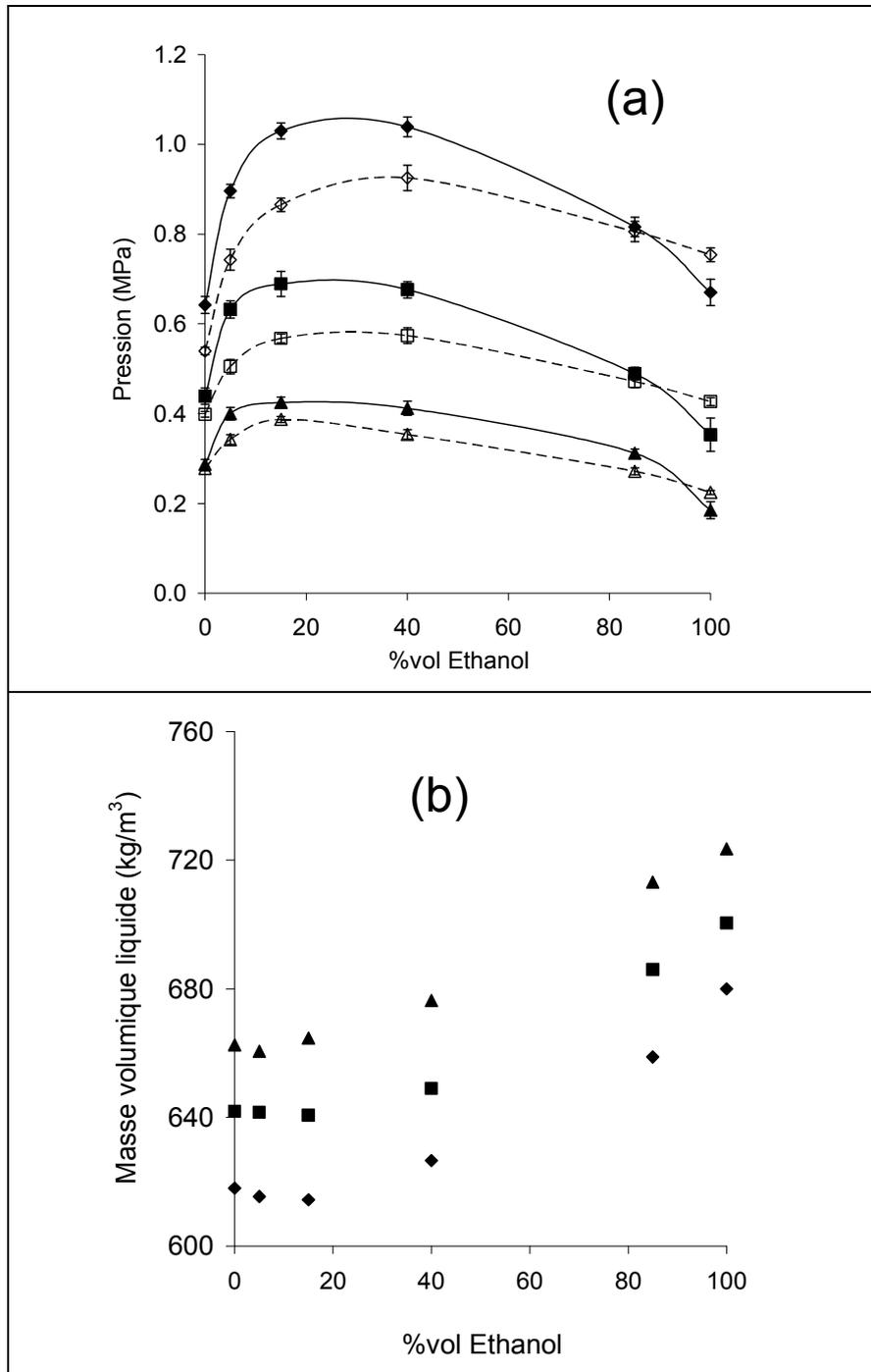


Figure 3-25. Pressions de bulle expérimentales et calculées (a) et masses volumiques liquide à saturation calculées (b) des différentes bio-essences en fonction de leur concentration en éthanol. Triangles : 373,15 ; carrés : 393,15 K ; losanges : 413,15 K. Les symboles creux désignent les données expérimentales, les symboles pleins les résultats des simulations. Les lignes pleines et pointillées sont des guides pour les yeux.

Qualitativement, on observe un bon accord entre l'expérience et les résultats de simulation. Typiquement, l'addition d'éthanol à de l'essence pure conduit à une augmentation notable de la pression de bulle du mélange, bien qu'essence et éthanol aient des tensions de vapeur proches. Ce phénomène, qui résulte du comportement azéotropique de l'éthanol avec les hydrocarbures, est bien observé expérimentalement, et correctement prédit par les simulations. Expérimentalement, on observe que la teneur en éthanol dans la bio-essence qui conduit à la pression de bulle maximale varie légèrement avec la température : celle-ci est de l'ordre de 15 %vol. à 373 K, 30 %vol. à 393 K et 40 %vol. à 413 K. Ces observations expérimentales sont confirmées par les simulations, bien que les prédictions sous-estiment légèrement ce déplacement : autour de 15%vol à 373 K, 25 %vol. à 393 K et 30 %vol. à 413 K.

D'un point de vue quantitatif, la prédiction des pressions de bulle est très correcte : un écart relatif moyen de l'ordre de 10 à 15 % est observé pour la simulation de l'éthanol pur et de l'essence pure. Pour les mélanges ethanol + essence, l'écart moyen est de l'ordre de 15 %, avec une déviation maximale de 25 % pour la teneur en éthanol correspondant au maximum de pression de bulle à 413 K. Ainsi, la simulation de mélanges impliquant les hydrocarbures de l'essence et l'éthanol n'introduit pas de biais supplémentaire notable par rapport à la simulation des corps purs. Cela démontre bien le caractère transférable du potentiel d'interaction développé dans ce travail aux mélanges complexes, et la prédictivité de la méthode.

### 3.8.3.3 Structure de la phase liquide

La Figure 3-26 présente les fonctions de distribution radiale  $g(r)$  entre deux atomes d'oxygène dans les différentes bio-essences à 393,15 K.

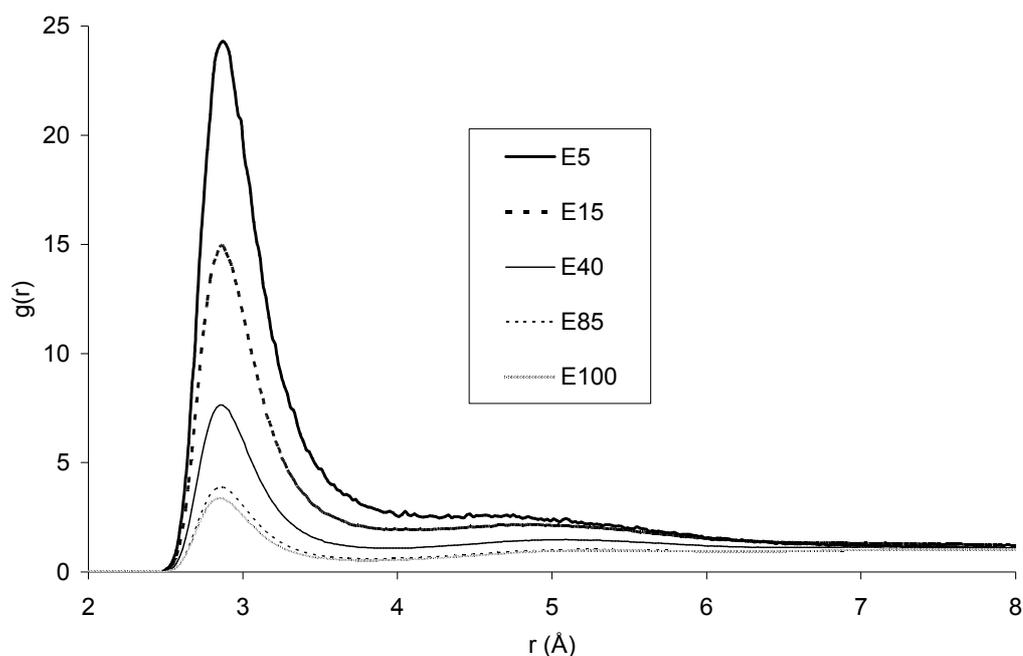


Figure 3-26. Fonctions de distribution radiale entre deux atomes d'oxygène dans les différentes bio-essences étudiées à 393,15 K.

Ces fonctions mettent en évidence un pic bien marqué pour chaque mélange localisé autour de 2,85 Å. Comme discuté précédemment pour les corps purs, ce pic est caractéristique de la liaison hydrogène, ce qui montre que dans le mélange, les molécules d'éthanol tendent à se regrouper dans un réseau de liaisons hydrogènes créant ainsi des hétérogénéités locales. La différence dans l'intensité des pics provient uniquement de la différence de densité de l'atome d'oxygène dans la mesure où la quantité d'éthanol varie d'un mélange à l'autre. Aussi, cette intensité ne peut pas être utilisée directement pour quantifier le degré d'association. Pour cela, on peut utiliser la fraction d'éthanol monomère à l'instar de l'étude menée pour les alcools purs (section 3.5). La Figure 3-27 représente ainsi l'évolution de la fraction d'éthanol monomère en fonction de la température et de la quantité d'éthanol dans la bio-essence.

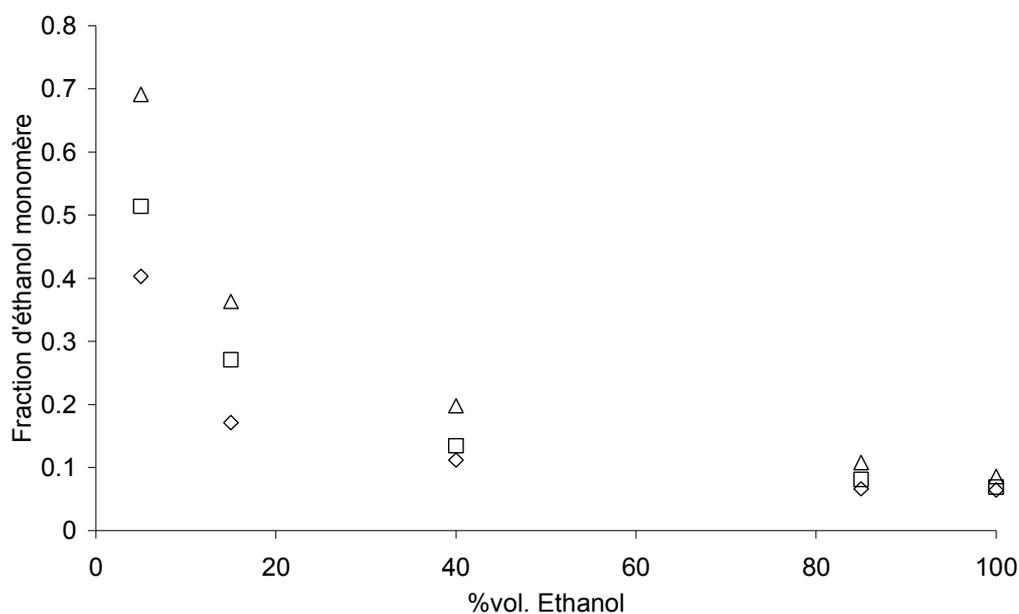


Figure 3-27. Fraction d'éthanol monomère à 373,15 K (losanges), 393,15 K (carrés) et 413,15 K (triangles).

Un comportement identique à ceux déjà observés pour les mélanges binaires est obtenu (voir Figure 3-18) : la fraction de monomère tend rapidement vers sa valeur limite. Par ailleurs, pour une concentration en éthanol donnée, la fraction de monomère augmente avec la température. Cela s'explique par le fait que l'agitation thermique tend à rompre les liaisons hydrogènes intermoléculaires.

## 4 LES CÉTONES ET ALDÉHYDES

---

Le contenu de ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Ferrando, N.; Lachet, V.; Boutin A. "Monte Carlo Simulations of Mixtures Involving Ketones and Aldehydes by a Direct Bubble Pressure Calculation" *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 8680-8688.

La connaissance des propriétés thermophysiques et des équilibres de phases de systèmes impliquant des cétones et aldéhydes revêt un grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles. Ces familles de molécules sont en effet grandement utilisées en particulier comme solvant dans la pétrochimie, la pharmacie ou encore les cosmétiques. Dans le domaine des nouvelles énergies, on peut en particulier remarquer que les cétones et aldéhydes sont impliquées dans différents procédés de traitement de la biomasse. A titre d'exemple, elles peuvent représenter jusqu'à 25 % massique d'une bio-huile typique résultant de la décomposition de matière lignocellulosique (Huber *et al.*, 2006 ; Qi *et al.*, 2007 ; Huber *et al.*, 2007). Par conséquent, pour le design et l'optimisation de tels procédés, des modèles précis et prédictifs sont nécessaires pour déterminer les propriétés et équilibres de phases non seulement de cétones et aldéhydes pures, mais surtout de mélanges impliquant ces espèces chimiques.

Aussi, dans ce chapitre, nous proposons un nouveau potentiel transférable, sur la base du potentiel AUA4 des hydrocarbures, pour la simulation des cétones et aldéhydes pures et en mélange.

### 4.1 Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les cétones et aldéhydes

Un premier modèle United Atoms a été proposé par Jorgensen *et al.* (1990) comme extension du potentiel OPLS-UA pour modéliser les propriétés de l'acétone liquide à température ambiante. Néanmoins, d'une manière générale, le potentiel OPLS-UA est connu pour être peu précis à haute température (Delhommelle *et al.*, 2000a). De plus, il n'a pas été mis en œuvre pour la simulation d'autres cétones.

Le potentiel TraPPE-UA a été étendu aux cétones et aldéhydes par Stubbs *et al.* (2004), avec l'introduction de deux nouveaux groupes : l'atome de carbone carbonyle *C* des cétones, et le groupe *CH* carbonyle des aldéhydes. L'atome d'oxygène carbonyle *O* est réutilisé d'une paramétrisation précédente de la molécule de CO<sub>2</sub> (Potoff *et al.*, 2001). La transférabilité de ce potentiel a permis de simuler des cétones et aldéhydes avec diverses longueurs de chaîne carbonée. Les propriétés critiques et masses volumiques liquides à saturation sont correctement prédites. En revanche, la pression de saturation est systématiquement surestimée, de l'ordre de 25 % en moyenne. Cette surestimation génère en particulier des écarts significatifs lors de la simulation de mélanges comportant ces familles de molécules, comme illustré plus loin sur la Figure 4-15.

Enfin, une première tentative d'extension du potentiel AUA4 aux cétones et aux aldéhydes a été proposée par Kranias *et al.* (2003). Avec ce modèle, les propriétés critiques et à saturation de différentes cétones et aldéhydes linéaires sont correctement prédites. Néanmoins, pour chaque molécule étudiée, un calcul *ab initio* préalable est nécessaire pour déterminer les charges électrostatiques qui sont distribuées tout le long de la molécule. En particulier, il n'a pas été tenté de proposer un jeu de charges unique localisé sur la fonction cétone ou aldéhyde, comme cela est classiquement fait dans le développement de potentiels transférables. Aussi, ce potentiel ne peut pas être considéré comme complètement transférable, dans la mesure où chaque simulation dépend d'un calcul *ab initio* préalable. Par la suite, ce modèle sera dénommé "AUA-Kranias".

Nous proposons ainsi dans cette section un nouveau potentiel pour les cétones et aldéhydes, dérivant du potentiel AUA4, qui combine d'une part le caractère complètement transférable du potentiel TraPPE-UA, et d'autre part la précision du potentiel AUA-Kranias.

## 4.2 Développement du potentiel

### 4.2.1 L'énergie intermoléculaire

#### 4.2.1.1 Energie de dispersion / répulsion

L'énergie de dispersion / répulsion  $U_{ij}^{LJ}$  entre deux centres de force  $i$  et  $j$  est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (eq. (1.3)) et les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour les interactions croisées (eq. (1.4) et (1.5)). Les paramètres des centres de force  $CH_x$  existant pour les hydrocarbures (cf. Ungerer *et al.*, 2005 pour une revue) sont directement repris du potentiel AUA4 sans modification. Afin de réduire le nombre de nouveaux paramètres à optimiser, les paramètres Lennard-Jones et le déplacement AUA des groupes carbonyles  $CH$  et  $C$  rencontrés respectivement dans les cétones et les aldéhydes sont considérés comme identiques à ceux des groupes oléfiniques  $CH$  et  $C$  rencontrés dans les oléfines linéaires et branchées (Bourasseau *et al.*, 2003). Seul un nouveau centre de force est donc introduit : l'atome d'oxygène carbonyle  $O$   $sp^2$ , identique pour les cétones et les aldéhydes. Cet atome n'ayant pas d'atome d'hydrogène lié, le déplacement AUA  $\delta$  est nul. Les deux paramètres Lennard-Jones  $\epsilon$  et  $\sigma$  de ce nouveau centre de force sont optimisés sur les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des molécules d'acétone et d'acétaldéhyde pour des températures réduites de 0,65 et 0,85, suivant la procédure décrite dans la section 1.3.3. Les paramètres optimisés sont donnés dans le Tableau 4-1.

#### 4.2.1.2 Energie électrostatique

Concernant la transférabilité des charges électrostatiques d'une molécule à l'autre, la Figure 4-1 montre que le moment dipolaire dans le vide des cétones linéaires ne change pas de manière significative avec la longueur de la chaîne carbonée. Pour les cétones linéaires

étudiées dans ce travail, l'écart maximum entre ces dipôles est de 10 %, et l'on considèrera que cet écart est suffisamment faible pour permettre l'utilisation de charges électrostatiques identiques d'une cétone linéaire à une autre. Le cas de la cyclohexanone (cétone cyclique) est quelque peu différent, puisque son moment dipolaire est nettement supérieur à celui de la cétone linéaire correspondante (2-hexanone) : 3,09 D contre 2,68 D. Aussi, le transfert des charges des cétones linéaires aux cétones cycliques ne peut se justifier. Un jeu de charges électrostatiques spécifique pour les cétones cycliques est donc proposé.

Concernant les aldéhydes linéaires, la Figure 4-1 montre également que leur moment dipolaire est pratiquement constant avec la longueur de la chaîne carbonée, ce qui justifie l'utilisation d'un même jeu de charges électrostatiques pour toutes les aldéhydes linéaires étudiées dans ce travail.

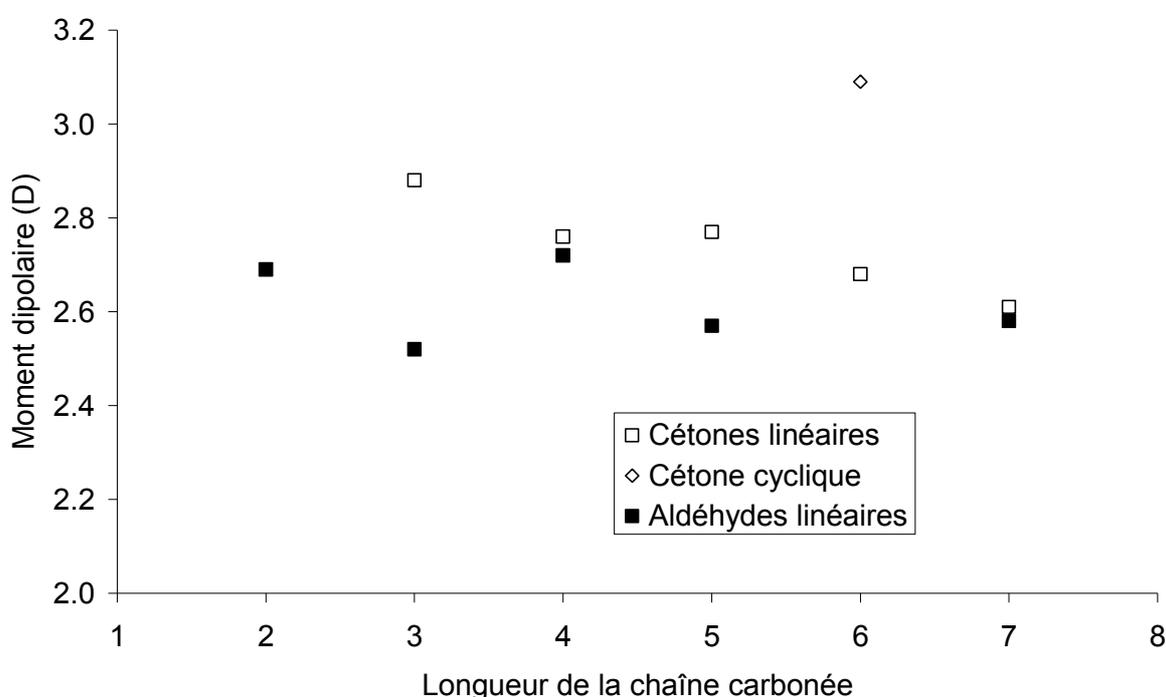


Figure 4-1. Moments dipolaires dans le vide des cétones et aldéhydes (source : DIPPR).

Au final, trois jeux de charges électrostatiques sont donc à déterminer : un pour les cétones linéaires, un pour les cétones cycliques et un pour les aldéhydes. Plusieurs modèles ont été essayés et sont décrits ci-dessous.

#### 4.2.1.2.1 Modèle ajusté sur le moment dipolaire de la phase liquide (Modèle-1)

Pour déterminer les charges électrostatiques, la méthodologie décrite dans la section 1.3.4.2 est appliquée dans un premier temps. Seul le cas du jeu de charges des cétones linéaires est pour le moment abordé. Dans ce premier modèle, nous adoptons une distribution à quatre charges électrostatiques à l'image du potentiel OPLS-UA (Jorgensen *et al.*, 1990). Trois charges positives sont localisées sur les atomes de carbone des deux groupes  $CH_x$

voisins de la fonction carbonyle et sur l'atome de carbone de cette fonction, et une charge négative est localisée sur l'atome d'oxygène de cette fonction (voir Figure 4-2).

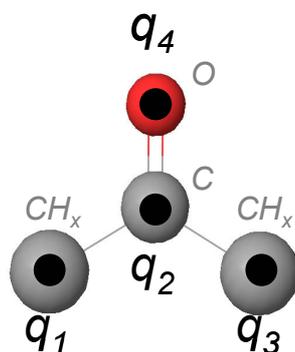


Figure 4-2. Représentation de la fonction cétone dans le modèle-1 avec quatre charges électrostatiques  $q_1$  à  $q_4$  localisées sur l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et sur les groupes  $CH_x$  voisins.

a) Choix d'un degré de théorie pour le calcul *ab initio*

Trois degrés de théorie (B3LYP/6-311g\*\*, MP2/6-311g\*\* et B3LYP/CC-PVTZ) sont utilisés pour calculer le moment dipolaire de cétones linéaires dans le vide (Figure 4-3). Il ressort que globalement, la méthode B3LYP/6-311g\*\* conduit aux prédictions les plus précises (4 % d'écart en moyenne).

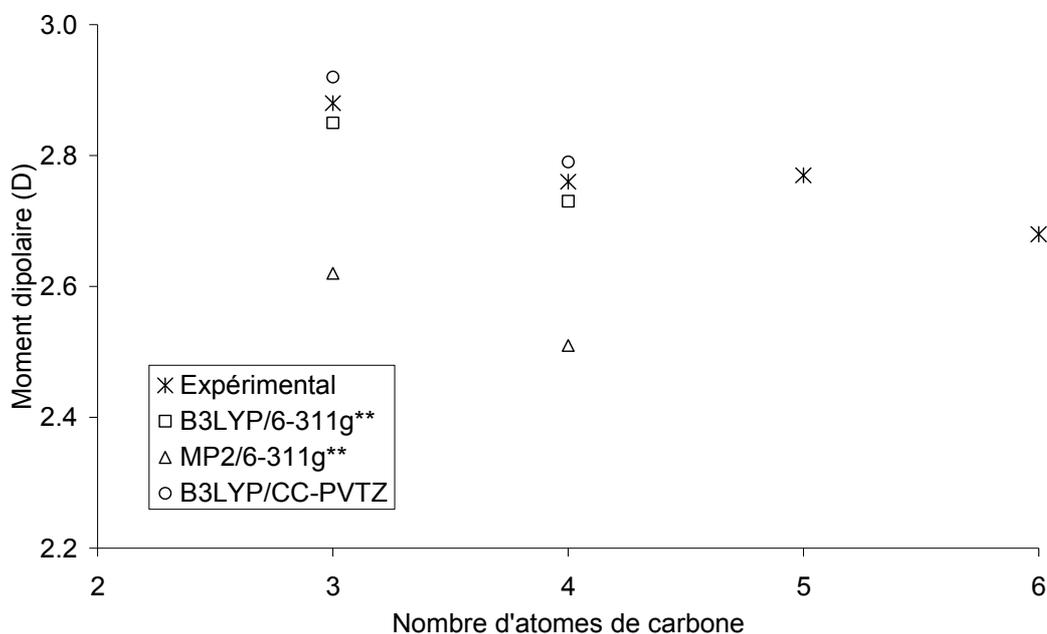


Figure 4-3. Calcul du moment dipolaire phase gaz de cétones linéaires par différentes méthodes quantiques

### b) Calcul du moment dipolaire en phase liquide

La molécule d'acétone est prise comme molécule référence pour le calcul *ab initio* pour la détermination du jeu de charges des cétones linéaires. Un calcul *ab initio* avec la méthode B3LYP/6-311g\*\* dans un milieu de constante diélectrique correspondant à celle de l'acétone liquide (21,0 (Lide, 2005)) est réalisé. Le moment dipolaire en phase liquide résultant vaut 3,90 D, ce qui représente une augmentation par rapport au moment dipolaire dans le vide de l'ordre de 40 %.

### c) Détermination des charges électrostatiques

Les intensités des charges électrostatiques sont déterminées de façon à reproduire ce moment dipolaire liquide. Avec les longueurs de liaison et angles au repos du potentiel AUA4 (voir annexe 2), la minimisation de la fonction (1.42) conduit au jeu de charges suivant :  $q_1 = q_3 = 0,094 e$  ;  $q_2 = 0,339 e$  et  $q_4 = -0,527 e$ .

En utilisant ces charges électrostatiques, une première optimisation des paramètres Lennard-Jones de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle a été effectuée ( $\epsilon_0 = 80,51 K$ ,  $\sigma_0 = 3,03 \text{ \AA}$ ). Les paramètres obtenus permettent de prédire convenablement les propriétés à saturation de cétones linéaires pures. Toutefois, lors de la simulation de mélanges binaires, d'importants écarts ont été constatés, comme illustré sur la Figure 4-4. En particulier, il apparaît que le domaine d'existence liquide-vapeur est plus important que celui observé expérimentalement. La pression de bulle du mélange est très fortement surestimée, à l'exception des zones très proches des corps purs.

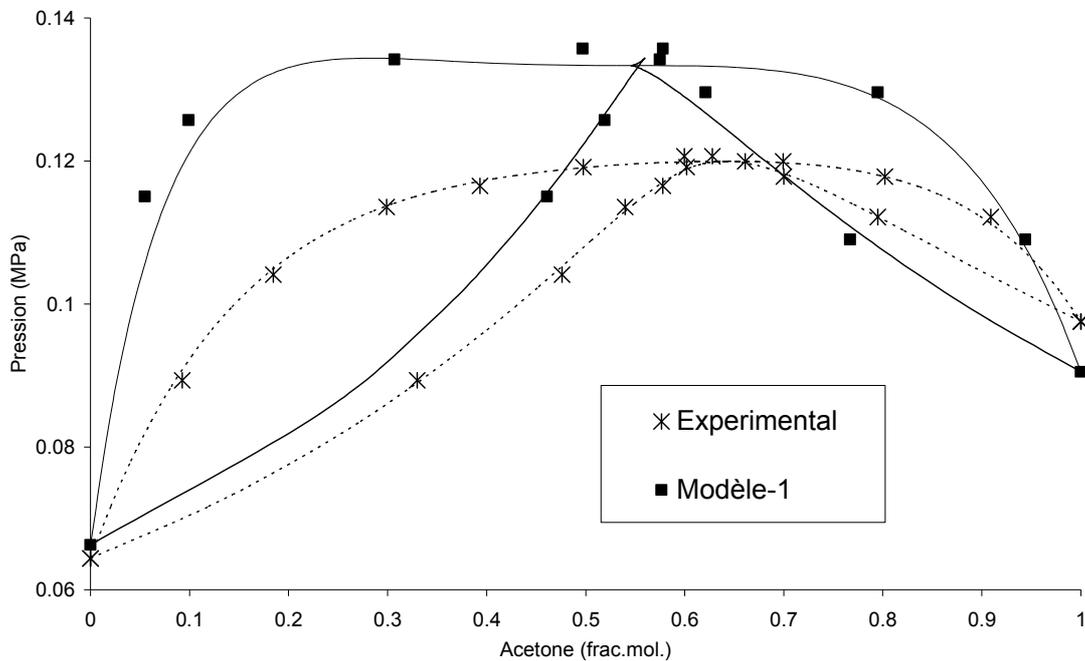


Figure 4-4. Mélange acétone + n-hexane à 328 K. Les croix sont les données expérimentales (Kudryavtseva et al., 1963), les carrés pleins les simulations avec le modèle "Modèle-1" à quatre charges électrostatiques reproduisant le moment dipolaire de la phase liquide. Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales).

Pour remédier à ce problème, nous avons testé une nouvelle distribution non plus en quatre charges électrostatiques, mais en deux charges, localisées uniquement sur les atomes de carbone et d'oxygène du groupe carbonyle, et reproduisant le moment dipolaire de la phase liquide. Toutefois, avec ce nouveau jeu de charges, il n'a pas été possible d'optimiser des paramètres Lennard-Jones permettant de reproduire fidèlement les propriétés à saturation de corps purs.

#### 4.2.1.2.2 *Modèle ajusté sur le moment dipolaire de la phase gaz (modèle-2)*

Face à ce constat, il a été décidé de ne pas choisir des charges électrostatiques reproduisant le moment dipolaire liquide, mais des charges reproduisant le moment dipolaire phase gaz (dans le vide). On rappelle que trois jeux de charges sont à déterminer : un pour les cétones linéaires, un pour les cétones cycliques, un pour les aldéhydes. Les molécules d'acétone, de cyclohexanone et d'acétaldéhyde, de moments dipolaires phase gaz respectifs de 2,89 D, 3,25 D et 2,69 D (DIPPR), sont choisies comme molécules de référence. Pour ce nouveau modèle (Modèle-2), une distribution en deux charges électrostatiques est privilégiée : une charge positive placée sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle, et une charge négative placée sur l'atome d'oxygène, comme illustré sur la Figure 4-5 (à noter qu'une distribution en deux charges est également employée pour le potentiel TraPPE-UA (Stubbs *et al.*, 2005)).

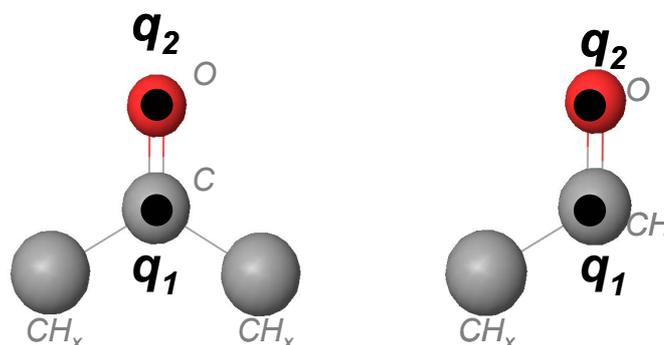


Figure 4-5. Représentation de la fonction cétone et aldéhyde dans le modèle-2 avec deux charges électrostatiques  $q_1$  et  $q_2$  localisées sur l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle.

Ces charges sont reportées dans le Tableau 4-1. Les paramètres Lennard-Jones de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle ont été à nouveau optimisés comme décrit au paragraphe 4.2.1.1 en utilisant ces jeux de charges. Il apparaît cette fois, comme détaillé par la suite, que les propriétés corps purs d'une part, et les équilibres de phases de mélanges d'autre part sont correctement prédits (voir Figure 4-15 par exemple).

#### 4.2.1.2.3 *Conclusions*

Le Tableau 4-1 récapitule les paramètres intermoléculaires finalement optimisés pour les cétones et aldéhydes.

Tableau 4-1. Paramètres intermoléculaires du potentiel d'interaction pour les cétones et aldéhydes.

Groupe	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)
C(=O) CH(=O)	AUA oléfines (Bourasseau <i>et al.</i> , 2003)			+0,46 dans les aldéhydes +0,49 dans les cétones linéaires +0,53 dans les cétones cycliques
O(=C)	96,51	2,981	-	-0,46 dans les aldéhydes -0,49 dans les cétones linéaires -0,53 dans les cétones cycliques

Cette étude a montré que l'utilisation de deux modèles de charges électrostatiques différents (un modèle à quatre charges reproduisant le moment dipolaire phase liquide (modèle-1), et un modèle à deux charges reproduisant le moment dipolaire phase gaz (modèle-2)) a conduit, après ajustement des paramètres Lennard-Jones, à des prédictions correctes des propriétés corps purs. Cela rappelle le caractère empirique du champ de force proposé, et que plusieurs solutions sont possibles pour bien représenter les propriétés corps purs. En revanche, c'est au niveau de la prédiction d'équilibres de phases de mélanges binaires et non de corps purs que le 1<sup>er</sup> modèle a échoué. Cela montre bien que la simulation des mélanges de molécules polaires repose sur un bon équilibre entre forces de dispersion-répulsion d'une part, et forces électrostatiques d'autre part. Cela montre également que d'une manière générale, le développement de potentiels d'interaction doit s'accompagner de simulations de mélanges pour être correctement validé.

## 4.2.2 L'énergie intramoléculaire

Dans le modèle proposé, toutes les liaisons sont considérées comme rigides. Ainsi, l'énergie de liaison est nulle. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles au repos et constantes de pliage impliquant l'atome de carbone ou d'oxygène de la fonction carbonyle sont repris du potentiel AMBER (Cornell *et al.*, 1995). Le potentiel de la torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-CH=O}$  rencontrée dans les aldéhydes est repris du potentiel TraPPE-UA (Stubbs *et al.*, 2004). La torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)}$  est supposée être identique à la torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_x$  des alcanes linéaires (Toxvared, 1997). De même, la torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$  est supposée identique à la torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  rencontrée dans les iso-alcanes (Bourasseau *et al.*, 2002). Finalement, la torsion  $\text{CH}_x\text{-CH}_2\text{-C=O}$  a été déterminée suivant la procédure décrite dans la section 1.3.5.1 en se basant sur une molécule de butanone. Cette torsion a été présentée dans le chapitre 1.3.5.3 en guise d'exemple (voir Figure 1-9).

Enfin, un potentiel Lennard-Jones 12-6 est utilisé pour calculer les interactions de répulsion-dispersion entre deux centres de force d'une même molécule séparés par plus de 3 liaisons. Les mêmes paramètres que le Lennard-Jones intermoléculaire sont utilisés.

Tous les paramètres relatifs à l'énergie intramoléculaire et impliquant les fonctions cétones et aldéhydes sont reportés en annexe 2.

## **4.3 Résultats des calculs d'équilibres de phases de corps purs**

### **4.3.1 Equilibres de phases**

Les paramètres de simulation sont similaires à ceux précédemment exposés pour les alcools (cf. section 3.3.1). Les Figure 4-6 à Figure 4-8 présentent les masses volumiques liquides à saturation, les pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des différentes cétones et aldéhydes étudiées. Plus de détails sur les valeurs numériques sont donnés dans les annexes 7 et 8.

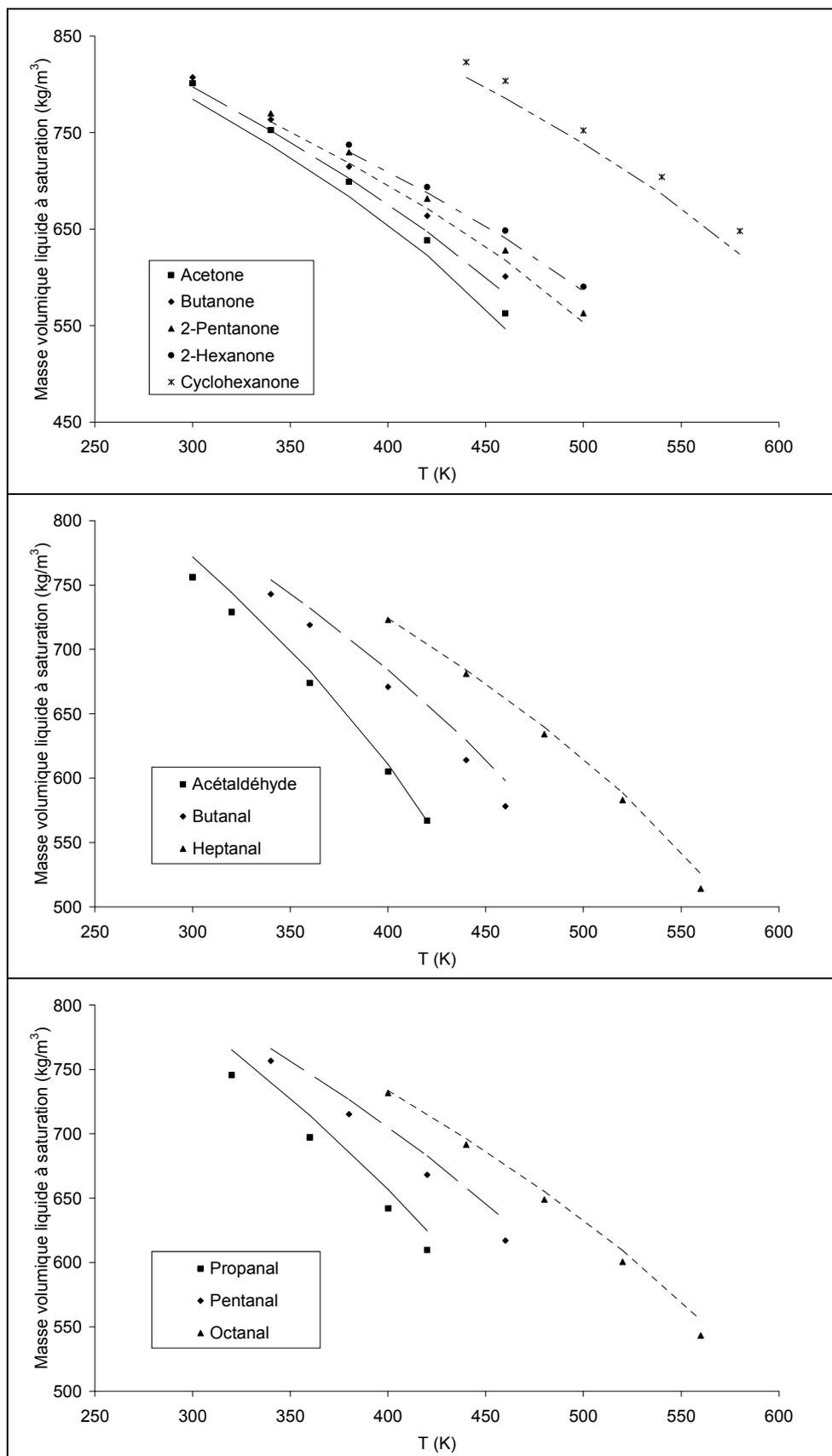


Figure 4-6. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes cétones et aldéhydes étudiées.

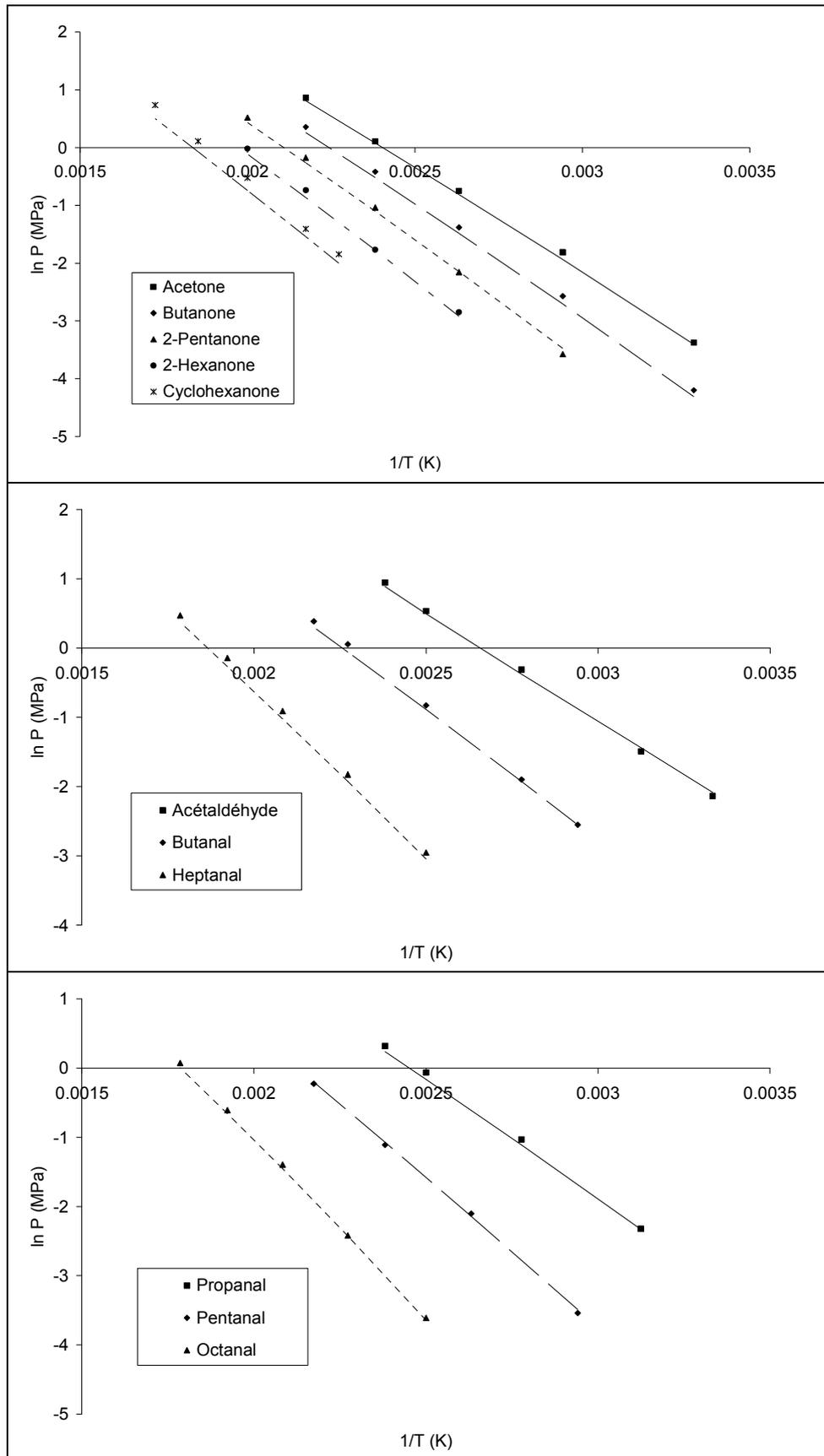


Figure 4-7. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes cétones et aldéhydes étudiées.

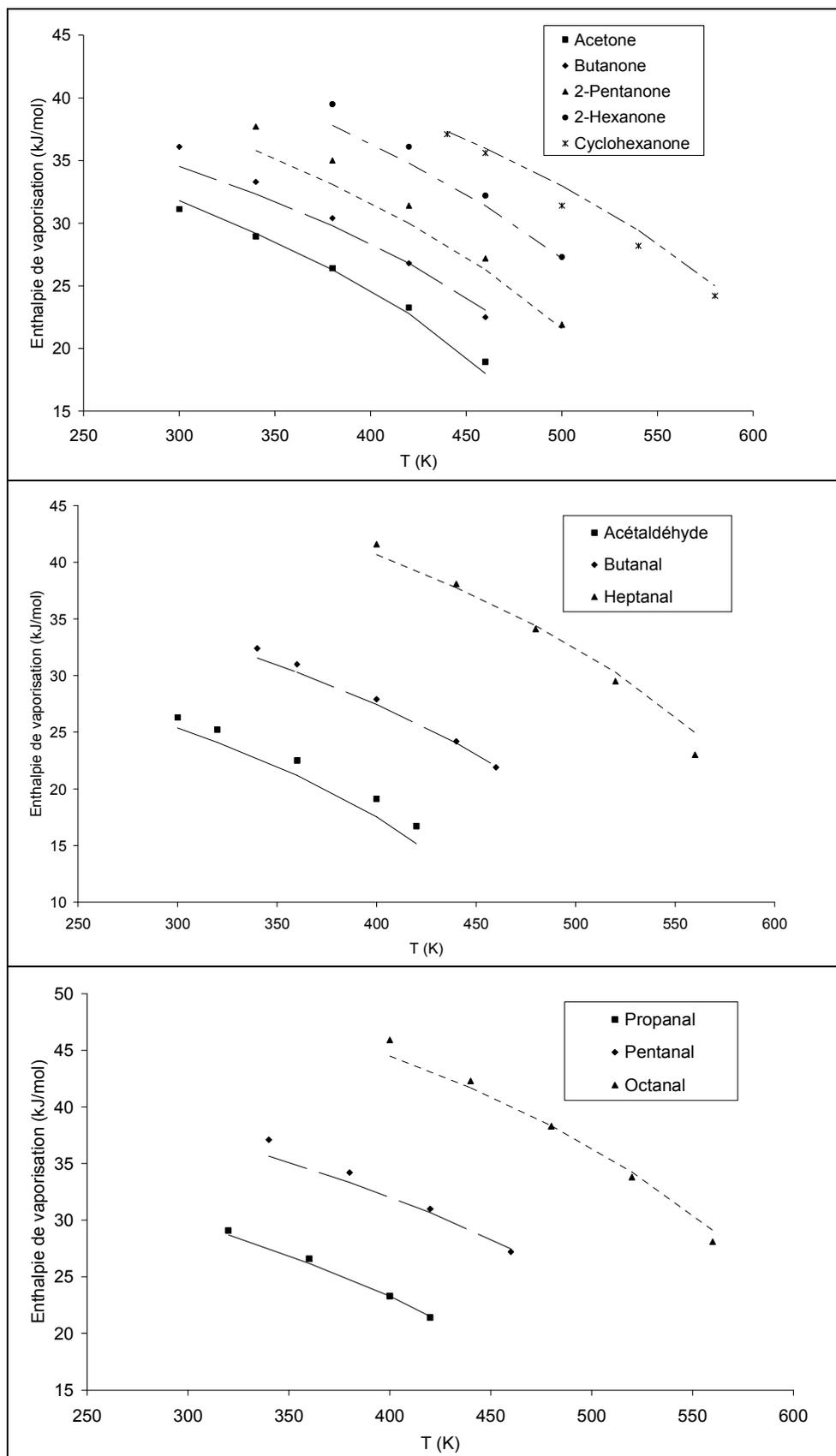


Figure 4-8. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes cétones et aldéhydes étudiées.

Sur la Figure 4-9 est reportée une synthèse des écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,6 à 0,9. La Figure 4-10 montre les écarts entre les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition.

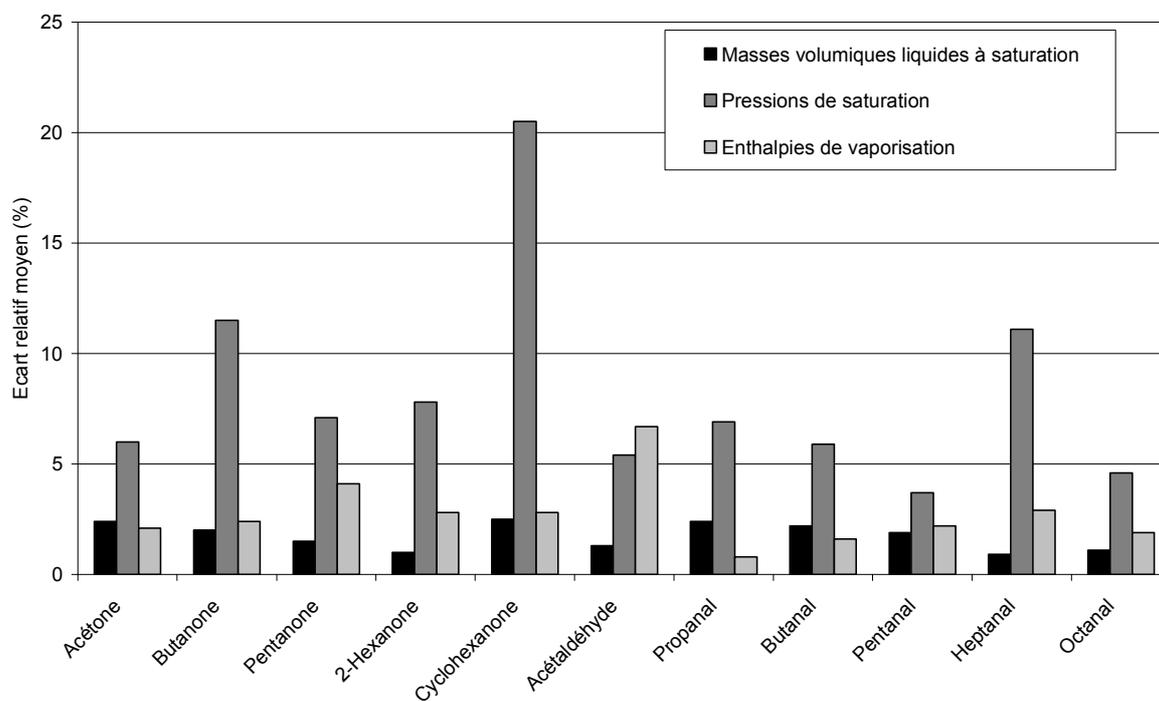


Figure 4-9. Ecarts relatifs moyens entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).

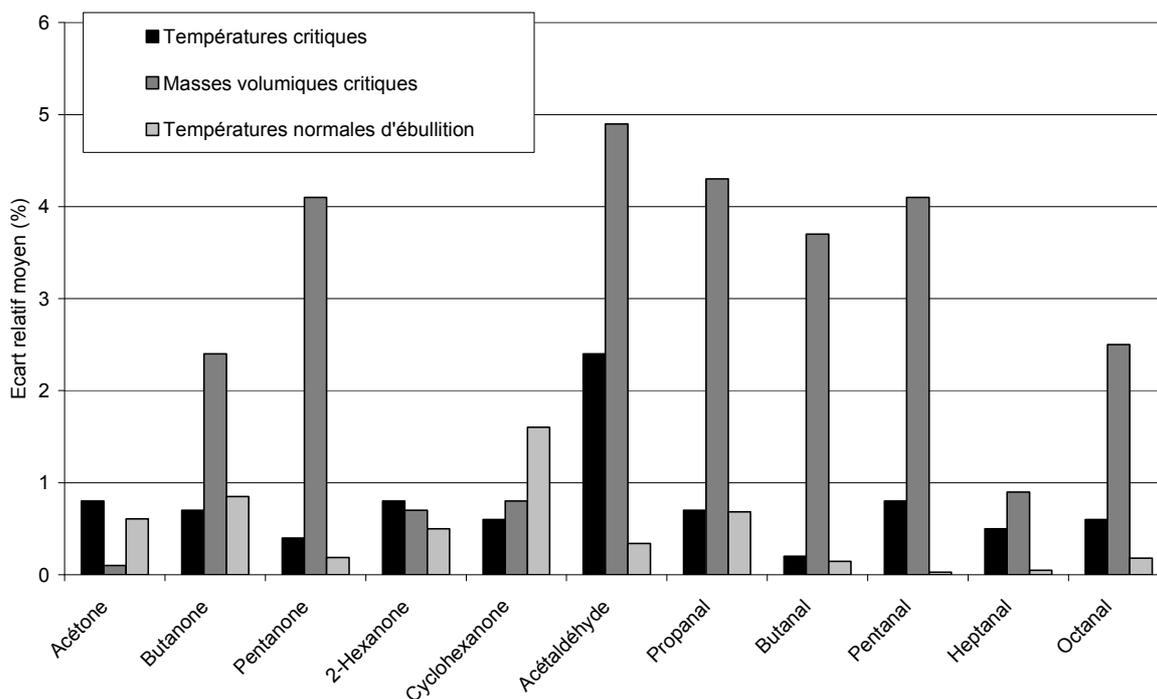
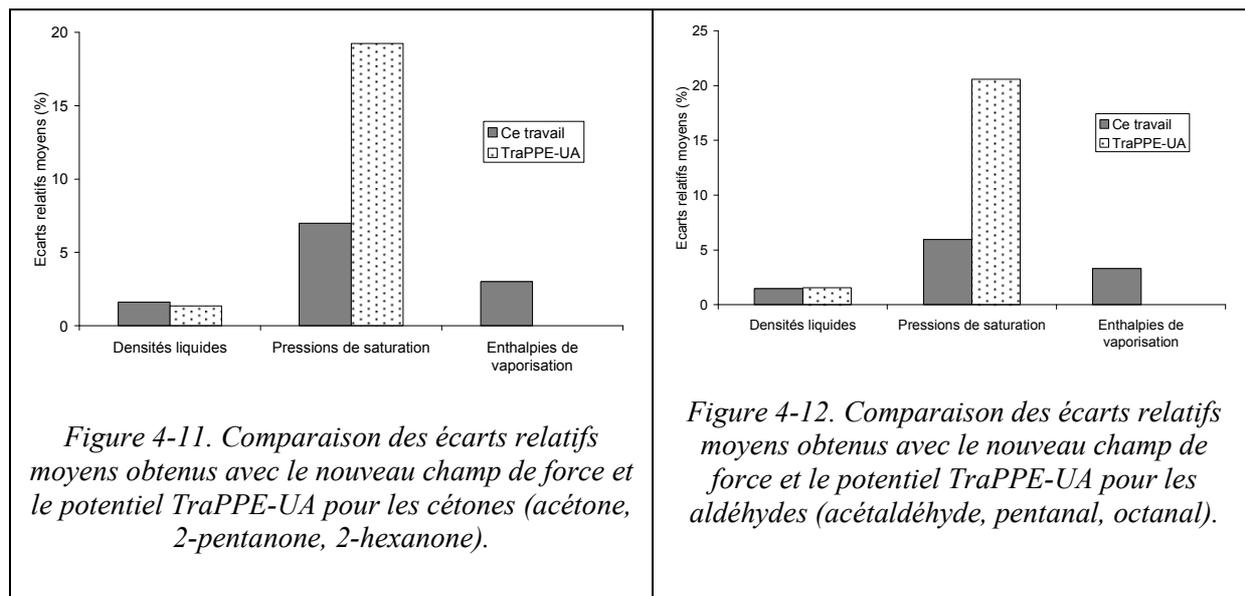


Figure 4-10. Ecart relatif moyen entre températures critiques, densités critiques et températures normales d'ébullition calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).

Ces figures montrent un très bon accord global entre simulations et expériences. L'écart relatif moyen sur la masse volumique liquide à saturation est de l'ordre de 1,9 % pour les cétones et 1,6 % pour les aldéhydes. Concernant les pressions de saturation, cet écart moyen est de l'ordre de 10 % pour les cétones (en incluant la cyclohexanone pour laquelle l'écart moyen est de 20 %) et 6 % pour les aldéhydes. Enfin, les enthalpies de vaporisation sont également très bien prédites puisque les écarts moyens sont de l'ordre de 3 % aussi bien pour les cétones que pour les aldéhydes. Pour chacune de ces propriétés, les écarts observés sont typiquement du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le potentiel AUA4 des *n*-alcane correspondants. L'écart le plus important est obtenu sur la prédiction de la pression de saturation de la cyclohexanone (20 %), en dépit du fait qu'un jeu de charges électrostatiques spécifique ait été choisi pour cette sous-famille de cétones. Toutefois, la simulation de l'hydrocarbure correspondant (cyclohexane) conduit déjà à des écarts assez importants sur cette propriété (autour de 15 %).

Par ailleurs, les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition sont correctement prédites quelle que soit la molécule étudiée. Ces propriétés sont prédites avec des écarts moyens de l'ordre de 1 % pour les cétones et 2 % pour les aldéhydes. On retrouve ici des écarts similaires à ceux observés pour les alcools.

Les Figure 4-11 et Figure 4-12 comparent les écarts moyens obtenus avec notre nouveau potentiel d'interaction à ceux reportés dans la littérature en utilisant le potentiel TraPPE-UA (Stubbs *et al.*, 2004). Pour une comparaison rigoureuse, les mêmes molécules (acétone, 2-pentanone, 2-hexanone, acétaldéhyde, pentanal, octanal) et les mêmes gammes de températures réduites (0,6 à 0,9) sont retenues.



Ces figures mettent en évidence un gain notable par rapport au principal champ de force United Atoms transférable de la littérature, en particulier au niveau de la prédiction de la pression de saturation.

### 4.3.2 Structure de la phase liquide

Les structures de l'acétone et de l'acétaldéhyde en phase liquide à température ambiante ont été étudiées à partir des configurations équilibrées des phases liquides simulées. Les coordinances oxygène-oxygène (O-O), oxygène-carbone carbonyle (O-C(sp<sup>2</sup>)), oxygène-CH<sub>3</sub> (O-α-CH<sub>3</sub>) et CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> (α-CH<sub>3</sub>-α-CH<sub>3</sub>) sont reportées sur la Figure 4-13. La coordinance entre deux groupes *X* et *Y* représente le nombre de groupes *Y* voisins du groupe *X* pour une distance donnée *r*. Pour l'acétone, nous disposons de données expérimentales (McLain *et al.*, 2006) obtenues par diffraction de neutrons, reportées également sur cette figure.

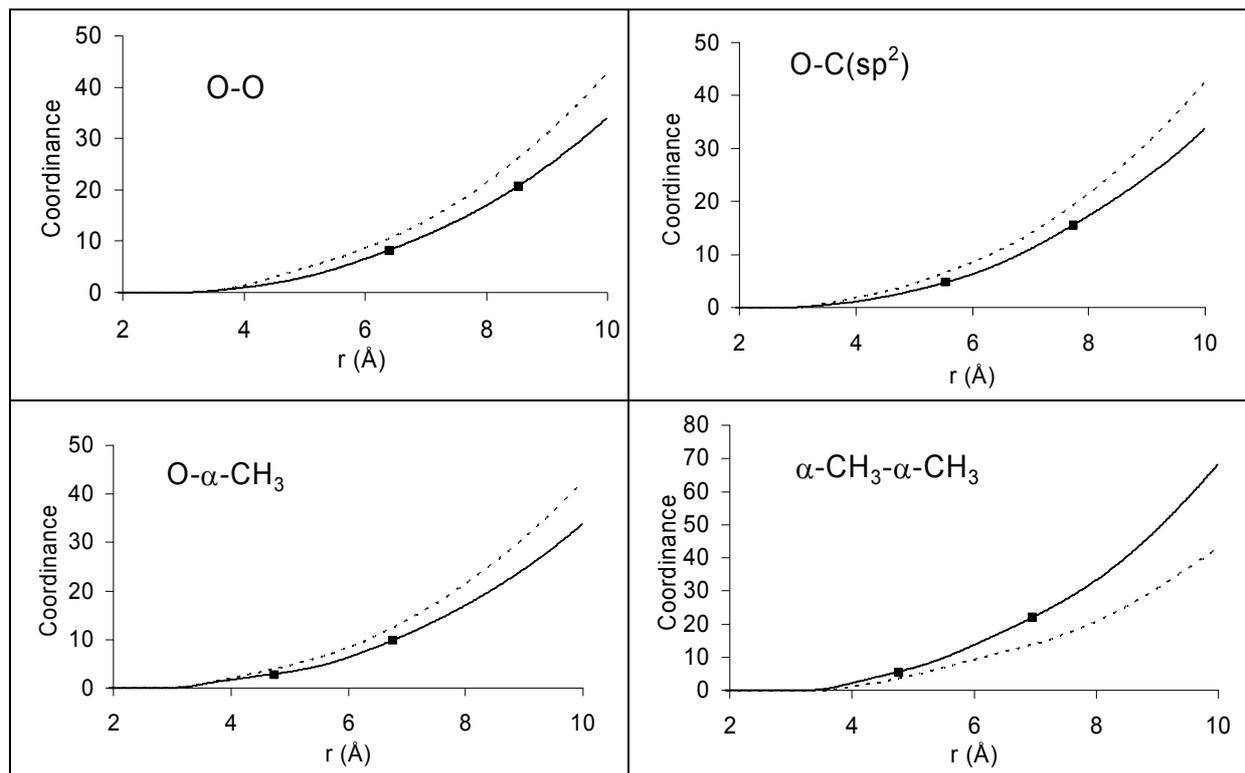


Figure 4-13. Coordinances dans l'acétone (lignes pleines) et l'acétaldéhyde (lignes pointillées) liquides à 300 K. Les symboles sont les données expérimentales de McLain et al. (2006) pour l'acétone.

Un bon accord entre nos résultats de simulation et l'expérience (écarts inférieurs à 1%) est constaté. Cela montre ainsi que le nouveau champ de force développé permet une prédiction correcte de la structure de la phase liquide bien qu'aucune donnée de ce type n'ait été utilisée dans l'optimisation des paramètres de ce potentiel d'interaction. Par ailleurs, la Figure 4-14 présente les fonctions de distribution radiale oxygène – oxygène et oxygène – carbonyle carbone à partir desquelles sont déterminées les coordinances.

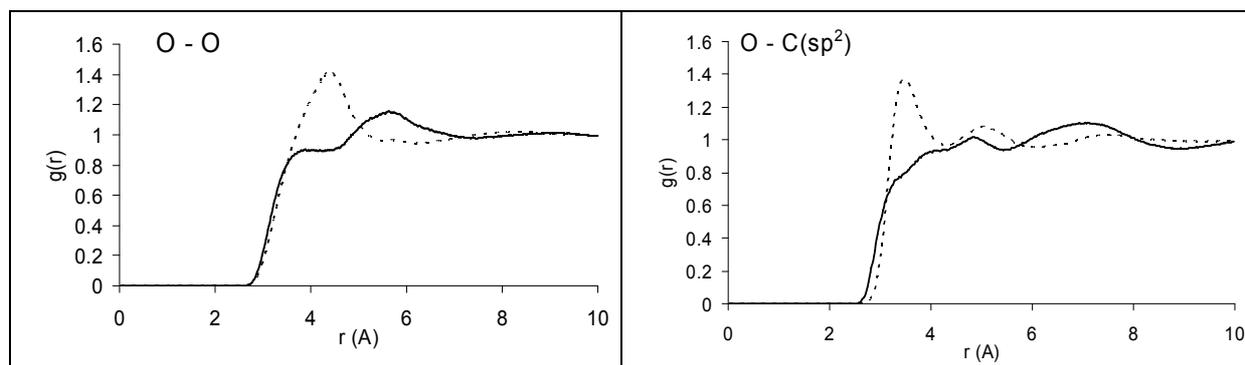


Figure 4-14. Fonctions de distribution radiale dans l'acétone (lignes pleines) et l'acétaldéhyde (lignes pointillées) liquide à 300 K.

Ces fonctions de distribution radiale montrent une nette différence de structure entre l'acétone et l'acétaldéhyde. La phase liquide acétaldéhyde apparaît être plus structurée comme

l'attestent les premiers pics O-O (autour de 4,5 Å) et O-C (autour de 3,5 Å) qui sont bien plus hauts que dans le cas de l'acétone. Ce comportement peut probablement s'expliquer par la présence d'interactions spécifiques entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène du groupe carbonyle CH, que l'on ne retrouve pas dans l'acétone.

## 4.4 Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges

### 4.4.1 Equilibres de phases

Deux sortes de mélanges binaires impliquant cétones et aldéhydes sont étudiés : des mélanges entre molécules polaires et non-polaires, pour lesquels la non-idéalité implique souvent la présence d'un azéotrope, et des mélanges entre molécules polaires. Les systèmes retenus sont acétone + *n*-hexane à 328 K, propanal + *n*-pentane à 313 K, acétone + acétaldéhyde à 348 K et acétone + éthanol à 328 K. Les deux premiers mélanges binaires sont caractérisés par la présence d'un azéotrope positif dû à la différence de polarité entre les deux composés. Les molécules de *n*-hexane et *n*-pentane sont modélisées avec le potentiel AUA4 des alcanes (Ungerer *et al.*, 2000) et l'éthanol avec le potentiel pour les alcools précédemment décrits. Dans le cas du mélange acétone + *n*-hexane, les résultats obtenus avec le potentiel TraPPE-UA reportés par Stubbs *et al.* (2004) sont également présentés. Les conditions de simulation sont similaires à celles utilisées pour la simulation de mélanges binaires comportant des alcools.

La Figure 4-15 montre que les diagrammes d'équilibre de phases de mélanges impliquant une cétone ou une aldéhyde avec un *n*-alcane sont particulièrement bien reproduits avec ce nouveau potentiel. Sur cette figure sont reportés résultats de simulation, données expérimentales, et un fit de ces données avec le modèle UNIQUAC, dont les paramètres binaires ajustés sont reportés dans l'annexe 4.

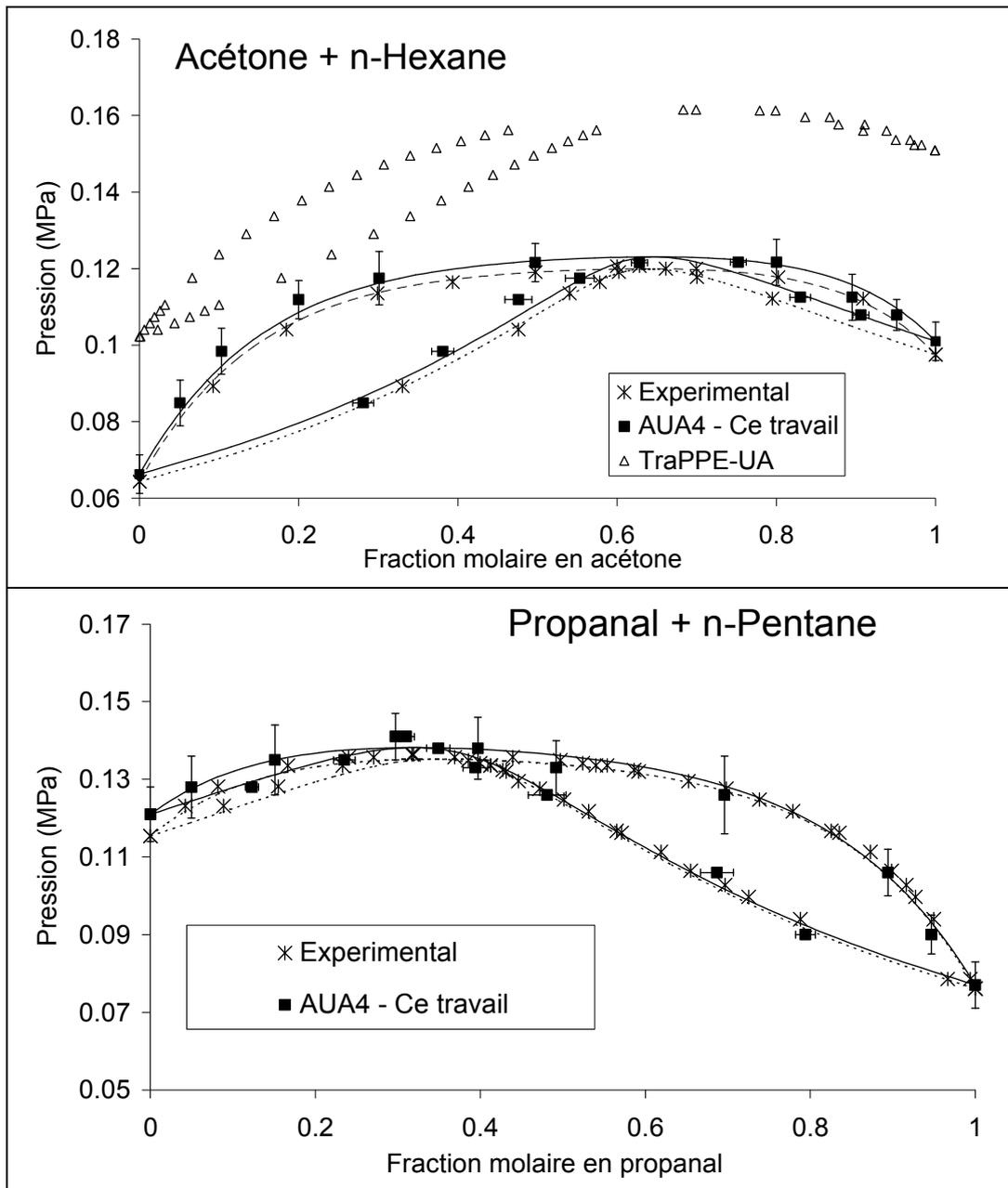


Figure 4-15. Mélanges acétone + n-hexane à 328 K (en haut) et propanal + n-pentane à 313 K (en bas). Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour les cétones et aldéhydes. Les croix sont les données expérimentales (respectivement de Kudryavtseva *et al.* (1963) et Eng *et al.* (1984)). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales). Sur la figure acétone + n-hexane sont également reportés les résultats obtenus avec le champ de force TraPPE-UA (triangles vides) (Stubbs *et al.*, 2004).

Ces deux mélanges sont particulièrement bien prédits : dans les deux cas, les écarts moyens entre les données expérimentales (Kudryavtseva *et al.* (1963) et Eng *et al.* (1984)) et calculées sont de l'ordre de 3 % pour la pression de bulle et la composition vapeur, pour les deux mélanges étudiés. Cette remarquable précision traduit à la fois le bon comportement du potentiel pour la prédiction des corps purs, et une représentation correcte des interactions croisées. Rappelons qu'aucun paramètre d'interaction binaire empirique n'est utilisé pour

corriger ces termes. On insistera également sur le fait que l'azéotrope positif est correctement prédit aussi bien en termes de pression que de composition. Les simulations avec le potentiel TraPPE-UA reproduisent qualitativement le diagramme d'équilibre. Néanmoins, elles surestiment considérablement ( $> 30\%$ ) les pressions de bulle. Le nouveau potentiel d'interaction proposé apporte donc un gain notable pour cette grandeur.

La Figure 4-16 montre également que le mélange acétone + acétaldéhyde est remarquablement bien reproduit, malgré un domaine de coexistence liquide-vapeur relativement étroit. Les écarts moyens entre les données expérimentales (Leu *et al.*, 1991) et calculées sont de l'ordre de  $2\%$  et  $1\%$  respectivement sur les pressions de bulle et les compositions vapeur. Enfin, cette figure montre également que le mélange acétone + éthanol est fidèlement reproduit. A nouveau, un bon accord est trouvé entre l'expérience (Vinichenko *et al.*, 1966) et la simulation, bien que l'écart moyen sur la prédiction de la composition de la phase vapeur soit légèrement plus important (autour de  $9\%$ ).

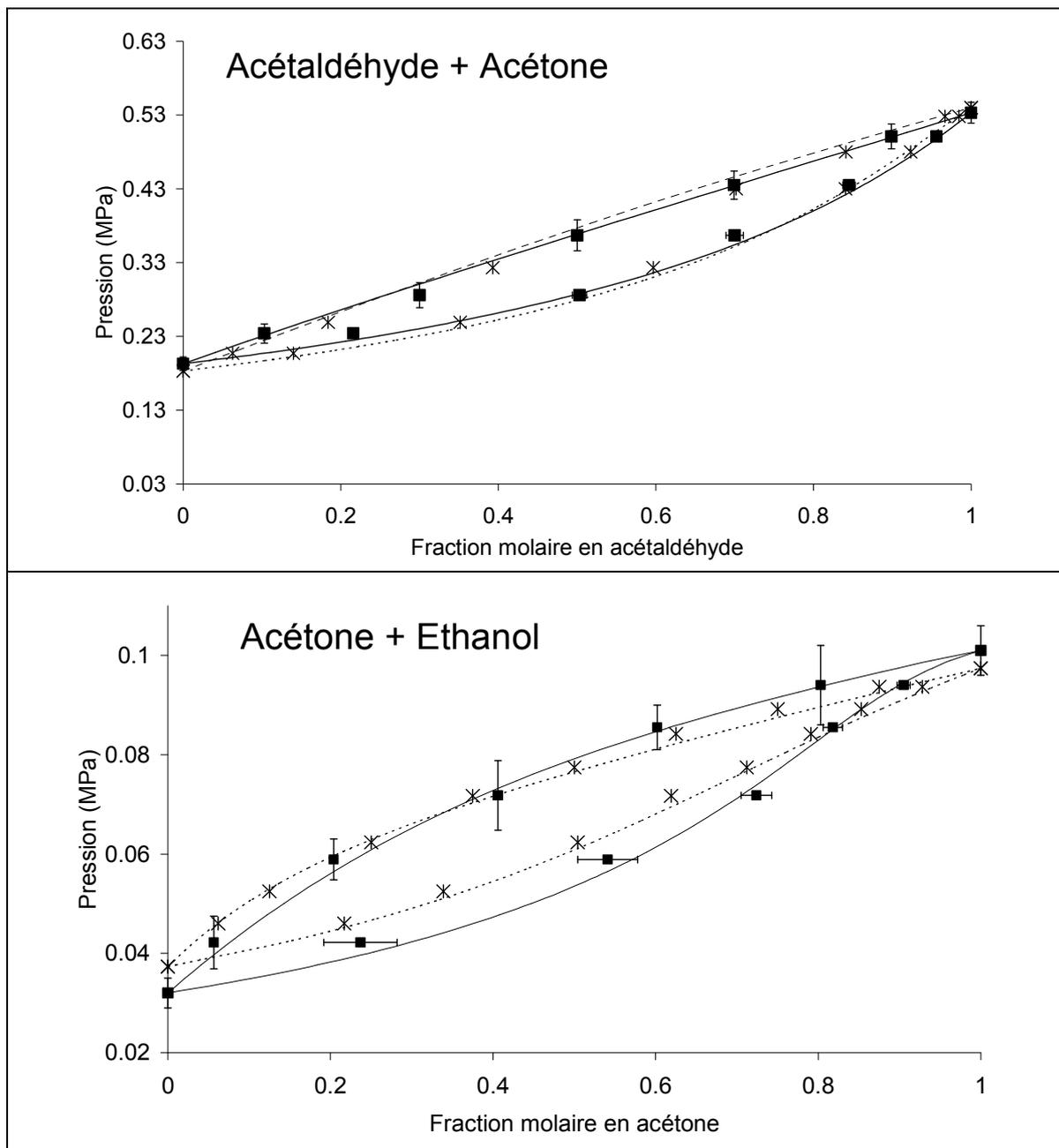


Figure 4-16. Mélanges acétone + acétaldéhyde à 348 K (en haut) et acétone + éthanol à 328 K (en bas). Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour les cétones et aldéhydes. Les croix sont les données expérimentales (respectivement de Leu et al. (1991) et Vinichenko et al. (1966)). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales).

#### 4.4.2 Structure de la phase liquide

La structure de la phase liquide d'un mélange équimolaire acétone + éthanol a été étudiée à 298 K. Le réseau de liaisons hydrogènes dans cette phase liquide provient de deux phénomènes : le phénomène d'auto-association entre deux molécules d'éthanol ( $O_{\text{alcool}} -$

$H_{\text{alcool}}$ ) et un phénomène d'association croisée entre une molécule d'acétone et une molécule d'éthanol ( $O_{\text{cétone}} - H_{\text{alcool}}$ ). La Figure 4-17 présente les fonctions de distribution radiale et les coordinances correspondantes entre les paires d'atomes d'oxygène  $O_{\text{alcool}} - O_{\text{alcool}}$  et  $O_{\text{cétone}} - O_{\text{alcool}}$ .

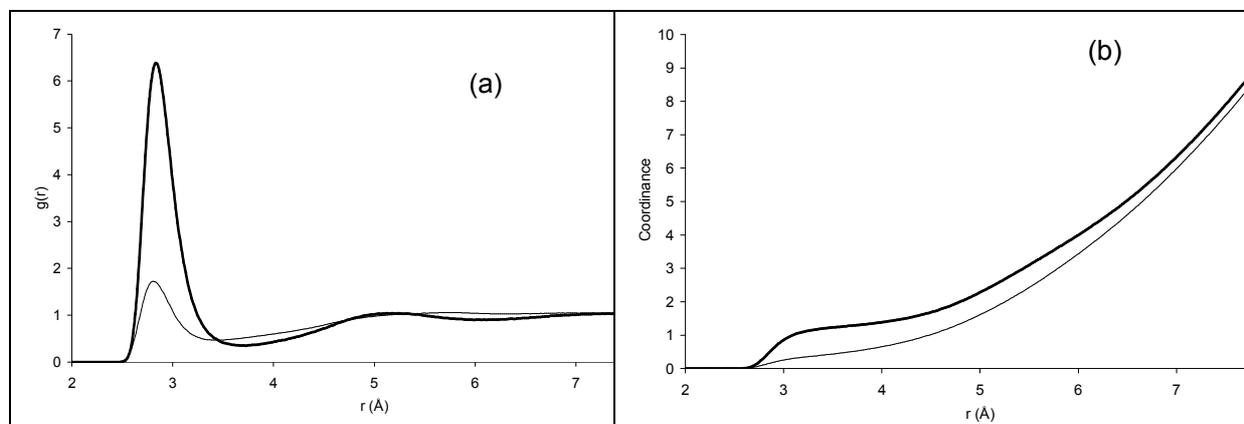


Figure 4-17. Fonctions de distribution radiale (a) et coordinance (b) entre les paires d'atomes  $O_{\text{alcool}} - O_{\text{alcool}}$  (lignes épaisses) et  $O_{\text{cétone}} - O_{\text{alcool}}$  (lignes fines) à 298 K.

Les fonctions de distribution radiale mettent en évidence dans les deux cas un pic situé autour de 2,85 Å, qui révèle la présence de liaisons hydrogènes. Ces graphes montrent toutefois que les liaisons hydrogènes entre molécules d'éthanol (auto-association) sont largement plus favorables que les liaisons hydrogènes entre une molécule d'acétone et une molécule d'éthanol (association croisée). En utilisant une distance oxygène-oxygène comprise entre 2,5 et 3,5 Å comme critère d'existence d'une liaison hydrogène (voir chapitre sur les alcools), on trouve une fraction de monomère d'acétone de 64 % contre seulement 2,8 % pour la fraction de monomère d'éthanol. La prédominance de l'auto-association peut s'expliquer en grande partie par le fait que la charge électrostatique portée par l'atome d'oxygène hydroxyle (-0,7 e) est nettement plus importante que celle portée par l'atome d'oxygène carbonyle (-0,49 e).

L'analyse de la phase liquide permet également d'accéder à la taille des agrégats formés. La taille d'un agrégat est déterminée en dénombrant le nombre de molécules liées entre-elles par liaison hydrogène. La Figure 4-18 présente la distribution des agrégats. Cette figure montre que l'on trouve principalement des dimères (autour de 40 % des agrégats) et des trimères (autour de 20 %).

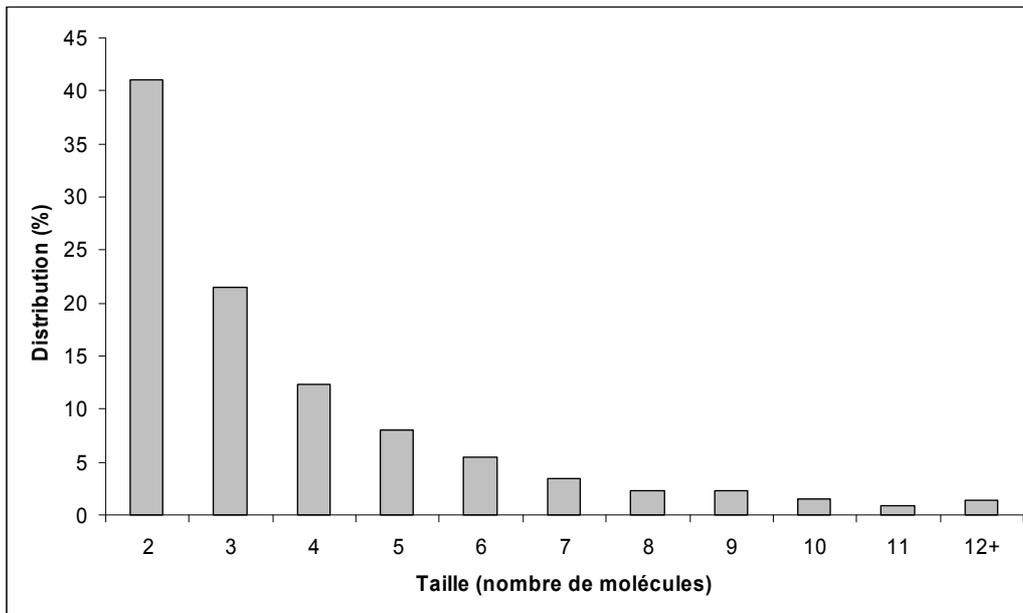


Figure 4-18. Distribution des agrégats en fonction de leur taille dans un mélange équimolaire acétone + éthanol à 298 K, 0,1 MPa.

# 5 LES ÉTHERS

---

Le contenu de ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Ferrando, N.; et al. "A Transferable Force Field to Predict Phase Equilibria and Interfacial Properties of Ethers and Glycol Ethers" soumis à *J. Phys. Chem. B*.

Les éthers sont une famille de molécules oxygénées utilisées dans un grand nombre de procédés industriels. Par leur caractère aprotique, certains d'entre eux, comme en particulier le THF, sont des solvants couramment employés en chimie organique. Dans le domaine parapétrolier, les éthers mono-fonctionnels et poly-fonctionnels interviennent dans des applications très variées, comme par exemple la formation d'hydrates avec le THF (Larsen *et al.*, 1998), le séchage de gaz naturels avec des éthers de glycol (Gavlin *et al.*, 1998), l'absorption de composés soufrés avec du polyéthylène glycol (Streicher, 1997), etc. Dans le domaine des biocarburants, des voies d'incorporation d'éthers produits à partir de la biomasse dans les carburants classiques sont actuellement à l'étude, à l'image de l'ajout de diméthyl éther dans du GPL (Kowalewicz *et al.*, 2005) ou de diéthyl éther dans le diesel (Ramadhas *et al.*, 2008). Ainsi, l'étude des propriétés thermodynamiques des éthers et de leur mélange avec les hydrocarbures, voire d'autres composés oxygénés, est de première importance pour l'optimisation de nombreux procédés et la formulation de biocarburants.

Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre le développement d'un nouveau potentiel transférable pour les éthers, sur la base du potentiel AUA4 des hydrocarbures, applicable aussi bien pour la prédiction de propriétés d'éthers purs que de mélanges. Seul le cas des éthers mono-fonctionnels sera abordé dans ce chapitre. Le cas des molécules multifonctionnelles impliquant plusieurs fonctions éthers sera étudié par la suite.

## 5.1 Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les éthers

Des paramètres de champs de force usuels de type All Atoms (AMBER, CHARMM, ...) ont été proposés pour des molécules de la famille des éthers. Néanmoins, comme pour les alcools, nous nous focaliserons ici sur les modèles de type United Atoms qui correspond au type du potentiel développé dans ce travail.

Le nombre de champs de force de type United Atoms mis au point pour la famille des éthers est plus restreint que pour la famille des alcools. Briggs *et al.* (1990) ont étendu le potentiel OPLS-UA aux éthers en paramétrant l'atome d'oxygène sur la base de propriétés liquides à température ambiante. Les molécules de diméthyl éther, diéthyl éther, éthylméthyl éther et THF ont été simulées, mais il s'est avéré nécessaire de développer également de nouveaux paramètres pour les groupes  $CH_2$  et  $CH_3$  situés en position  $\alpha$  de la fonction éther, différents de ceux des alcanes. Aussi, ce modèle ne peut pas être considéré comme complètement transférable. De plus, la prédiction de propriétés à saturation conduit à des écarts considérables par rapport à l'expérience (Stubbs *et al.*, 2004). Il faut noter que les charges électrostatiques utilisées dans ce modèle ont été choisies pour reproduire la structure

de dimères en phase liquide. Ces charges conduisent à un moment dipolaire de 1,89 D pour le diméthyl éther, à comparer au moment dipolaire expérimental dans le vide de 1,30 D. Comme pour les alcools, cette surestimation de l'ordre de 30 % permet de tenir compte implicitement de l'énergie de polarisation dans le terme électrostatique.

Plus récemment, Stubbs *et al.* (2004) ont étendu le potentiel TraPPE-UA aux éthers par l'introduction d'un seul nouveau groupe correspondant à l'atome d'oxygène. Les charges électrostatiques ont été directement reprises du potentiel OPLS-UA précédemment décrit, et surestiment donc le moment dipolaire dans le vide de l'ordre de 30 %. Ce modèle a été appliqué à des éthers linéaires (diméthyl éther, éthylméthyl éther, diéthyl éther, dipropyl éther) et branchés (MTBE, diisopropyl éther). Si la prédiction des propriétés critiques et masses volumiques liquides à saturation est très satisfaisante (écarts de l'ordre de 1,5 % en moyenne sur cette dernière propriété), les prédictions de pressions de saturation sont en revanche fortement surestimées (écarts moyens de l'ordre de 26 %).

Cet état de l'art au niveau des potentiels United Atoms montre donc que des améliorations peuvent être apportées par rapport à l'existant, plus précisément en ce qui concerne la prédiction de la pression de saturation. Dans cette optique, l'extension du potentiel AUA4 aux éthers a été initiée par Perez-Pellitero (2007). Nous avons poursuivi et finalisé ce travail au cours de cette thèse.

## 5.2 Développement du potentiel

### 5.2.1 L'énergie intermoléculaire

#### 5.2.1.1 Energie de dispersion / répulsion

L'énergie de dispersion / répulsion  $U_{ij}^{LJ}$  entre deux centres de force  $i$  et  $j$  est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (eq. (1.3)) et les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour les interactions croisées (eq. (1.4) et (1.5)). Tous les paramètres des centres de force  $CH_x$  existant des hydrocarbures (cf. Ungerer *et al.*, 2005 pour une revue) sont directement repris sans modification. Seul un nouveau centre de force est introduit : l'atome d'oxygène  $O$   $sp^3$ . Cet atome n'ayant pas d'atome d'hydrogène lié, le déplacement AUA  $\delta$  est nul. Les deux paramètres Lennard-Jones  $\epsilon$  et  $\sigma$  du centre de force  $O$  sont optimisés sur les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation de la molécule d'éthylméthyl éther à 280 et 420 K, suivant la méthodologie décrite dans la section 1.3.3. Les paramètres optimisés sont donnés dans le Tableau 5-1.

#### 5.2.1.2 Energie électrostatique

Tout comme pour les alcools, nous regardons en premier lieu le moment dipolaire dans le vide des différents éthers étudiés afin d'évaluer la pertinence de transférer directement les charges électrostatiques d'une molécule à l'autre. La Figure 5-1 présente l'évolution de ce moment dipolaire en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la famille d'éthers.

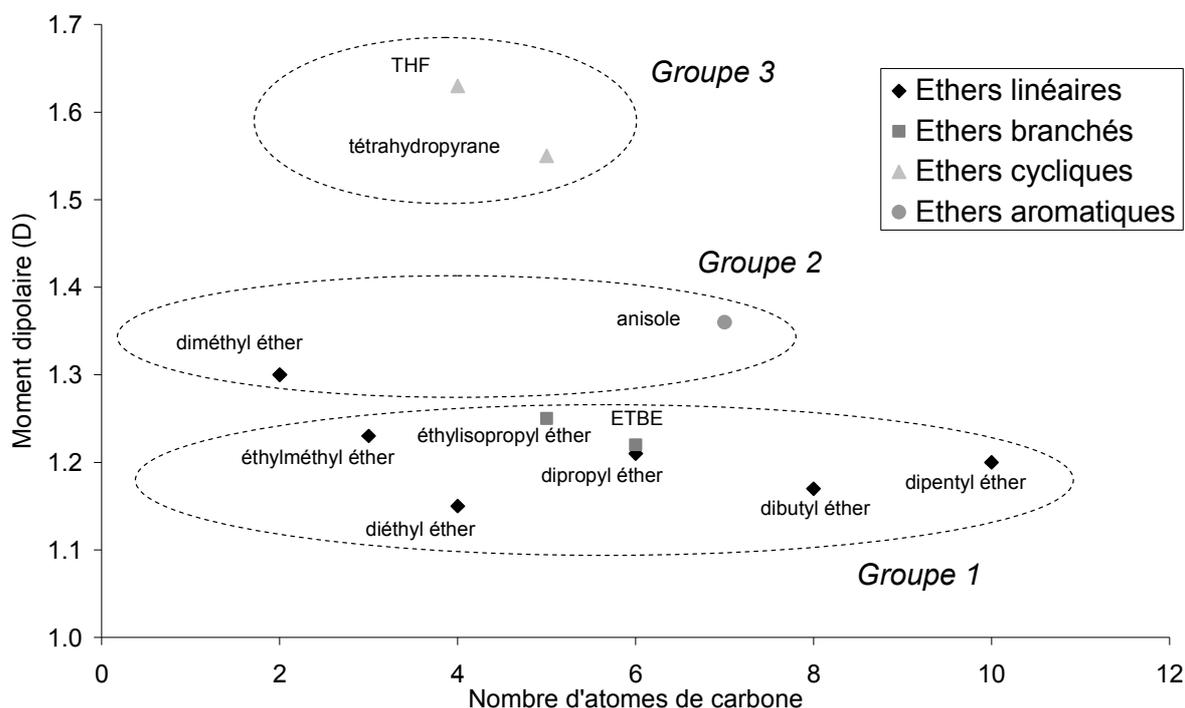


Figure 5-1. Moments dipolaires expérimentaux (phase gaz) de différents éthers (source : DIPPR).

Cette figure montre qu'il existe certaines différences entre les sous-familles d'éthers. Aussi, un total de trois jeux de charges est proposé : un pour les éthers linéaires et branchés, à l'exception du diméthyl éther (groupe 1) ; un pour le diméthyl éther et l'anisole, qui présentent un moment dipolaire relativement proche (groupe 2) ; et un pour les éthers cycliques (groupe 3). Pour ces trois jeux, une distribution de trois charges électrostatiques localisées sur l'atome d'oxygène et sur l'atome de carbone des deux groupes  $CH_x$  voisins est adoptée (Figure 5-2). Seule l'intensité de ces charges varie d'un jeu à l'autre.

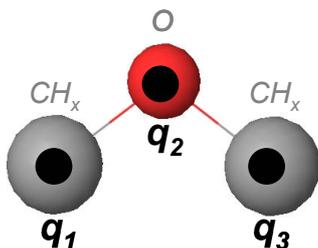


Figure 5-2. Représentation de la fonction éther, avec trois charges électrostatiques  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  localisées sur les atomes de carbone des groupes  $CH_x$  et sur l'atome d'oxygène.

Pour déterminer l'intensité des charges électrostatiques, nous appliquons la méthodologie décrite dans la section 1.3.4.2.

a) Choix d'un degré de théorie pour le calcul *ab initio*

Trois degrés de théorie (B3LYP/6-311g\*\*, MP2/6-311g\*\* et B3LYP/CC-PVTZ) sont utilisés pour calculer le moment dipolaire d'éthers linéaires dans le vide (Figure 5-3). Il ressort que les méthodes B3LYP/6-311g\*\* et MP2/6-311g\*\* conduisent à des prédictions convenables (écarts relatifs moyens de l'ordre de 2 %). Par homogénéité avec les alcools, cétones et aldéhydes abordés précédemment, la méthode B3LYP/6-311g\*\* est retenue.

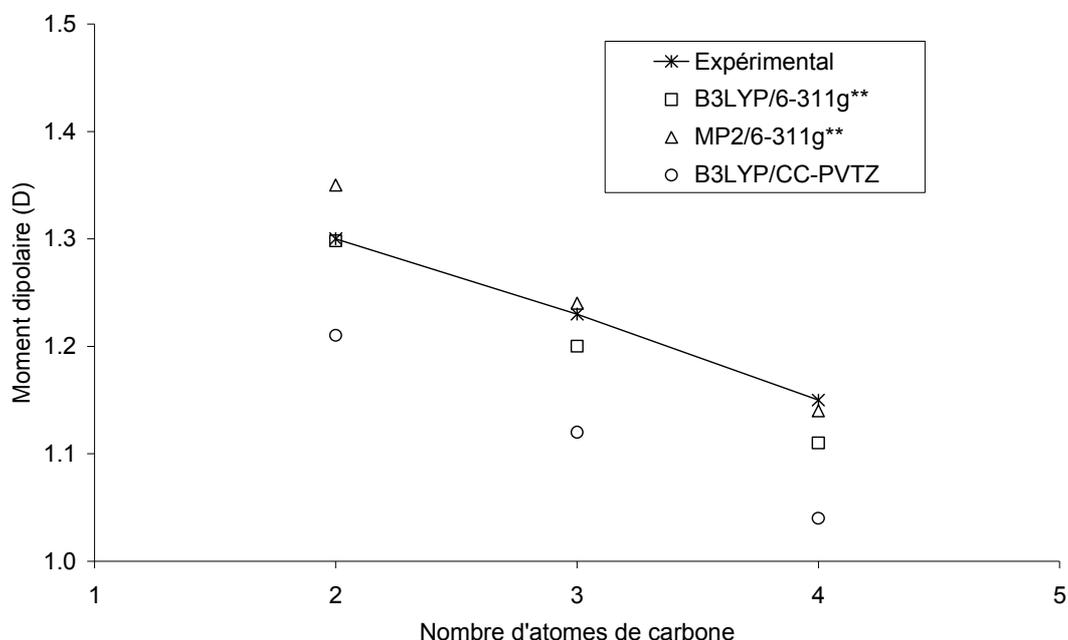


Figure 5-3. Calcul du moment dipolaire phase gaz d'éthers linéaires par différentes méthodes quantiques.

#### b) Calcul du moment dipolaire en phase liquide

Comme mentionné précédemment, trois jeux de charges électrostatiques sont à déterminer :

- un pour les éthers linéaires et branchés, hors diméthyl éther : la molécule de diéthyl éther est prise comme molécule référence pour le calcul *ab initio*;
- un pour le diméthyl éther et l'anisole : la molécule de diméthyl éther est prise comme molécule référence pour le calcul *ab initio*;
- un pour les éthers cycliques : la molécule de THF est prise comme molécule référence pour le calcul *ab initio*.

Un calcul *ab initio* sur chacune de ces molécules dans un milieu de constante diélectrique correspondant aux liquides de ces molécules (respectivement 4,27, 6,18 et 7,52 (Lide, 2005)) est réalisé. Les moments dipolaires en phase liquide résultants valent respectivement 1,43 D, 1,69 D et 2,32 D. On constate ainsi une augmentation de 25 à 40 % par rapport au dipôle dans le vide, ce qui est légèrement supérieur à ce qui était obtenu pour les alcools.

#### c) Détermination des charges électrostatiques

Pour chacun des trois jeux de charges à établir, les intensités des 3 charges électrostatiques (placées on le rappelle sur l'atome d'oxygène et sur l'atome de carbone des deux groupes  $CH_x$  voisins) sont déterminées de manière à reproduire le moment dipolaire liquide. Avec les longueurs de liaisons et angles au repos du potentiel AUA4 (voir annexe 2), la minimisation de la fonction (1.42) conduit à des charges donnant un moment dipolaire liquide de 1,43 D pour les éthers linéaires (hors diméthyl éther) et branchés, de 1,70 D pour le diméthyl éther, de 1,66 D pour l'anisole (la distance  $C_{arom} - O$  est légèrement inférieure à la distance  $CH_3 - O$  comme précisé en annexe 2), et de 2,30 D pour le THF.

Le Tableau 5-1 résume les paramètres intermoléculaires de ce nouveau potentiel d'interaction pour les éthers.

Tableau 5-1. Paramètres intermoléculaires du potentiel d'interaction pour les éthers.

Groupe	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)
$CH_x(-O_{\text{éther}})$	AUA hydrocarbures (Ungerer <i>et al.</i> , 2005)			+0,223 (diméthyl éther et anisole) +0,185 (éthers linéaires et branchés) +0,295 (éthers cycliques)
$O_{\text{éther}}$	59,69	2,991	-	-0,446 (diméthyl éther et anisole) -0,370 (éthers linéaires et branchés) -0,590 (éthers cycliques)

## 5.2.2 L'énergie intramoléculaire

Dans le modèle proposé, toutes les liaisons sont considérées comme rigides. La longueur de la liaison  $CH_x-O_{\text{éther}}$  est prise égale à celle  $CH_x-O_{\text{alcool}}$  présentée dans le chapitre 3. La longueur de la liaison  $C_{arom}-O_{\text{éther}}$  rencontrée dans l'anisole est reprise de Lide (1991). Les autres longueurs sont reprises du potentiel AUA4 (cf. annexe 2). Les paramètres du potentiel de pliage impliquant l'atome d'oxygène du groupe éther sont repris du champ de force AMBER (Cornell *et al.*, 1995), tous les autres paramètres étant repris du potentiel AUA4 (cf. annexe 2). Lorsqu'ils sont disponibles, les paramètres du potentiel de torsion sont repris du champ de force OPLS-UA (Briggs *et al.*, 1990). Pour la simulation des éthers branchés, il est fait l'hypothèse que les torsions  $CH_2-O_{\text{éther}}-CH-CH_3$  et  $CH_2-O_{\text{éther}}-C-CH_3$  sont respectivement équivalentes aux torsions  $CH_2-CH_2-CH-CH_3$  et  $CH_2-CH_2-C-CH_3$  présentes dans les isoalcanes. Enfin, la torsion  $CH_{arom}-C_{arom}-O-CH_3$  présente dans l'anisole est ajustée dans ce travail suivant la méthodologie présentée dans la section 1.3.5. La Figure 5-4 représente le potentiel de torsion ainsi déterminé.

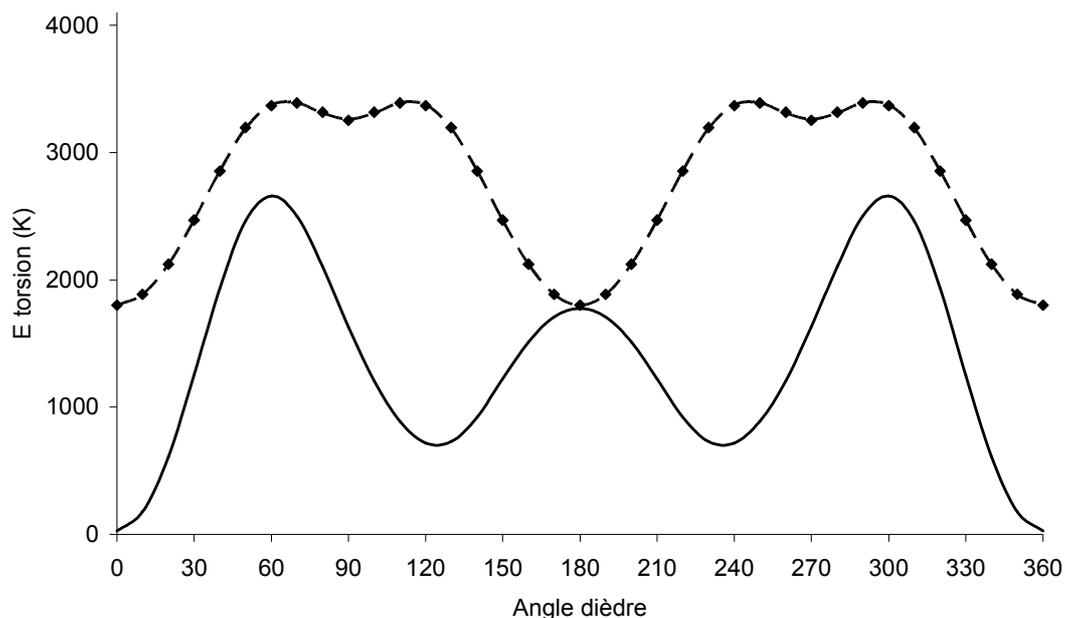


Figure 5-4. Energie de torsion de l'angle  $CH_{arom}-C_{arom}-O-CH_3$ . (courbe pleine). Les points sont les résultats de la somme des deux torsions  $CH_{arom}-C_{arom}-O-CH_3$  présentes dans l'anisole, et la ligne pointillée le fit de cette somme des deux torsions. Par convention, un angle nul correspond à une conformation trans.

Tous les paramètres relatifs à l'énergie intramoléculaire et impliquant l'atome d'oxygène des éthers sont reportés dans l'annexe 2.

Enfin, un potentiel Lennard-Jones 12-6 est utilisé pour calculer les interactions de répulsion-dispersion entre deux centres de force d'une même molécule séparés par plus de 3 liaisons. Les mêmes paramètres que le Lennard-Jones intermoléculaire sont utilisés.

## 5.3 Résultats des calculs d'équilibres de phases des corps purs

Les paramètres de simulation sont similaires à ceux précédemment exposés pour les alcools purs (voir section 3.3.1). Les Figure 5-5 à Figure 5-7 présentent les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des différents mono-éthers étudiés. De plus amples détails sur les valeurs numériques sont fournis en annexe 9.

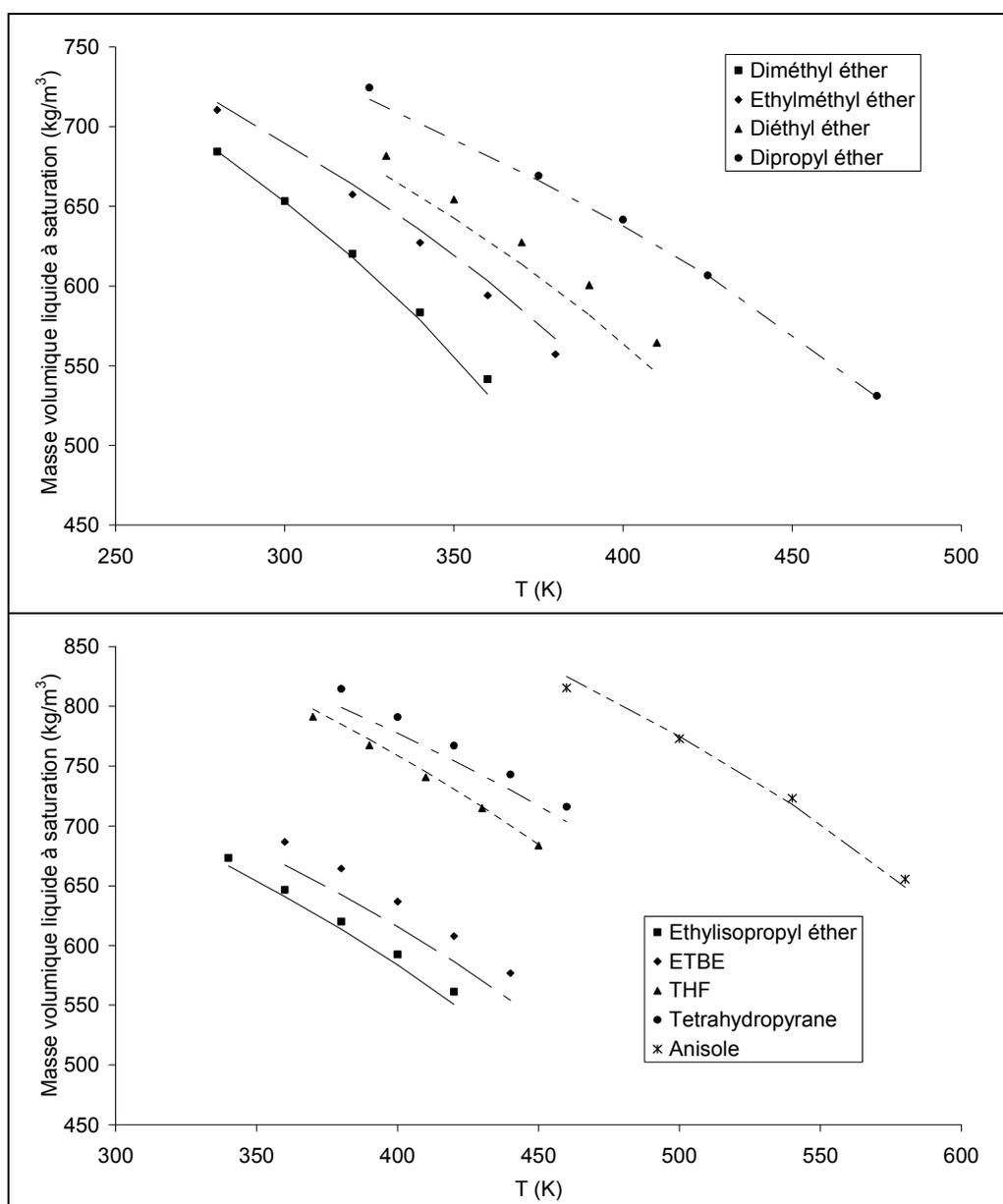


Figure 5-5. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-éthers étudiés.

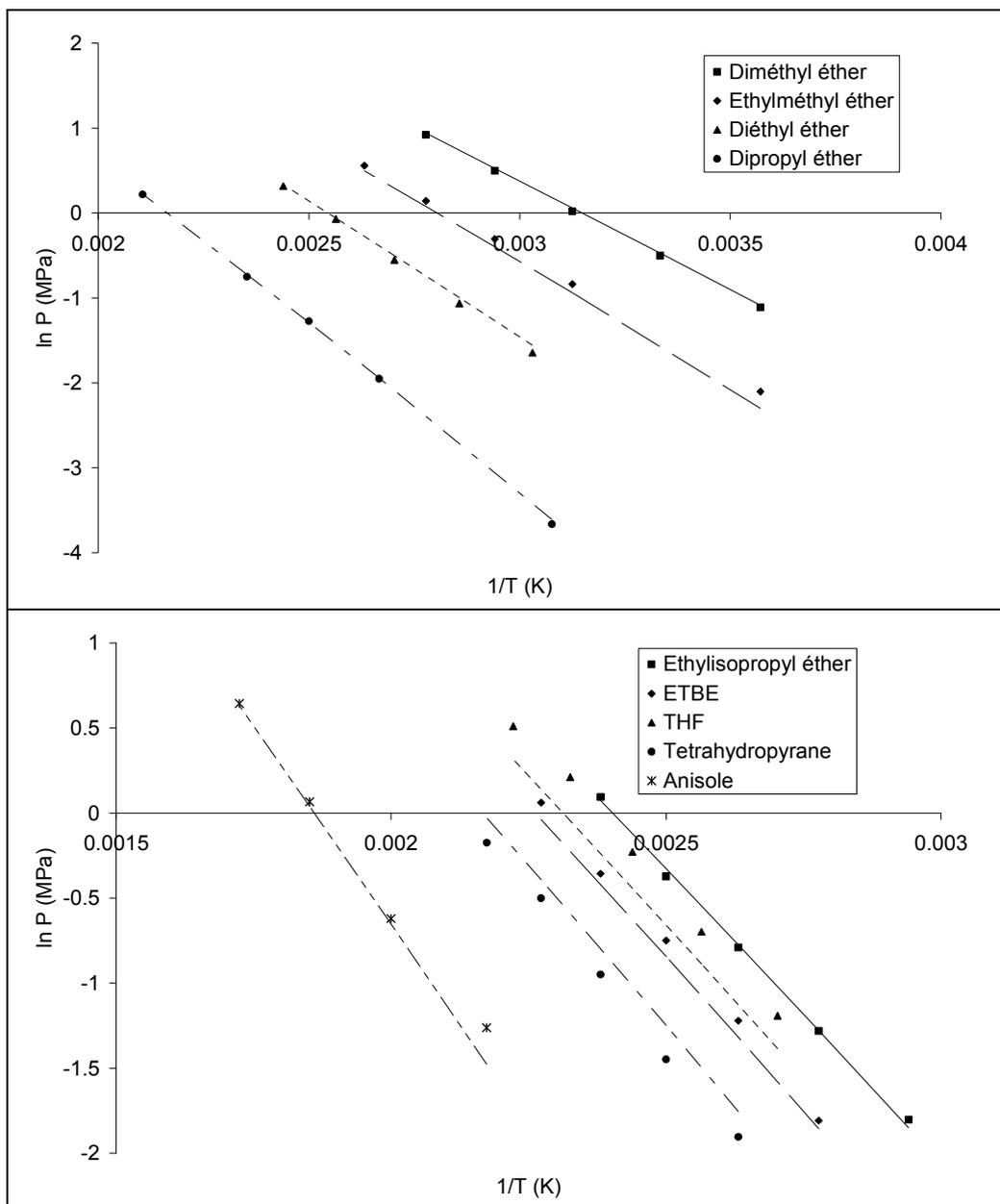


Figure 5-6. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-éthers étudiés.

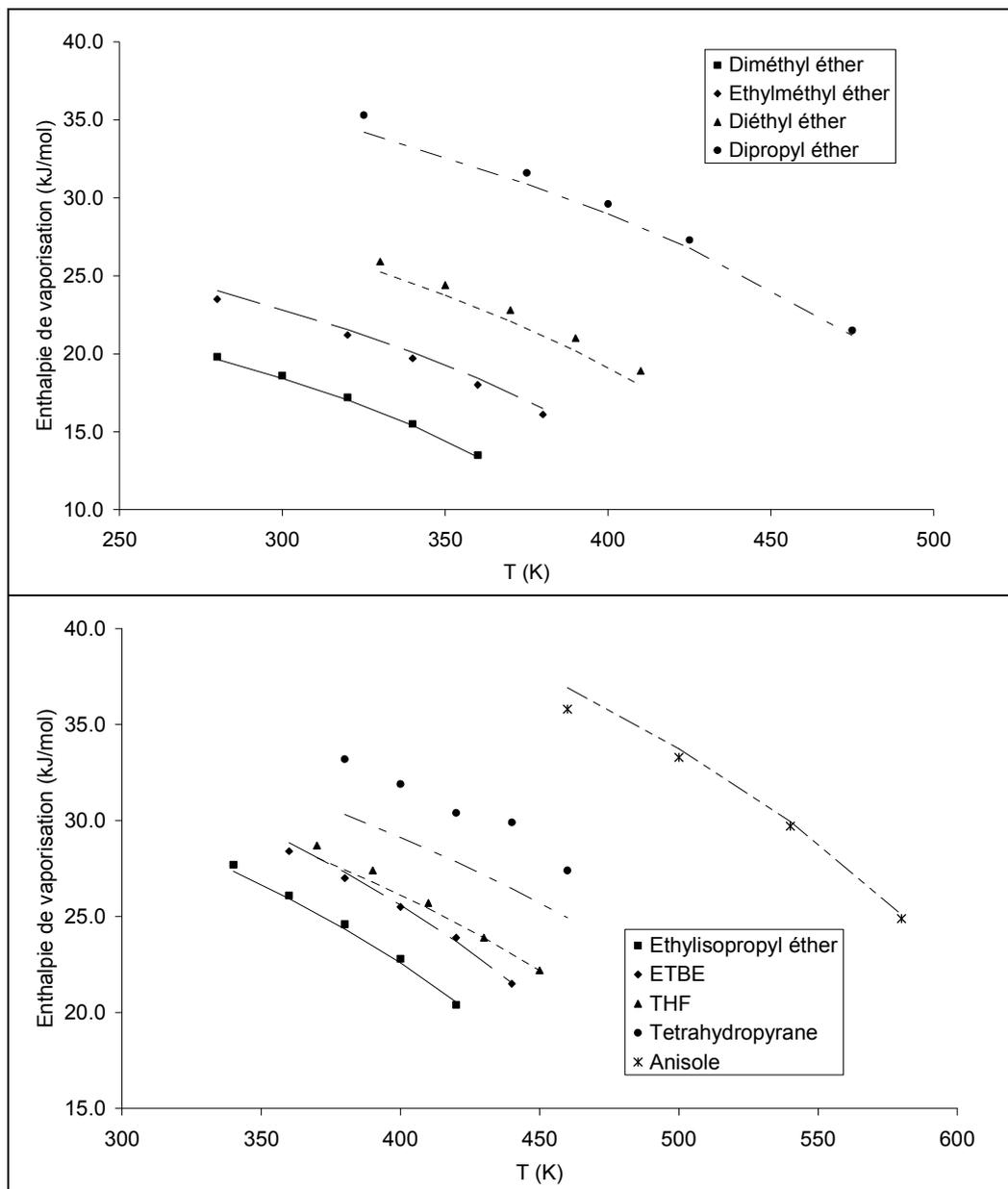


Figure 5-7. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents mono-éthers étudiés.

Sur la Figure 5-8 est reportée une synthèse des écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,6 à 0,9. Sur la Figure 5-9 sont reportés les écarts entre les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition.

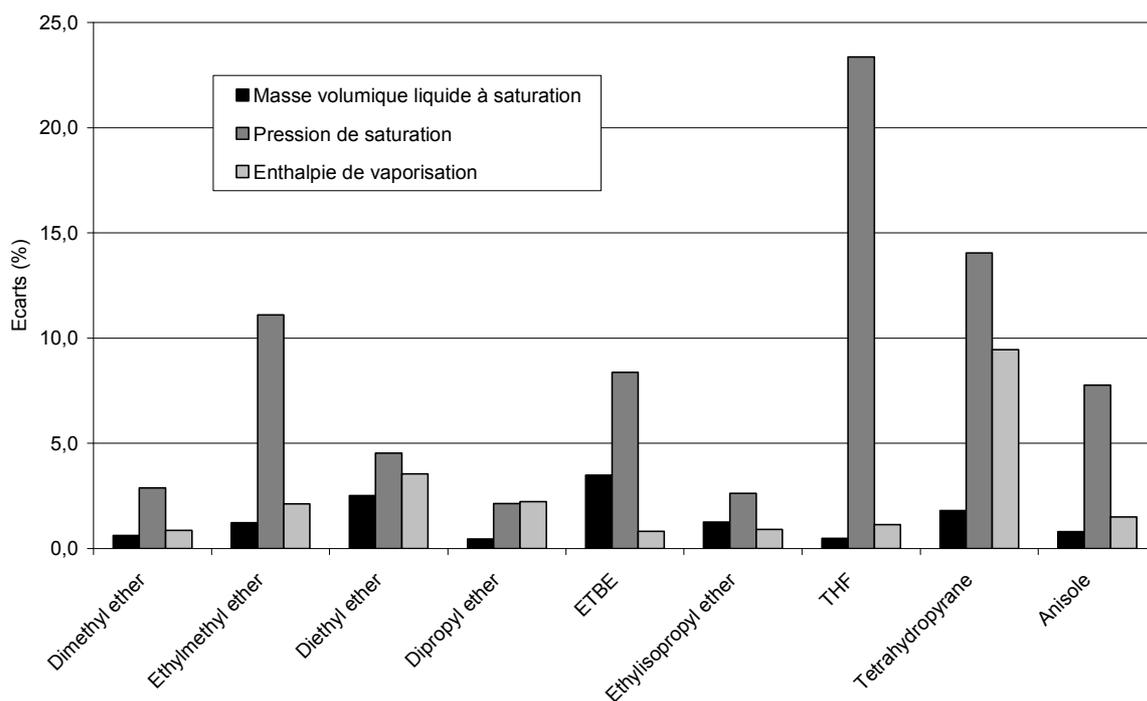


Figure 5-8. Ecart relatif moyen entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).

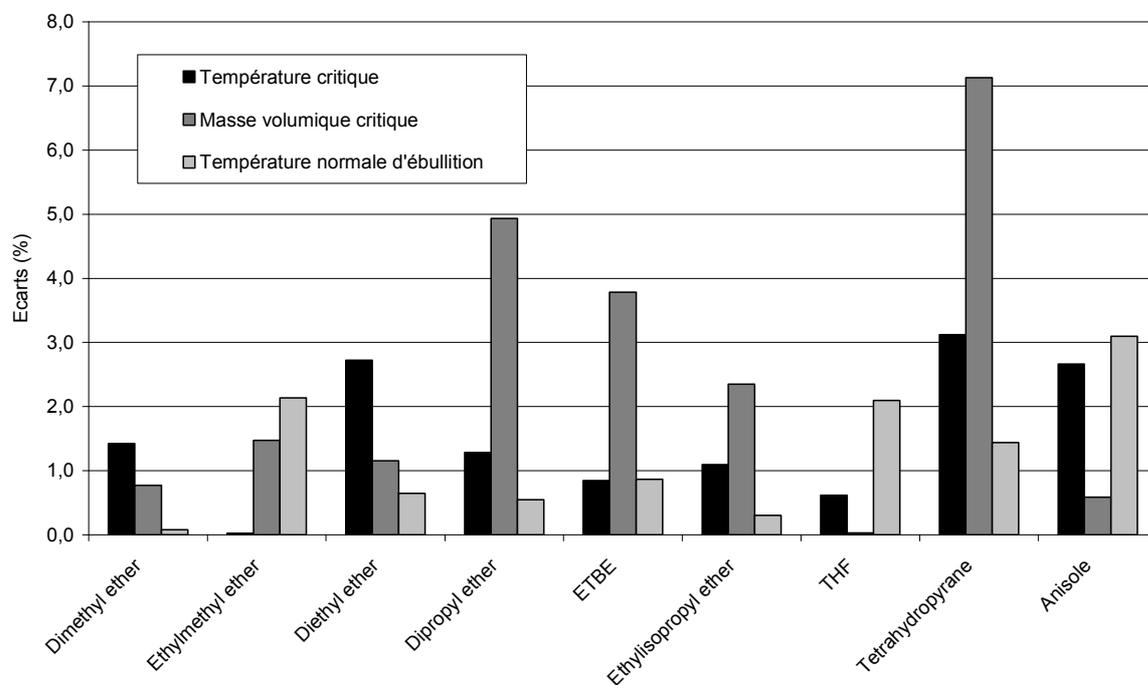


Figure 5-9. Ecart relatif moyen entre températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition calculées avec le nouveau champ de force et les données expérimentales (DIPPR).

Ces figures montrent que les propriétés à saturation, les propriétés critiques et les températures normales d'ébullition sont prédites avec une précision très acceptable. En moyenne, les écarts obtenus sur la masse volumique liquide, pression de saturation et enthalpie de vaporisation sont de l'ordre de 1,5 %, 8 % et 3 % respectivement. Ces écarts sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus précédemment avec le champ de force des alcools, cétones et aldéhydes, et plus généralement avec ceux obtenus pour les hydrocarbures avec le potentiel AUA4 (Ungerer *et al.*, 2005). Il faut noter que les écarts les plus importants sont obtenus pour la prédiction de la pression de saturation des éthers cycliques (THF, tétrahydropyrane), bien qu'un jeu de charges électrostatiques spécifique soit utilisé pour cette sous-famille d'éther. Néanmoins, les écarts obtenus pour ces molécules (23 % et 14 % d'écart respectivement) sont similaires à ceux obtenus pour les hydrocarbures correspondant (cyclopentane et cyclohexane) (Bourasseau *et al.*, 2002). Une piste d'amélioration pour la simulation des éthers cycliques pourrait être l'introduction d'un nouveau groupe correspondant à l'atome d'oxygène présent dans le cycle. Cette approche a déjà été employée pour les cycloalcanes avec l'introduction d'un groupe  $\text{CH}_{2,\text{cyclique}}$  différent du groupe  $\text{CH}_{2,\text{linéaire}}$ . L'optimisation d'un potentiel de torsion spécifique pour les éthers cycliques pourrait également être envisagée. A noter également une sous-estimation notable de l'enthalpie de vaporisation du tétrahydropyrane par rapport aux données de référence issues de la DIPPR (10 % d'écart en moyenne). Toutefois, ces dernières données ne sont pas des données expérimentales, mais des données prédites par un modèle interne.

La Figure 5-10 compare les écarts moyens obtenus à ceux reportés dans la littérature en utilisant le potentiel TraPPE-UA (Stubbs *et al.*, 2004), pour la simulation d'éthers linéaires (diméthyl éther, éthylméthyl éther, diéthyl éther, dipropyl éther) et d'éthers branchés (ETBE et éthyl isopropyl éther avec notre modèle, MTBE et diisopropyl éther avec le modèle TraPPE), dans une gamme de températures réduites allant de 0,65 à 0,9.

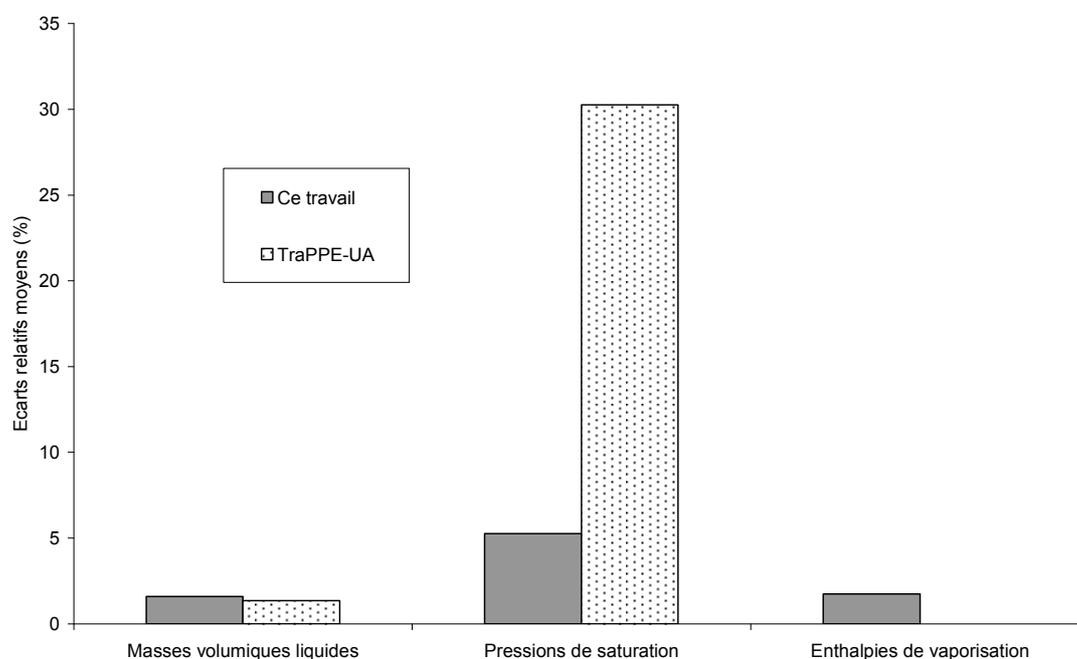


Figure 5-10. Comparaison des écarts relatifs moyens obtenus avec ce nouveau potentiel et ceux obtenus par le potentiel TraPPE-UA reportés dans la littérature pour des éthers linéaires et branchés sur la gamme de température réduite de 0,65 à 0,9.

Cette figure montre qu'un gain notable est apporté par rapport au principal champ de force UA existant pour les éthers (Stubbs *et al.*, 2004), en particulier en ce qui concerne la prédiction des pressions de saturation.

## **5.4 Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges binaires**

Deux mélanges binaires comportant des éthers ont été simulés : le mélange diéthyl éther + éthanol (polaire + polaire) et le mélange diéthyl éther + éthane (polaire + apolaire). Les conditions de simulation sont similaires à celles utilisées pour la simulation de mélanges binaires comportant des alcools. La Figure 5-11 présente les résultats des simulations ainsi que des données expérimentales de la littérature. Toutes ces données sont fittées à l'aide du modèle UNIQUAC dont les paramètres ajustés sont reportés en annexe 4.

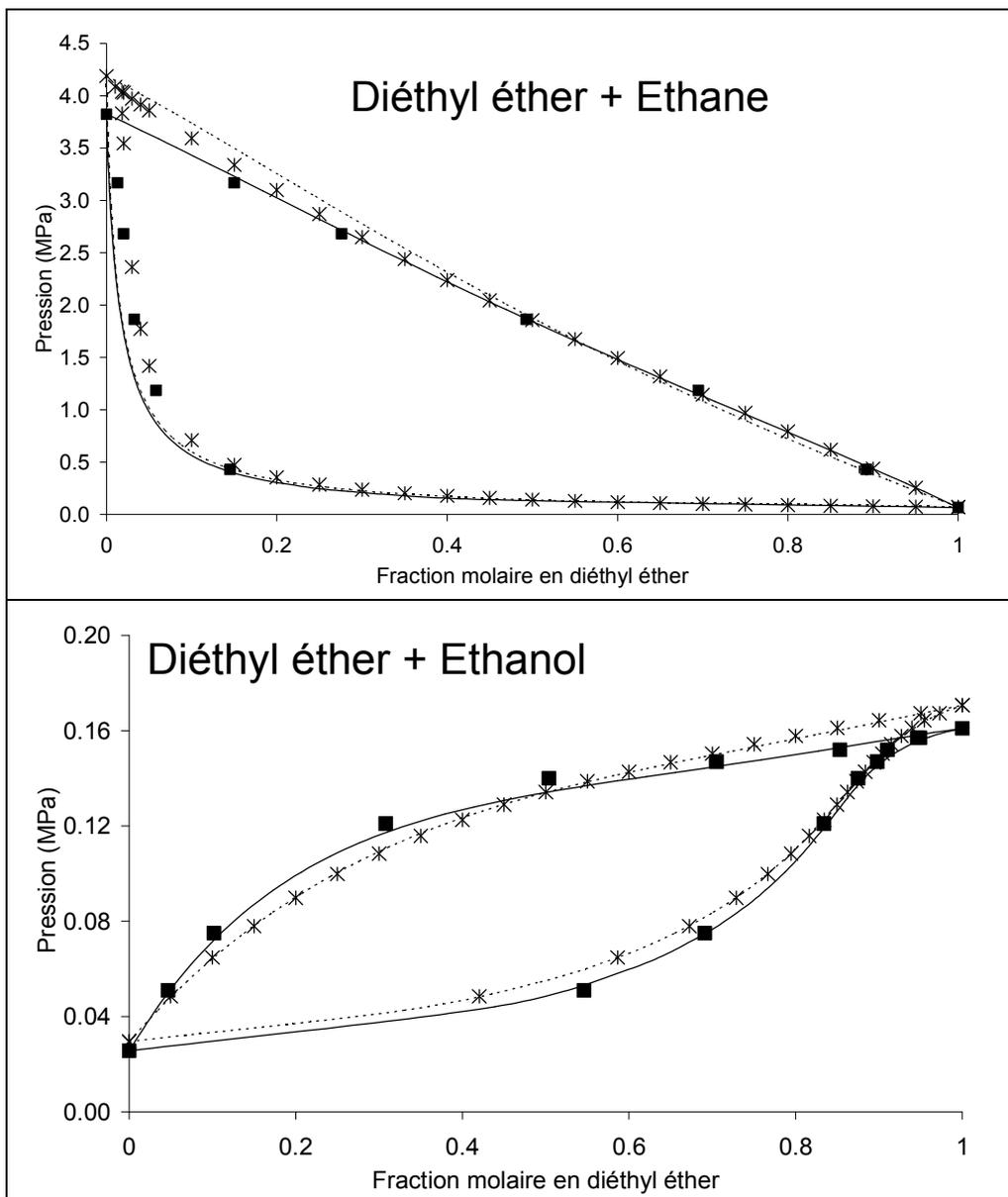


Figure 5-11. Mélanges diéthyl éther + éthane à 298,15 K (en haut) et diéthyl éther + éthanol à 323,15 K (en bas). Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour les éthers. Les croix sont les données expérimentales (respectivement Ohgaki et al., 1976 et Nagai et al., 1935). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales).

Ces figures mettent en évidence une très bonne prédiction des solubilités mutuelles quel que soit le mélange simulé. L'écart moyen sur le calcul des pressions de bulle est de l'ordre de 7 %, et de 10 % sur la teneur en diéthyl éther dans la phase vapeur. Tout comme pour les mélanges impliquant les autres molécules oxygénées étudiées à ce stade (alcools, cétones, aldéhydes), il est important de rappeler qu'aucun paramètre d'interaction binaire empirique n'a été ajusté pour obtenir de telles précisions. Aussi, cela démontre la transférabilité aux mélanges du potentiel pour les éthers, bien que développé uniquement à partir de données corps purs.

La structure du mélange diéthyl éther + éthanol est tout particulièrement intéressante à analyser. En effet, deux types d'associations sont possibles : soit une auto-association entre

deux molécules d'alcool, soit une association croisée entre une molécule d'alcool et une molécule d'éther. Les fonctions de distribution radiale entre deux atomes d'oxygène hydroxyle ( $O_{\text{alcool}}-O_{\text{alcool}}$ ) et entre un atome d'oxygène hydroxyle et un atome d'oxygène éther ( $O_{\text{alcool}} - O_{\text{éther}}$ ) sont reportées sur la Figure 5-12 pour un mélange équimolaire à 298 K et 0,1 MPa.

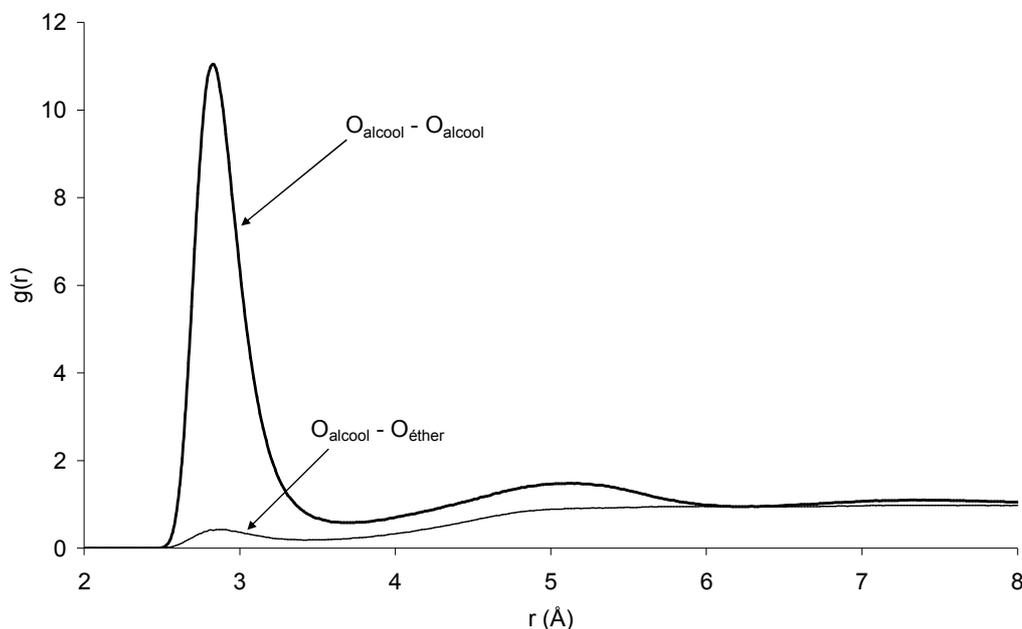


Figure 5-12. Fonctions de distribution radiale  $O_{\text{alcool}}-O_{\text{alcool}}$  et  $O_{\text{alcool}}-O_{\text{éther}}$  dans un mélange liquide équimolaire diéthyl éther + éthanol à 298 K, 0,1 MPa.

La fonction de distribution radiale  $O_{\text{alcool}}-O_{\text{alcool}}$  montre un pic très marqué autour de 2,8 Å, révélant la présence importante de liaisons hydrogènes entre molécules d'éthanol (auto-association). Ce pic existe également pour la fonction de distribution radiale  $O_{\text{alcool}} - O_{\text{éther}}$  ce qui traduit également l'existence d'associations croisées, mais à la vue de la faible intensité de ce pic, leur nombre est fortement limité. Si l'on considère une distance oxygène-oxygène comprise entre 2,5 et 3,5 Å comme critère géométrique de définition d'une liaison hydrogène (voir par ailleurs la section sur les alcools), la fraction de monomère en éthanol est de 2,7 %, contre plus de 90 % pour la fraction de monomère en diéthyl éther. La prédominance des auto-associations entre molécules d'alcool peut s'expliquer par la plus grande électronégativité de l'atome d'oxygène hydroxyle par rapport à celui de l'éther. Dans le champ de force développé, la charge électrostatique portée par l'atome d'oxygène hydroxyle est de -0,70 e, alors qu'elle n'est que de -0,37 e dans le cas de l'éther.

## 5.5 Tensions de surface

### 5.5.1 Méthodes

### 5.5.1.1 Système

Afin de tester la transférabilité du potentiel d'interaction développé à d'autres propriétés des éthers (autres que celles utilisées pour l'ajustement des paramètres de ce potentiel), nous proposons de déterminer dans cette section les tensions de surface du diméthyl éther. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble NVT dans une boîte de simulation parallélépipédique rectangle (par la suite, nous dénommerons par ensemble NVT-hétérogène les simulations réalisées dans ces conditions). Nous avons considéré un système avec deux interfaces liquide-vapeur planes (dans le plan  $x,y$ ). La coordonnée  $z$  représente la direction normale aux interfaces. La Figure 5-13 illustre ce système.

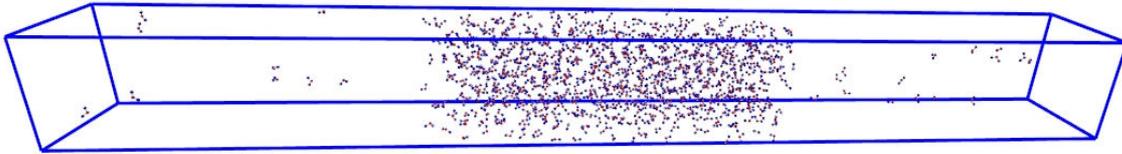


Figure 5-13. Exemple de boîte de simulation pour le calcul de la tension de surface du diméthyl éther à 300 K.

### 5.5.1.2 Description des méthodes

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour calculer les tensions de surface. La première est la méthode d'Irving-Kirkwood (IK) (Irving *et al.*, 1950), basée sur la définition mécanique de la tension de surface, et nécessitant le calcul des composantes locales tangentielles  $p_T$  et normales  $p_N$  du tenseur de pression :

$$\gamma_{IK} = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} [p_N(z) - p_T(z)] dz \quad (4.1)$$

où  $L_z$  est la longueur de la boîte de simulation selon l'axe  $z$ . Les composantes du tenseur de pression dans le formalisme d'Irving-Kirkwood s'expriment par :

$$p_{\alpha\beta}(z_k) = \langle \rho(z_k) \rangle k_B T \mathbf{I} + \frac{1}{A} \times \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (r_{ij})_{\alpha} (F_{ij})_{\beta} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left( \frac{z_k - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left( \frac{z_j - z_k}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (4.2)$$

où  $\mathbf{I}$  est le tenseur unitaire et  $T$  la température.  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$ .  $\theta(z)$  est une fonction unitaire définie par  $\theta(x)=0$  si  $x<0$  et  $\theta(x)=1$  si  $x\geq 0$ .  $A$  est l'aire de la surface normale à l'axe  $z$ . La distance  $z_{ij}$  entre deux centres de masse moléculaire est divisée en  $N_s$  tranches d'épaisseur  $\delta z$ . Dans le modèle d'Irving-Kirkwood, les molécules  $i$  et  $j$  contribuent au tenseur de pression dans la tranche  $k$  si la droite joignant les centres de masse des molécules  $i$  et  $j$  traverse, commence ou finit dans la tranche  $k$ . La composante normale  $p_N(z_k)$  est égale à  $p_{zz}(z_k)$  et la composante tangentielle  $p_T(z_k)$  est donnée par  $\frac{1}{2} (p_{xx}(z_k) + p_{yy}(z_k))$ .  $\langle \rho(z_k) \rangle$  représente la masse volumique moyenne dans la tranche  $k$ .  $F_{ij}$  est la force intermoléculaire

entre les molécules  $i$  et  $j$  et s'exprime comme la somme de toutes les interactions entre centres de force des molécules  $i$  et  $j$ .

La seconde méthode utilisée est la méthode Test-Area (TA) (Gloor *et al.*, 2005). Elle se base sur une définition thermodynamique de la tension de surface, et s'exprime comme le changement de l'énergie libre  $F$  pour un changement de l'aire de l'interface. Ce changement d'aire est effectué par une perturbation dans laquelle le système perturbé (état  $A+\Delta A$ ) est obtenu par un changement  $\Delta A$  de l'aire  $A$  du système de référence. Les dimensions de la boîte de simulation  $(L_x^{A+\Delta A}, L_y^{A+\Delta A}, L_z^{A+\Delta A})$  du système perturbé sont changées en utilisant les transformations suivantes :  $L_x^{A+\Delta A} = L_x^A \sqrt{1+\xi}$ ,  $L_y^{A+\Delta A} = L_y^A \sqrt{1+\xi}$ ,  $L_z^{A+\Delta A} = L_z^A / (1+\xi)$  où  $\xi \rightarrow 0$ . Ainsi, l'aire  $(A+\Delta A)$  du système perturbé vaut  $L_x^A L_y^A (1+\xi)$  et  $\Delta A$  vaut  $L_x^A L_y^A \xi$ . Ces transformations conservent donc le volume de la boîte de simulation. Dans nos simulations, le paramètre  $\xi$  est pris égal à  $5 \cdot 10^{-4}$  comme recommandé par Biscay *et al.* (2008). L'expression de la tension de surface avec cette méthode est la suivante :

$$\begin{aligned} \gamma_{TA} &= \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \\ &= \sum_k \lim_{\xi \rightarrow 0} - \frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left\langle \exp \left( - \frac{(U^{(A+\Delta A)}(z_k, \mathbf{r}^N) - U^{(A)}(z_k, \mathbf{r}^N))}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$\langle \dots \rangle_{k,A}$  indique que la moyenne est effectuée sur l'état de référence et la tranche  $k$ .  $U^{(A+\Delta A)}(z_k, \mathbf{r}^N)$  et  $U^{(A)}(z_k, \mathbf{r}^N)$  sont les énergies configurationnelles dans la tranche  $k$  pour le système perturbé et le système de référence.

Les corrections longue distance de la tension de surface ont également été prises en compte avec les expressions données par Biscay *et al.* (2009a). Une description plus détaillée de ces modèles et des corrections longue distance pourra être trouvée par ailleurs (Trokhymchuk *et al.*, 1999 ; Goujon *et al.*, 2004 ; Ibergay *et al.*, 2007 ; Goujon *et al.*, 2002 ; Orea *et al.*, 2005 ; Biscay *et al.*, 2009b ; Biscay *et al.*, 2009c). Ces méthodes ont déjà été appliquées avec succès avec le potentiel AUA4 au calcul de tensions de surface de différents hydrocarbures (Biscay *et al.*, 2008; Biscay *et al.*, 2009a).

### 5.5.1.3 Détails des simulations

La configuration initiale du système est préparée à partir d'une boîte liquide (contenant environ 750 molécules) et d'une boîte vapeur (contenant une dizaine de molécules) préalablement équilibrée. On entoure la boîte liquide par deux boîtes vapeur le long de l'axe  $z$ , en laissant un peu de vide (10 Å) pour éviter des recouvrements de molécules lors de cette opération. Les dimensions  $L_x$  et  $L_y$  de la boîte de simulation résultante sont fixées à 30 Å, et la dimension  $L_z$  varie entre 260 et 420 Å suivant la température. La sommation d'Ewald est utilisée pour calculer l'énergie électrostatique, avec un nombre de vecteurs  $k$  dans l'espace réciproque égal à 8 le long des axes  $x$  et  $y$ , et égal à  $(8 \cdot L_z / L_x)$  le long de l'axe  $z$ . A titre d'exemple, à 300 K, nous avons pris  $L_z$  égal à 307 Å, ce qui donne un nombre de vecteurs  $k$  de

82 suivant l'axe  $z$ . Nous avons vérifié que ce nombre est suffisamment grand pour que l'énergie électrostatique soit convergée. La Figure 5-14 montre ainsi l'évolution de la valeur de l'énergie électrostatique pour une configuration équilibrée donnée à 300 K, en fonction du nombre de vecteurs  $k$  suivant l'axe  $z$ . Cette figure montre que l'énergie électrostatique est convergée à partir d'un nombre de vecteur égal à 50.

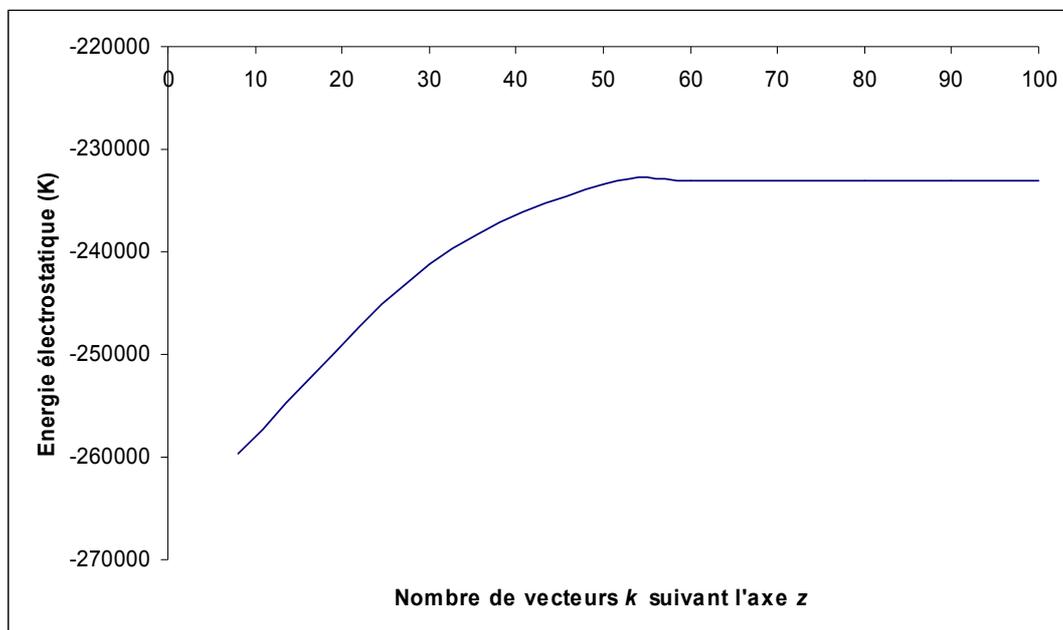


Figure 5-14. Etude de la convergence de l'énergie électrostatique d'une configuration équilibrée de diméthyl éther à 300 K en fonction du nombre de vecteurs  $k$  suivant l'axe  $z$ .

Les mouvements Monte Carlo et leur probabilités d'essai utilisés lors de ces simulations sont : translation (33,5 %), rotation (33,5 %) et recroissance (33 %). Une simulation type consiste en une première étape d'équilibrage de 320 millions de pas Monte Carlo, suivie d'une étape de production de 170 millions de pas. Les longueurs des simulations sont particulièrement importantes pour assurer un maximum d'échanges de molécules entre les phases. Cela conduit donc à des temps de calcul relativement importants (environ 12 jours sur 8 processeurs).

## 5.5.2 Résultats

Les tensions de surface liquide-vapeur expérimentales (Wu *et al.*, 2003) et calculées sont représentées sur la Figure 5-15. Les valeurs numériques et les profils de tension de surface et de fonctions ( $p_N-p_T$ ) pour les différentes températures étudiées sont reportés en annexe 10.

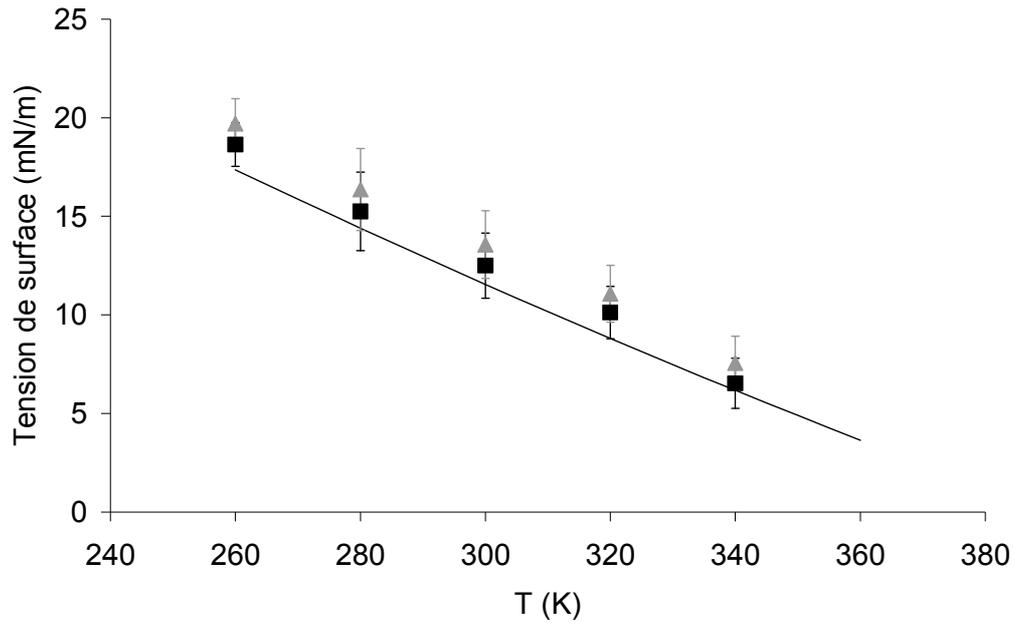


Figure 5-15. Tensions de surface liquide-vapeur du diméthyl éther. Lignes : données expérimentales (Wu et al., 2003), carrés noirs : calculs avec la méthode IK, triangles gris : calculs avec la méthode TA.

Il faut également noter qu'il est possible de déterminer les masses volumiques liquide  $\rho_{liq}$  et vapeur  $\rho_{vap}$  à saturation à partir de ces simulations. Ces grandeurs sont obtenues en fittant le profil de densité suivant l'axe  $z$  par une fonction de la forme :

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_{liq} - \rho_{vap}) - \frac{1}{2}(\rho_{liq} - \rho_{vap}) \tanh\left(\frac{2(z - z_0)}{d}\right) \quad (4.4)$$

où  $z_0$  est la position de l'interface de Gibbs et  $d$  une mesure approximative de l'épaisseur de l'interface (tous deux sont des paramètres ajustables). La Figure 5-16 illustre un exemple de cet ajustement.

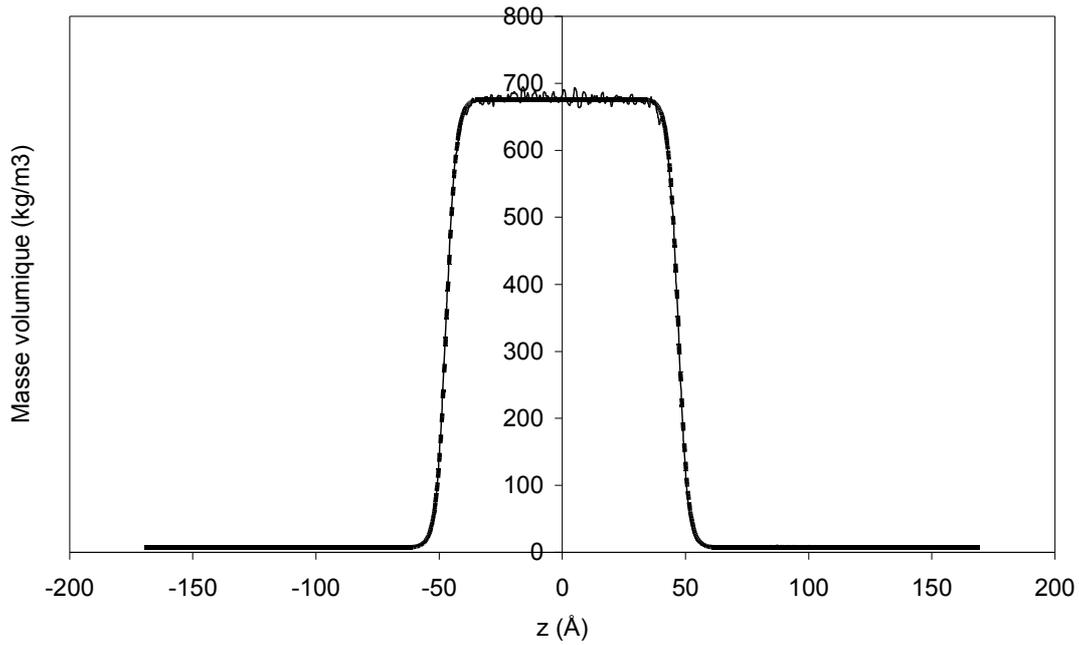


Figure 5-16. Exemple de profil de masse volumique suivant l'axe  $z$  déterminé par la simulation Monte Carlo dans l'ensemble NVT hétérogène (courbe pleine) et fittée par l'équation (4.4) (courbe épaisse pointillée), pour le diméthyl éther à 280 K.

Finalement, la Figure 5-17 illustre les masses volumiques ainsi déterminées pour toutes les températures étudiées.

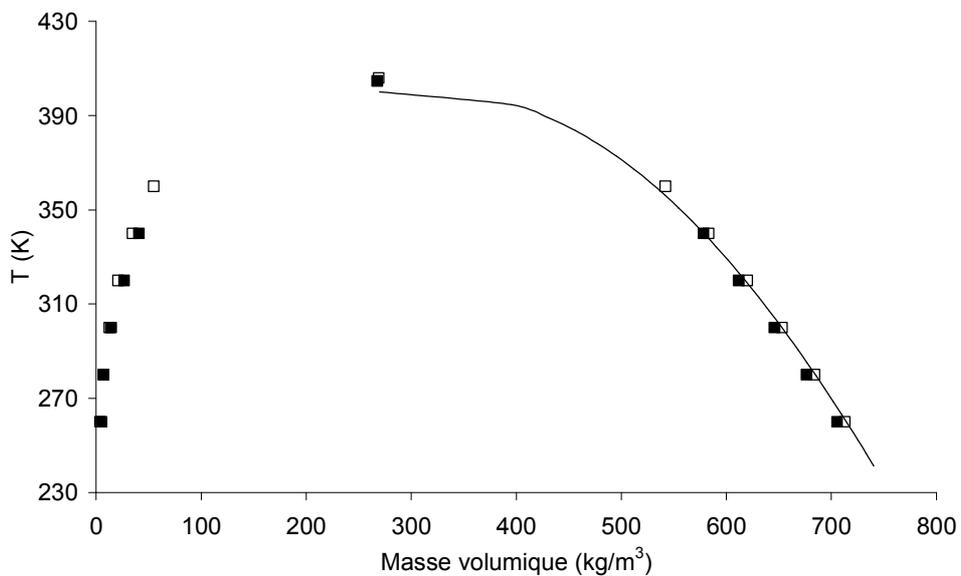


Figure 5-17. Masses volumiques liquide et vapeur à saturation du diméthyl éther. Les lignes sont les données expérimentales (issues de la banque DIPPR), les symboles pleins sont les masses volumiques calculées dans cette section dans l'ensemble NVT hétérogène, et les symboles creux sont les masses volumiques calculées précédemment dans l'ensemble de Gibbs.

La Figure 5-17 montre tout d'abord que les masses volumiques liquide et vapeur à saturation calculées dans cette section dans l'ensemble NVT-hétérogène sont cohérentes avec les masses volumiques calculées dans l'ensemble de Gibbs-NVT, ce qui valide les simulations réalisées. Pour les tensions de surface (Figure 5-15), les incertitudes statistiques s'échelonnent entre 5 % (basses températures réduites) et 20 % (hautes températures réduites), ce qui est sensiblement plus important que les incertitudes expérimentales évaluées à 3 %. Les deux méthodes de calcul utilisées (IK et TA) donnent des résultats similaires aux incertitudes statistiques près. L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et celles calculées avec la méthode IK est de l'ordre de 9 %. Cet écart est tout à fait acceptable si l'on rappelle que les paramètres du potentiel d'interaction développé n'ont pas été optimisés sur des propriétés interfaciales. Par là même, on montre ainsi que le potentiel proposé est transférable à d'autres propriétés que celles utilisées dans la base de régression des paramètres. Cette étude se poursuit actuellement par le calcul de tensions de surface d'éthers plus longs et cycliques.

## 6 LES ESTERS CARBOXYLIQUES

---

Le contenu de ce chapitre fera l'objet d'une publication :

Ferrando, N.; Lachet, V.; Boutin, A. "A Transferable Force Field for Carboxylate Esters: Application to Biodiesel Phase Equilibria " *Mol. Sim.*, en préparation.

Les esters carboxyliques sont une famille de molécules oxygénées que l'on rencontre à différents niveaux dans les procédés liés à la biomasse. L'incorporation d'esters méthyliques d'huile végétale (oléate de méthyle, palmitate de méthyle, ...) dans les diesels conventionnels pour former du biodiesel en est une bonne illustration. La formulation des biodiesels résulte ainsi d'une bonne connaissance des propriétés des mélanges esters + hydrocarbures. La voie usuelle de production des esters méthyliques par transestérification d'une l'huile végétale par du méthanol (Demirbas, 2002 ; Meher *et al.*, 2006) requiert en outre des modèles capables de prédire correctement les équilibres de phases mis en jeu. Par ailleurs, les procédés de traitement de la biomasse lignocellulosique sont susceptibles de générer des produits contenant des esters à haute valeur ajoutée (Werpy *et al.*, 2004), dont la séparation requiert ici encore une bonne connaissance des équilibres de phases entre esters et autres molécules oxygénées.

Cette section présente le développement d'un nouveau potentiel d'interaction pour les esters carboxyliques, sur la base du potentiel AUA4 pour les hydrocarbures, dont le but est de reproduire fidèlement les équilibres de phases d'esters purs et en mélange, avec une attention particulière sur les esters méthyliques présents dans les biodiesels.

### 6.1 Etat de l'art des potentiels United Atoms pour les esters carboxyliques

Le nombre de potentiels United Atoms transférables dédiés à la modélisation des esters carboxyliques est relativement limité dans la littérature. Briggs *et al.* (1991) ont proposé une extension du potentiel OPLS-UA à l'acétate de méthyle. Dans ce modèle, aucun nouveau groupe n'est introduit : tous les centres de force sont repris des précédents travaux du potentiel OPLS-UA pour les éthers (Briggs *et al.*, 1990) et amides (Jorgensen *et al.*, 1985). Seules les charges électrostatiques sont ajustées de sorte à reproduire la structure de dimères à température ambiante. Il faut noter que pour cette molécule dans sa conformation la plus stable, ces charges restituent un moment dipolaire de 1,44 D, nettement plus faible que la valeur expérimentale dans le vide de 1,68 D (DIPPR). Cette tendance est en contradiction avec les autres molécules oxygénées modélisées avec le potentiel OPLS-UA, pour lesquelles le moment dipolaire est sur-évalué pour tenir compte implicitement de l'effet de polarisation en phase liquide. Avec ce modèle, seules des propriétés de phase liquide à température ambiante ont été étudiées, et aucun autre ester n'a été simulé.

Sum *et al.* (2003) ont proposé une extension du potentiel NERD aux esters dans le but de calculer des propriétés de phase liquide de triglycérides. Dans ce modèle, la fonction ester

est paramétrée à partir des propriétés de l'acétate de méthyle en phase liquide et à température ambiante. De cette paramétrisation, il résulte que les deux groupes  $CH_3$  de cette molécule ont des paramètres Lennard-Jones différents, eux-mêmes encore différents du groupe  $CH_3$  des hydrocarbures. Les charges électrostatiques sont déterminées de sorte à reproduire le champ électrostatique autour d'une molécule d'acétate de méthyle isolée, déterminé par un calcul *ab initio*. Le moment dipolaire résultant pour la conformation la plus stable est de 1,82 D, soit donc légèrement plus important que la valeur expérimentale dans le vide. Tout comme le potentiel OPLS-UA, ce modèle n'a toutefois été mis en œuvre que pour le calcul de propriétés de phases liquides, et non d'équilibre de phases. De plus, pour les esters monofonctionnels, seul l'acétate de méthyle a été étudié, ce qui ne permet pas de statuer sur le caractère transférable de ce modèle.

Enfin, Kamath *et al.* (2006) ont étendu le potentiel TraPPE-UA aux esters. A l'instar du potentiel OPLS-UA, aucun nouveau groupe n'est introduit : les centres de force sont directement transférés du potentiel TraPPE-UA pour les hydrocarbures (Martin *et al.*, 1998), éthers (Stubbs *et al.*, 2004), acides carboxyliques (Kamath *et al.*, 2004) et  $CO_2$  (Potoff *et al.*, 2001). Les charges sont prises identiques à celles du potentiel OPLS-UA. Les simulations de divers esters purs (acétate de méthyle, acétate d'éthyle, propionate d'éthyle) conduisent à des écarts moyens très acceptables sur les masses volumiques liquides et pressions de saturation (de l'ordre de 2 % et 10 % respectivement) ce qui révèle la transférabilité de ce potentiel. Contrairement aux autres familles de molécules oxygénées, la sur-estimation de la pression de saturation est donc plus modérée pour les esters simulés. Néanmoins, on remarquera que cet écart est beaucoup plus important pour les faibles températures réduites ( $\sim 20$  % pour  $Tr < 0,7$ ) que pour les hautes températures réduites (4 % pour  $Tr > 0,7$ ), ce qui laisse présager une mauvaise restitution des enthalpies de vaporisation, qui renseignent sur l'évolution de la pression de saturation avec la température. Des mélanges acétate de méthyle + acétate d'éthyle et acétate de méthyle + méthanol ont également été simulés avec ce modèle. Dans le second cas, l'azéotrope observé expérimentalement est bien prédit en composition, mais sa pression est largement sur-évaluée ( $\sim 30$  %). Les domaines d'existence liquide-vapeur sont également sur-estimés, en particulier pour les mélanges riches en acétate de méthyle. Au final, des voies d'amélioration sont donc possibles au niveau de la prédiction des enthalpies de vaporisation d'une part, et de la simulation de mélanges d'autre part.

## 6.2 Développement du potentiel

### 6.2.1 L'énergie intermoléculaire

#### 6.2.1.1 Energie de dispersion / répulsion

L'énergie de dispersion / répulsion  $U_{ij}^{LJ}$  entre deux centres de force  $i$  et  $j$  est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (eq. (1.3)) et les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour les interactions croisées (eq. (1.4) et (1.5)). Afin d'exploiter au mieux la transférabilité du potentiel AUA4, aucun nouveau centre Lennard-Jones n'est introduit pour modéliser les esters. Comme illustré sur la Figure 6-1, les groupes  $CH_x$  sont directement repris du modèle AUA4 des  $n$ -alcanes, les atomes de carbone et d'oxygène du

groupe carbonyle sont repris du modèle AUA4 pour les cétones (cf. Tableau 4-1), et l'autre atome d'oxygène du modèle AUA4 pour les éthers (cf. Tableau 5-1).

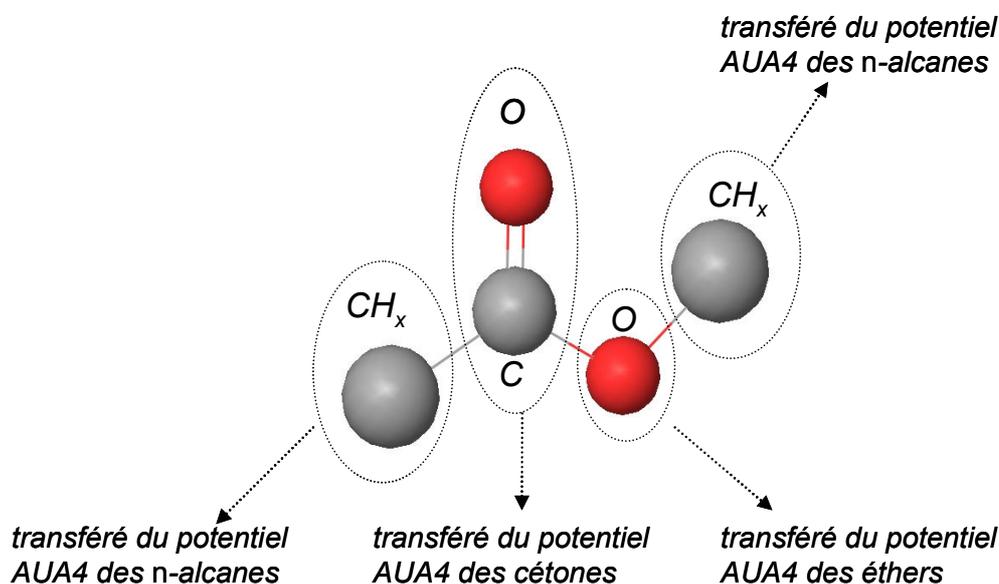


Figure 6-1. Représentation des centres Lennard-Jones dans la fonction ester. Tous les paramètres Lennard-Jones sont transférés de centres de force existants dans le modèle AUA4.

### 6.2.1.2 Energie électrostatique

La Figure 6-2 présente l'évolution du moment dipolaire expérimental des esters en fonction du nombre d'atomes de carbone total.

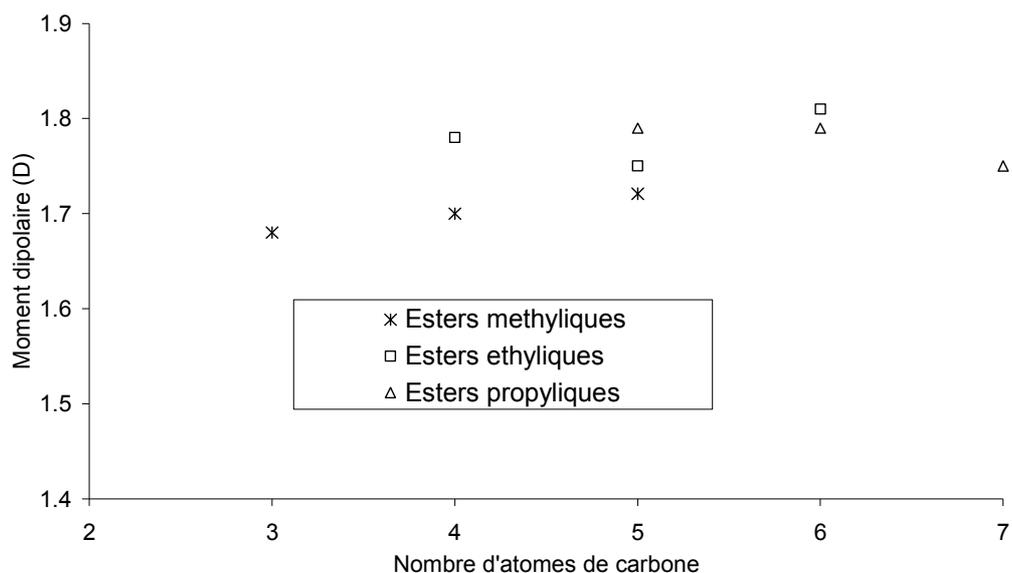


Figure 6-2. Moments dipolaires expérimentaux (phase gaz) de différents esters (source : DIPPR).

Cette figure montre que le moment dipolaire est relativement constant d'un ester à l'autre, quel que soit son nombre d'atomes de carbone. Aussi, il est justifié d'utiliser un jeu de charges électrostatiques unique pour la fonction ester. A l'image des potentiels United Atoms existants pour les esters, cinq charges électrostatiques sont utilisées, localisées sur les trois atomes définissant la fonction ester et sur les atomes de carbone des deux groupes  $CH_x$  voisins (voir Figure 6-3).

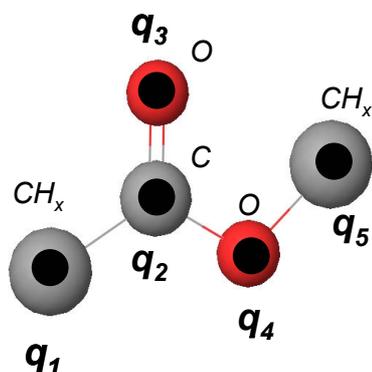


Figure 6-3. Représentation de la fonction ester avec cinq charges électrostatiques.

Pour déterminer l'intensité des charges électrostatiques, nous appliquons la méthodologie décrite dans la section 1.3.4.2.

a) Choix d'un degré de théorie pour le calcul *ab initio*

Trois degrés de théorie (B3LYP/6-311g\*\*, MP2/6-311g\*\* et B3LYP/CC-PVTZ) sont utilisés pour calculer les moments dipolaires d'esters dans le vide (Figure 6-4). Il ressort que la méthode B3LYP/6-311g\*\* conduit aux prédictions les plus convenables (5 % d'écart en moyenne).

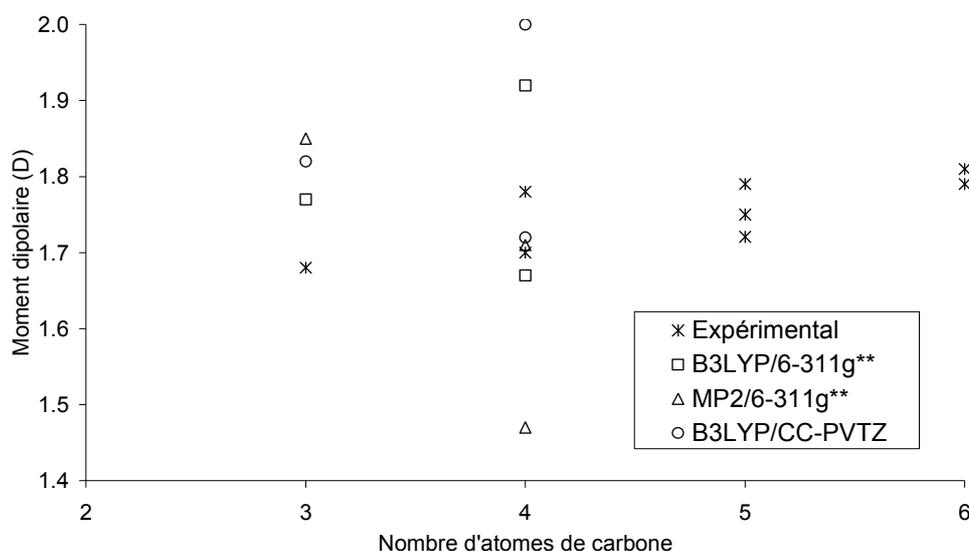


Figure 6-4. Calcul du moment dipolaire phase gaz d'esters par différentes méthodes quantiques.

### b) Calcul du moment dipolaire en phase liquide

La molécule de propionate d'éthyle est choisie comme molécule référence compte tenu de son moment dipolaire phase gaz (1,75 D) proche de la valeur moyenne des moments dipolaires des esters simulés. Un calcul *ab initio* de cette molécule placée dans un milieu de constante diélectrique correspondant au liquide de la même molécule (5,76, (Lide, 2005)) est réalisé. Le moment dipolaire en phase liquide résultant vaut 2,35 D, ce qui représente une augmentation de l'ordre de 35 % par rapport au moment dipolaire en phase gaz.

### c) Détermination des charges électrostatiques

Les intensités des cinq charges électrostatiques sont déterminées de telle sorte à reproduire ce moment dipolaire liquide. Il faut remarquer que compte-tenu du nombre de charges électrostatiques employées, plusieurs combinaisons minimisant la fonction (1.42) sont possibles. Aussi, parmi celles-ci, nous choisissons le jeu de charges qui reproduit au mieux les masses volumiques liquides et pressions de saturation de l'acétate de méthyle et de l'acétate d'éthyle.

Le Tableau 6-1 résume les paramètres intermoléculaires de ce nouveau potentiel d'interaction pour les esters.

Tableau 6-1. Paramètres intermoléculaires du potentiel d'interaction pour les esters.

Groupe	$\epsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)
CH <sub>x</sub> (-C <sub>ester</sub> )	120,15 AUA4 <i>n</i> -alcane (Ungerer <i>et al.</i> , 2000)	3,607	0,216	-0,089
CH <sub>x</sub> (-O)	120,15 AUA4 <i>n</i> -alcane (Ungerer <i>et al.</i> , 2000)	3,607	0,216	+0,319
C <sub>ester</sub>	61,90 AUA4 cétones (ce travail)	3,020	0	+0,484
O (=C <sub>ester</sub> )	96,51 AUA4 cétones (ce travail)	2,981	0	-0,377
O (-C <sub>ester</sub> )	59,69 AUA4 éthers (ce travail)	2,991	0	-0,337

## 6.2.2 L'énergie intramoléculaire

Dans le modèle développé, toutes les liaisons sont considérées comme rigides. Les longueurs des liaisons sont prises identiques à celles rencontrées dans les cétones et les éthers pour rester cohérent avec les précédents développements du potentiel AUA4. La longueur de la liaison C(sp<sup>2</sup>)-O(-CH<sub>x</sub>) est supposée égale à celle de la liaison CH<sub>x</sub>-O(-CH<sub>x</sub>). De la même manière, au niveau des énergies de pliage, les constantes de pliage et angles au repos sont pris égaux à ceux rencontrés dans les cétones et éthers. On supposera que les paramètres pour les angles CH<sub>x</sub>-C(sp<sup>2</sup>)-O et O=C(sp<sup>2</sup>)-O sont identiques à ceux des angles CH<sub>x</sub>-C(sp<sup>2</sup>)-CH<sub>x</sub> et O=C(sp<sup>2</sup>)-CH<sub>x</sub>. Enfin, les torsions CH<sub>x</sub>-O-C(sp<sup>2</sup>)-CH<sub>x</sub> et CH<sub>x</sub>-O-C(sp<sup>2</sup>)=O sont reprises du

potentiel TraPPE-UA (Kamath *et al.*, 2006). Les autres torsions rencontrées dans les esters simulés sont considérées identiques à celle rencontrées dans les cétones et les éthers. Au final, tous les paramètres relatifs à l'énergie intramoléculaire sont reportés en annexe 2.

### 6.3 Résultats des calculs d'équilibres de phases des corps purs

Différents esters à chaîne carbonée courte ont tout d'abord été simulés (acétate de méthyle, propionate de méthyle, acétate d'éthyle, propionate d'éthyle). Afin de valider l'utilisation de ce nouveau potentiel sur des esters d'intérêt industriel et d'en tester la transférabilité, deux esters méthyliques issus d'huiles végétales sont également étudiés : l'oléate de méthyle ( $C_{19}H_{36}O_2$ ) et le palmitate de méthyle ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) (voir illustration Figure 6-5).

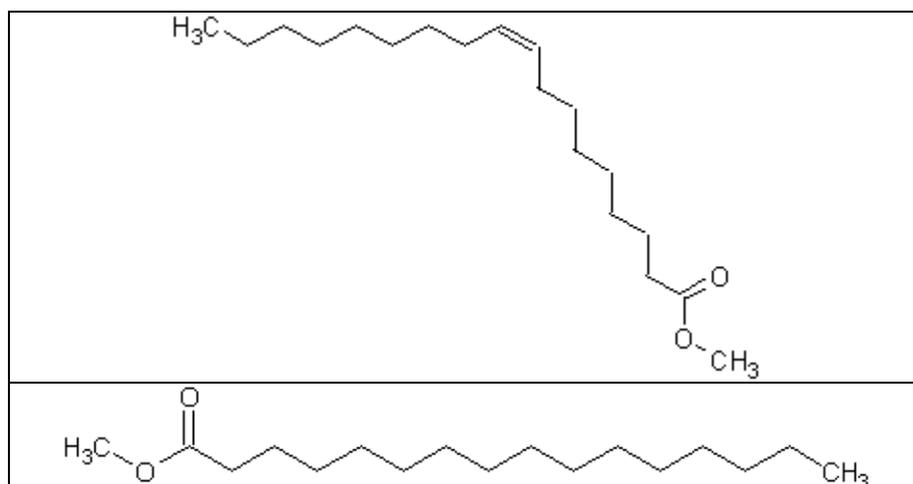


Figure 6-5. Représentation d'esters méthyliques d'huile végétale : oléate de méthyle (en haut) et palmitate de méthyle (en bas).

Les paramètres de simulation sont similaires à ceux précédemment exposés pour les alcools purs (voir section 3.3.1), à l'exception de l'oléate de méthyle et du palmitate de méthyle pour lesquels un nombre total de 60 molécules est utilisé (soit 1350 centres de force). Pour simuler ces deux molécules, le mouvement Monte Carlo de flip (rotation interne) a également été utilisé afin de mieux échantillonner les nombreux degrés de liberté internes de ces deux molécules. En effet, compte-tenu de la faible probabilité d'acceptation des mouvements de recroissance pour les molécules impliquant beaucoup de centres de force, ce mouvement permet de relaxer plus efficacement la partie centrale de ces molécules. Les mouvements Monte Carlo utilisés sont : translation (10 %), rotation (10 %), recroissance avec biais configurationnel (10 %), rotation interne (10 %), transfert (59,5 %) et changement de volume (0,5 %).

Pour l'oléate de méthyle et le palmitate de méthyle, les simulations à 500 K (température réduite de 0,65) dans l'ensemble de Gibbs conduisent à un nombre de molécules en phase

vapeur proche de zéro. Aussi, à cette température, les simulations ont été réalisées dans l'ensemble NPT, sous une pression de 1 bar. La pression de saturation est alors calculée par la méthode d'intégration thermodynamique au second ordre (Ungerer *et al.*, 2005) :

$$\ln P_{sat}^{(n+1)} = \ln P_{sat}^{(n-1)} - \frac{h_{vap}^{(n)}}{R} \left( \frac{1}{T^{(n+1)}} - \frac{1}{T^{(n-1)}} \right) \quad (6.1)$$

où l'enthalpie de vaporisation molaire  $h^{vap}$  est déterminée par la relation suivante :

$$h^{vap} = -u_{inter}^{liq} + RT \quad (6.2)$$

où  $u_{inter}^{liq}$  désigne l'énergie intermoléculaire molaire de la phase liquide.

Cette dernière équation présuppose que la vapeur est un gaz parfait ( $u_{inter}^{vap} = 0$  ;  $Pv^{vap} = RT$ ), que les énergies intramoléculaires sont identiques dans la vapeur et dans le liquide ( $u_{intra}^{vap} = u_{intra}^{liq}$ ), et que le volume liquide est négligeable devant le volume vapeur.

Les Figure 6-6 à Figure 6-8 présentent les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des différents esters étudiés. De plus amples détails sur les valeurs numériques sont fournis en annexe 11.

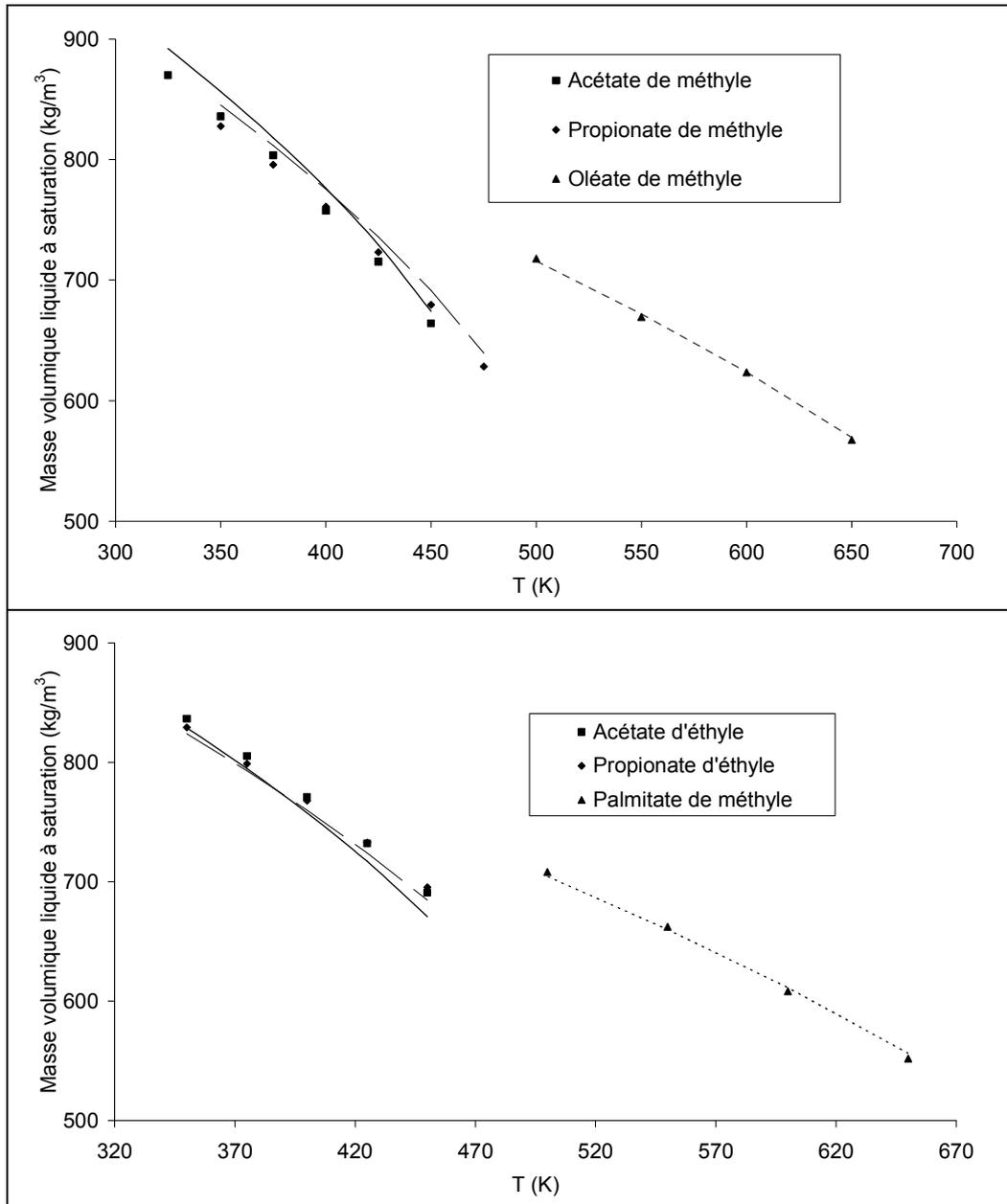


Figure 6-6. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents esters étudiés.

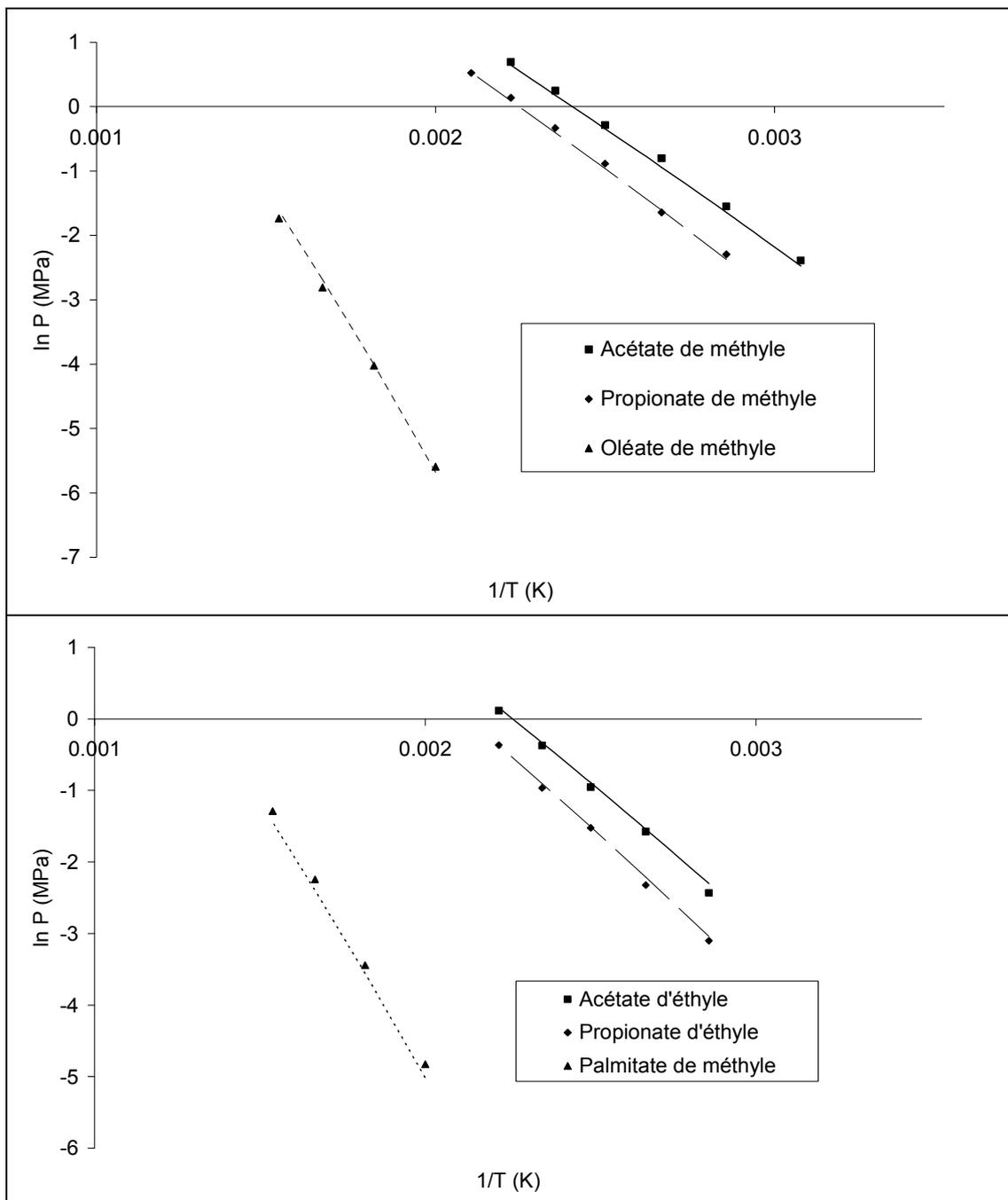


Figure 6-7. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents esters étudiés.

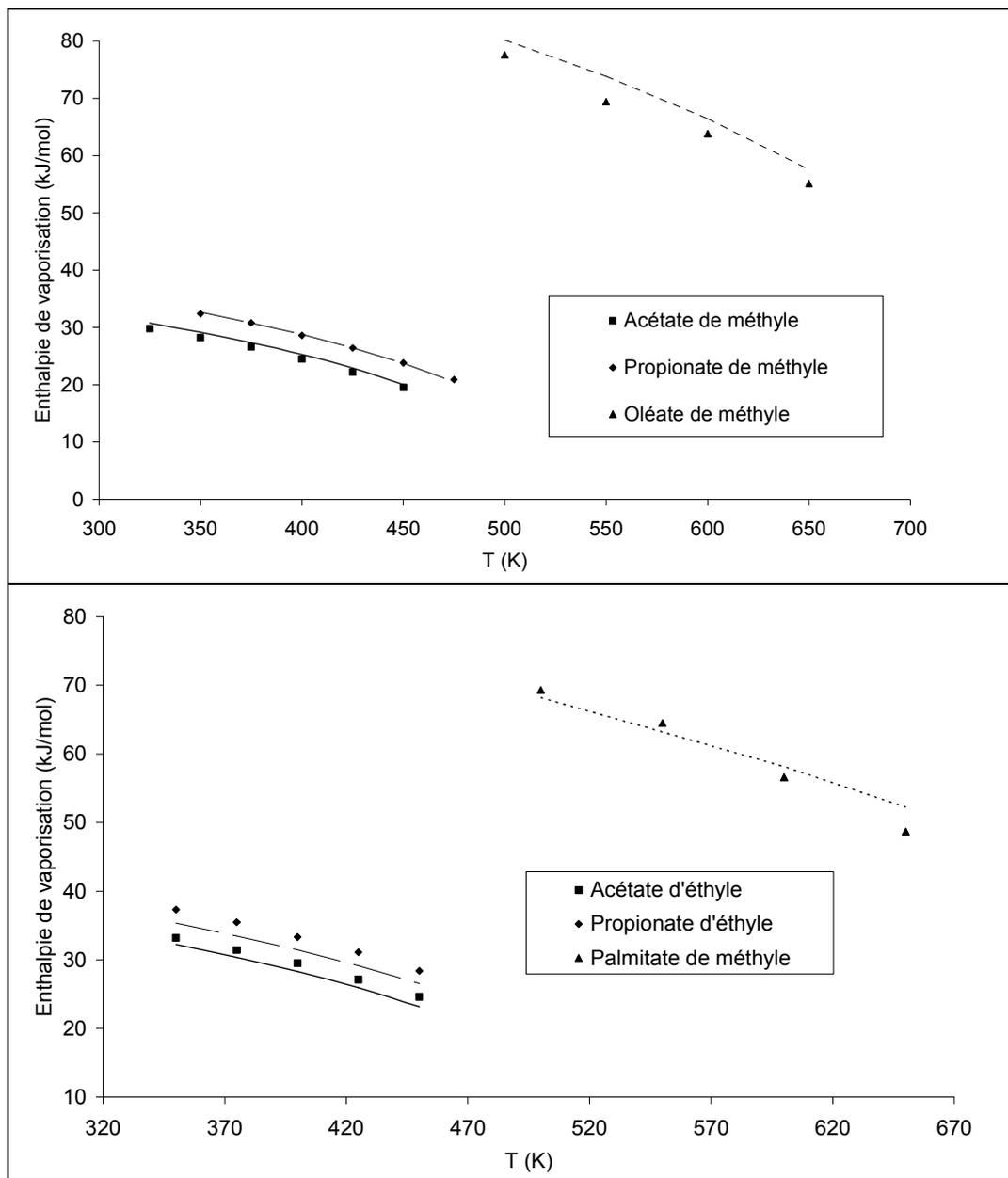


Figure 6-8. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différents esters étudiés.

Sur la Figure 6-9 est reportée une synthèse des écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,65 à 0,9. La Figure 6-10 montre les écarts entre les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition (valeurs calculées reportées en annexe 11).

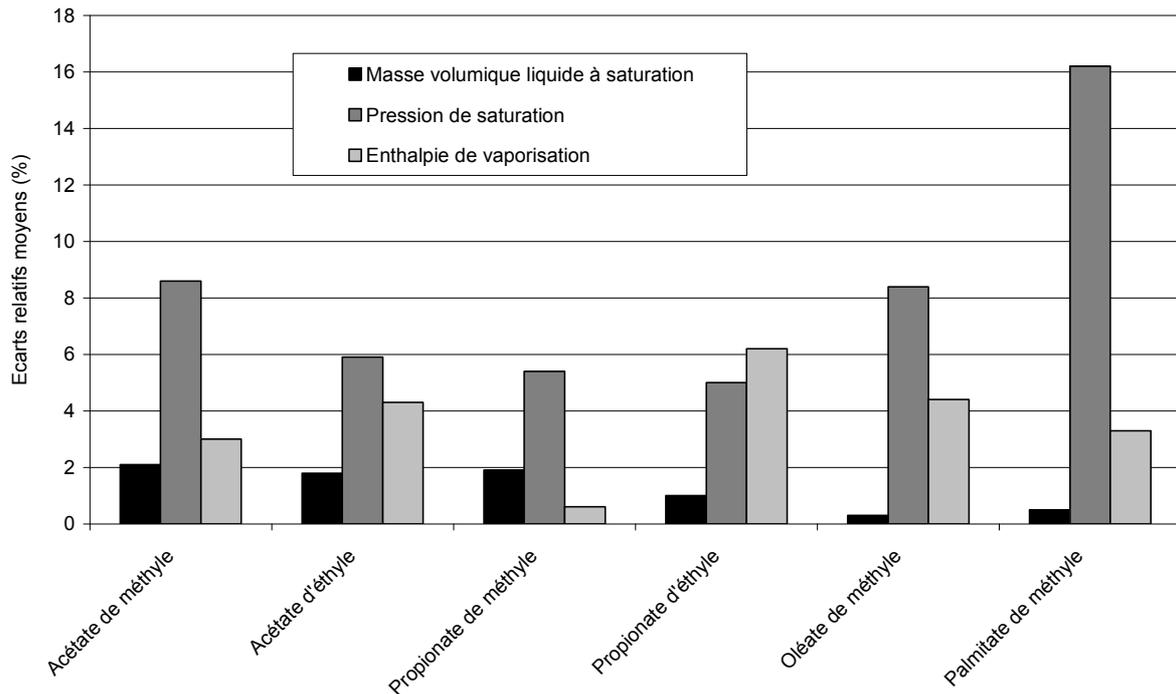


Figure 6-9. Ecart relatif moyen entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le nouveau champ de force des esters et les données expérimentales (DIPPR).

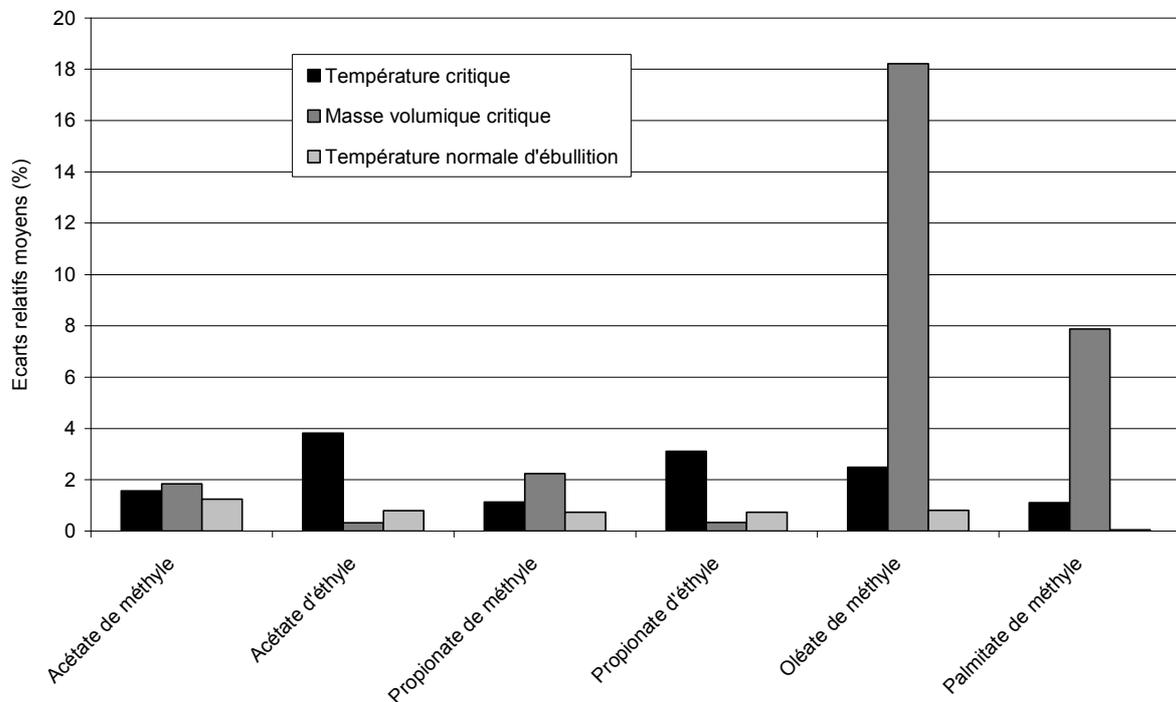


Figure 6-10. Ecart relatif moyen entre températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition calculées avec le nouveau champ de force des esters et les données expérimentales (DIPPR).

Ces figures mettent tout d'abord en évidence une prédiction très correcte des propriétés à saturation. Les masses volumiques liquides sont prédites avec un écart moyen de l'ordre de 1,2 % ce qui est tout à fait comparable à l'écart obtenu pour les *n*-alcane sur cette propriété. Expérimentalement, comme illustré sur la figure Figure 6-6, une inversion de masse volumique est observée entre l'acétate de méthyle et le propionate de méthyle : au-dessus de 403 K, le propionate de méthyle est le corps dont la masse volumique est la plus grande, alors qu'en dessous de cette température, il a la masse volumique la plus faible. Il est intéressant de voir que la simulation permet de bien reproduire ce comportement aussi bien qualitativement que quantitativement puisque la température d'inversion simulée est trouvée proche de 400 K. Les pressions de saturation sont reproduites avec un écart moyen de l'ordre de 8 %, ce qui est du même ordre de grandeur que les autres familles de molécules oxygénées étudiées. L'écart moyen le plus important est obtenu pour le palmitate de méthyle (16 %) mais il est important de signaler que pour ce corps, les pressions de saturation de référence issues de la DIPPR au delà de 500 K sont en fait des extrapolations de données expérimentales obtenues entre 300 et 500 K, ce qui engendre une incertitude plus importante au niveau de ces données. Enfin, les enthalpies de vaporisation sont particulièrement bien prédites pour tous les constituants, avec un écart moyen de l'ordre de 4 %.

Les propriétés critiques et températures normales d'ébullition calculées sont par ailleurs trouvées en bon accord avec les données expérimentales. Les écarts moyens sur les températures critiques, masses volumiques critiques (à l'exception de l'oléate de méthyle) et températures normales d'ébullition sont de 2,2 %, 2,7 % et 0,7 % respectivement, ce qui est du même ordre de grandeur que les autres familles d'oxygénés. L'écart sur la masse volumique critique de l'oléate de méthyle est particulièrement important, de l'ordre de 18 %. Toutefois, la valeur de référence rapportée par la DIPPR n'est pas une donnée expérimentale, mais une valeur calculée par le modèle de Fedors (1979) avec une incertitude de 25 %.

Enfin, la Figure 6-11 présente une comparaison des écarts moyens obtenus avec ce nouveau champ de force et avec le modèle TraPPE-UA tels que rapportés par Kamath *et al.* (2006). Cette comparaison est effectuée sur les mêmes molécules (acétate de méthyle, propionate de méthyle, acétate d'éthyle) et sur la même gamme de températures réduites (0,65 à 0,9).

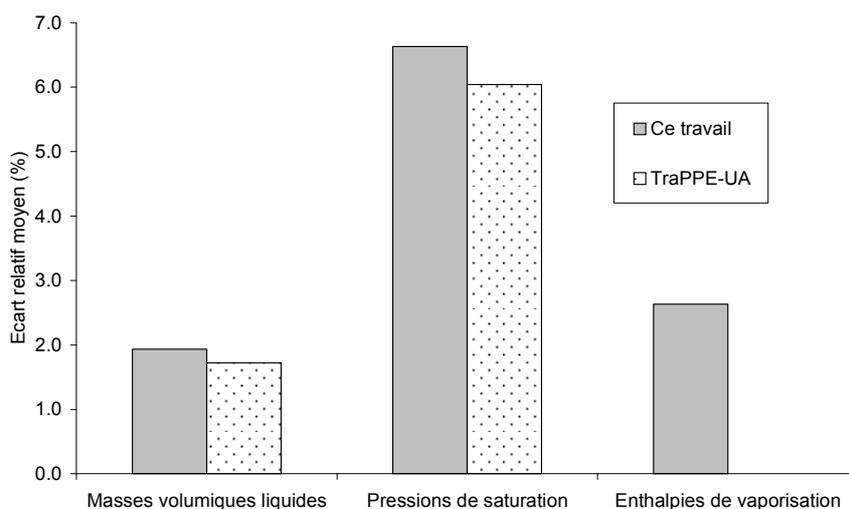


Figure 6-11. Comparaison des écarts relatifs moyens obtenus avec le nouveau champ de force pour les esters et le potentiel TraPPE-UA.

Contrairement aux autres familles de molécules oxygénées abordées précédemment, le modèle TraPPE-UA ne présente pas d'écarts significatifs sur la prédiction de la pression de saturation. Globalement, notre nouveau potentiel d'interaction pour les esters présente des écarts comparables à ceux obtenus avec le potentiel TraPPE-UA.

## 6.4 Résultats des calculs d'équilibres de phases de mélanges

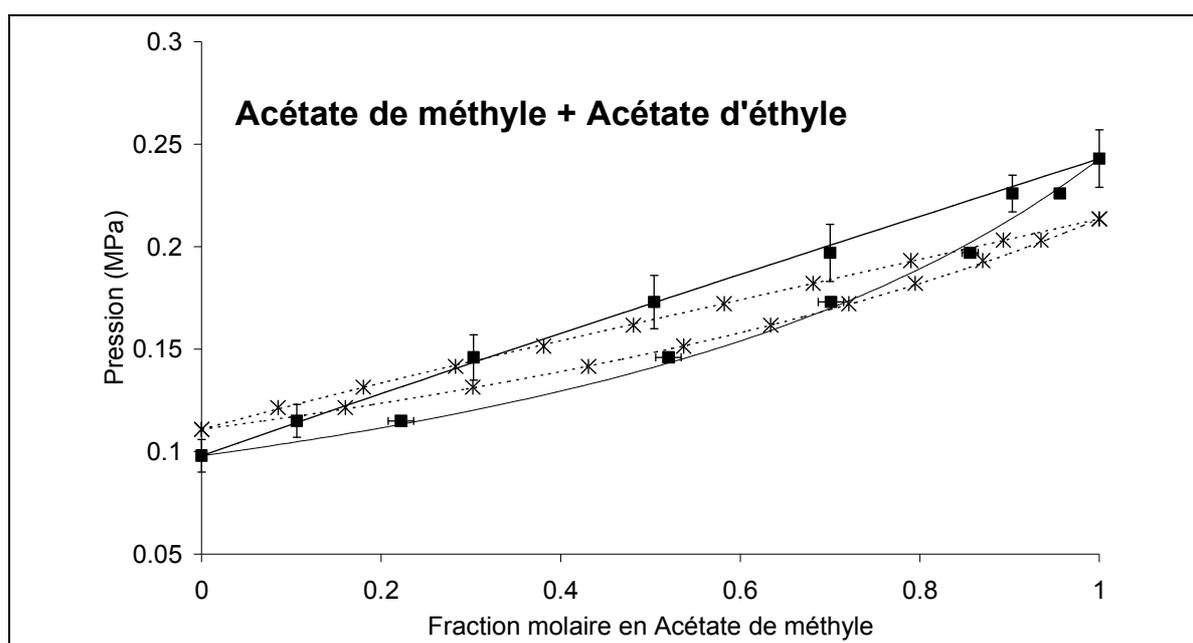
### 6.4.1 Equilibres de phases

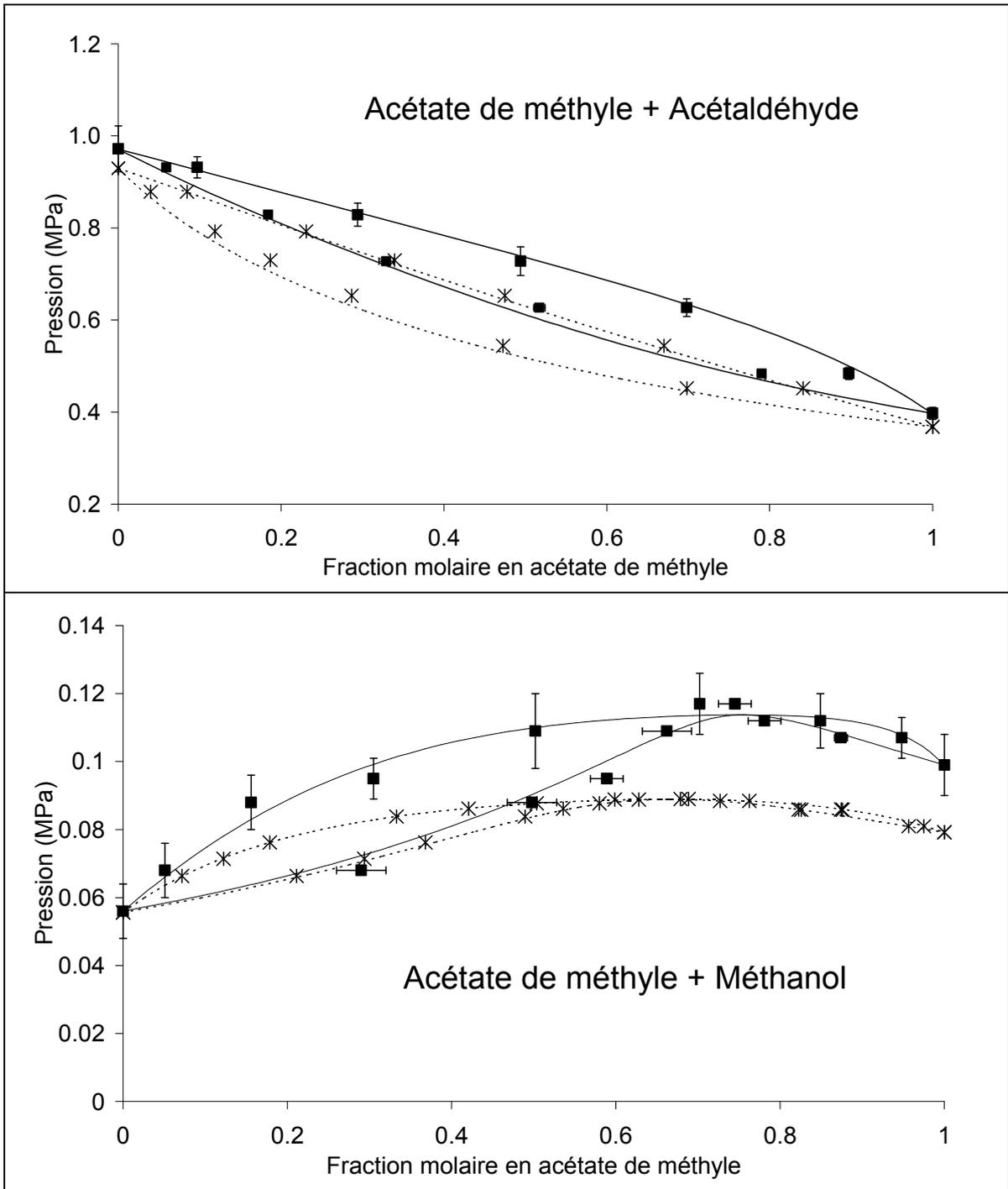
Afin de mettre en évidence la transférabilité du potentiel proposé aux mélanges (mais également la transférabilité du potentiel pour les autres familles d'oxygénés proposées dans ce travail), différents systèmes sont étudiés :

- *ester + ester* : acétate de méthyle + acétate d'éthyle à 353,15 K ;
- *ester + aldéhyde* : acétate de méthyle + acétaldéhyde à 373,15 K ;
- *ester + alcool* : acétate de méthyle + méthanol à 323,15 K et acétate d'éthyle + éthanol à 343,15 K.

Les paramètres de simulation sont similaires à ceux utilisés pour la simulation de mélanges binaires comportant des alcools, à l'exception des simulations esters + alcool pour lesquelles la durée de simulation dans l'ensemble de Gibbs-NVT a été rallongée à 100 millions d'itérations.

La Figure 6-12 présente les diagrammes binaires de ces systèmes. Sur cette figure sont reportés résultats de simulation, données expérimentales, et un fit de l'ensemble de ces données par le modèle UNIQUAC, dont les paramètres sont reportés en annexe 4.





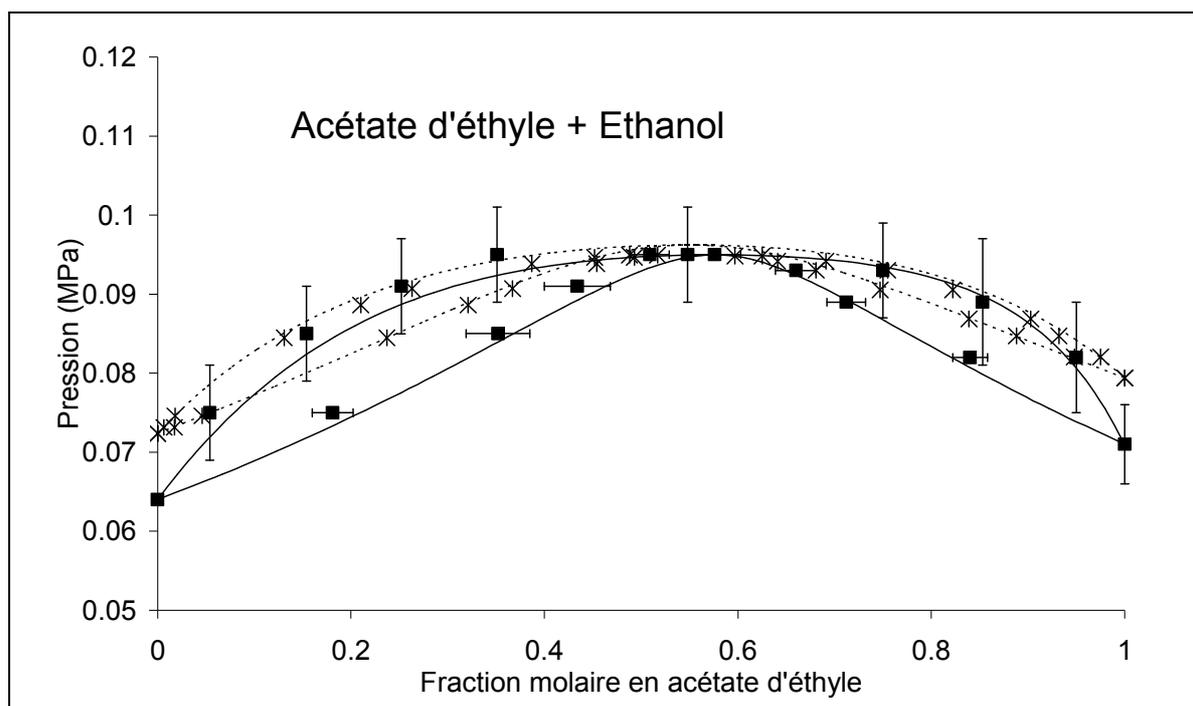


Figure 6-12. Mélanges acétate de méthyle + acétate d'éthyle à 353,15K, acétate de méthyle + acétaldéhyde à 373,15 K, acétate de méthyle + méthanol à 323,15 K et acétate d'éthyle + éthanol à 343,15 K. Les symboles pleins sont les résultats des simulations avec le nouveau potentiel pour les esters. Les croix sont les données expérimentales (respectivement de Lee et al., 1997 ; Leu et al., 1999 ; Bernatova et al., 2006 ; Mertl, 1972). Les lignes représentent un fit des données par le modèle d'activité UNIQUAC (lignes pleines : fit des données de simulation, lignes pointillées : fit des données expérimentales).

Les résultats des simulations de ces mélanges binaires sont trouvés en bon accord avec les données expérimentales. Les écarts relatifs moyens sur le mélange acétate de méthyle + acétate d'éthyle sont de l'ordre de 7 et 10 % respectivement pour la pression de bulle et la composition de la phase vapeur. Concernant le mélange acétate de méthyle + acétaldéhyde ces écarts sont de l'ordre de 15 % pour ces deux propriétés. Pour ces deux mélanges, les écarts sont principalement dus aux déviations sur la pression de saturation des corps purs, dans la mesure où la forme et l'épaisseur de la zone liquide-vapeur sont correctement prédites. Pour les mélanges esters + alcools, un azéotrope positif est observé expérimentalement, et celui-ci est bien prédit par la simulation. D'un point de vue quantitatif, les écarts obtenus sur la composition de la phase vapeur sont de l'ordre de 10 % pour ces deux mélanges. Pour les pressions de bulle, les écarts sont respectivement de 3 et 20 % pour le mélange acétate d'éthyle + éthanol et acétate de méthyle + méthanol. Pour ce dernier mélange, la pression de l'azéotrope est cependant sur-évaluée.

Les écarts entre expérimental et simulation obtenus sur les systèmes étudiés sont tout à fait acceptables si l'on rappelle le caractère prédictif de l'approche. Il faut en effet rappeler qu'aucun paramètre d'interaction binaire n'a été introduit dans le champ de force, et aucun ajustement de paramètres pour les corps purs n'a été réalisé. Sur les systèmes étudiés, les écarts sont principalement dus à un décalage sur la pression de saturation des corps purs. Comme évoqué plus en détail dans la section relative aux alcools (cf. section 3.4.3), un ajustement spécifique du potentiel sur une molécule donnée permettrait de réduire les écarts sur le calcul de cette propriété, ce qui conduirait à une restitution plus fidèle du diagramme

d'équilibre des mélanges. L'approche en deviendrait néanmoins moins prédictive et moins transférable.

## 6.4.2 Structure de la phase liquide

La structure de la phase liquide d'un mélange équimolaire acétate d'éthyle + éthanol est étudiée à 300 K, 0,1 MPa. En théorie, trois types d'association par liaison hydrogène peuvent se produire :

- entre un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle de l'alcool et un atome d'oxygène du groupement hydroxyle de l'alcool  $O_{\text{alcool}}$  (type A sur la Figure 6-13) ;
- entre un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle de l'alcool et un atome d'oxygène du groupement carbonyle de l'ester  $O_{1\text{-ester}}$  (type B sur la Figure 6-13) ;
- entre un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle de l'alcool et l'autre atome d'oxygène de l'ester  $O_{2\text{-ester}}$  (type C sur la Figure 6-13).

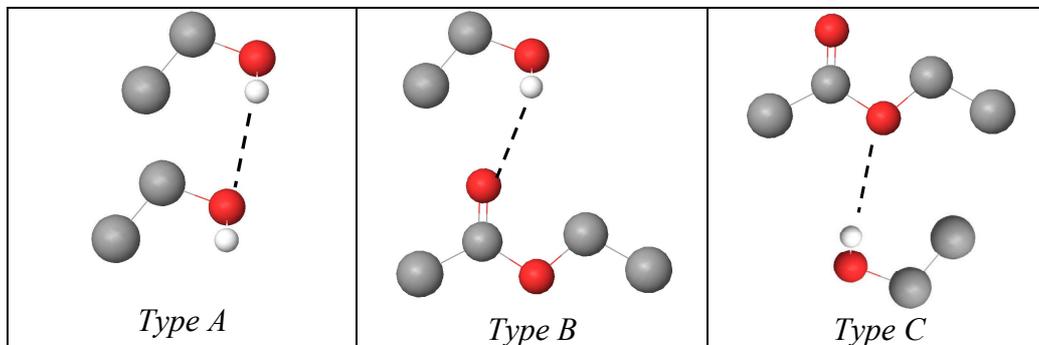


Figure 6-13. Associations possibles par liaisons hydrogène dans le mélange acétate d'éthyle + éthanol.

Les fonctions de distribution radiale  $O_{\text{alcool}}-O_{\text{alcool}}$ ,  $O_{\text{alcool}}-O_{1\text{-ester}}$  et  $O_{\text{alcool}}-O_{2\text{-ester}}$  sont représentées sur la Figure 6-14.

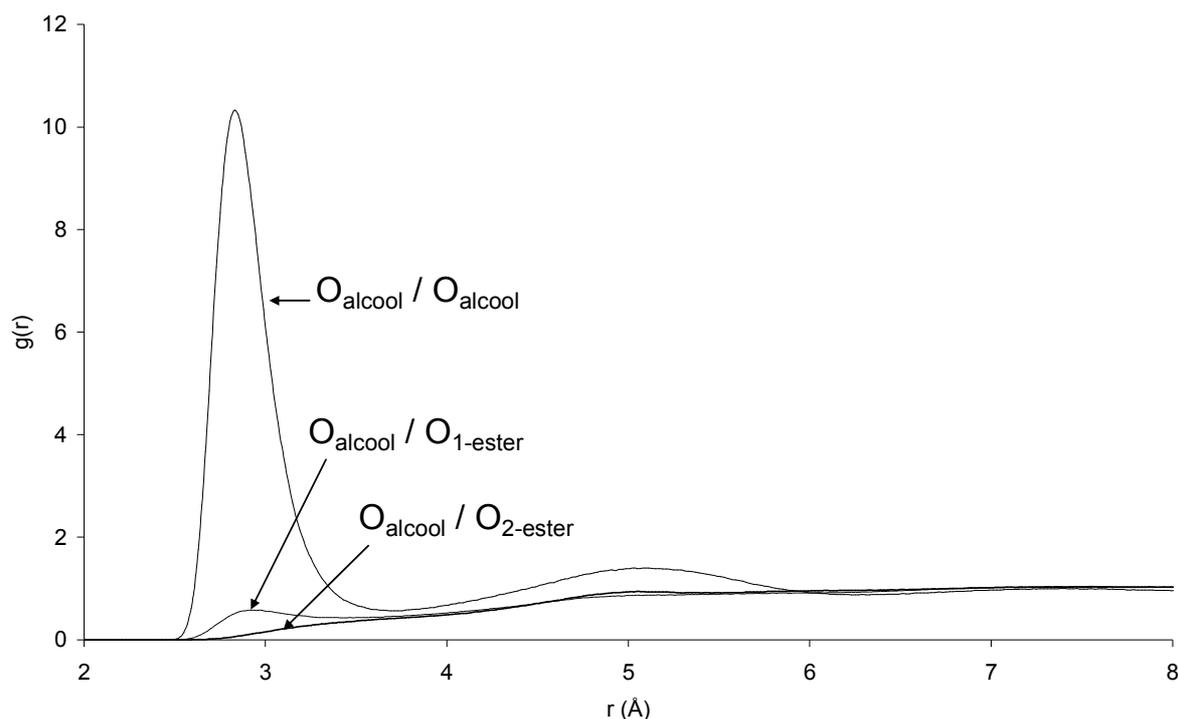


Figure 6-14. Fonctions de distribution radiale  $O_{alcool}-O_{alcool}$ ,  $O_{alcool}-O_{1-ester}$  et  $O_{alcool}-O_{2-ester}$  dans un mélange équimolaire acétate d'éthyle + éthanol à 300K, 0,1 MPa.

La fonction de distribution radiale  $O_{alcool}-O_{alcool}$  montre un pic très marqué autour de 2,8 Å traduisant la présence d'un nombre important de liaisons hydrogènes entre molécules d'éthanol. Ce pic est également observé pour la fonction de distribution radiale  $O_{alcool}-O_{1-ester}$ , mais son intensité est beaucoup plus faible. Enfin, aucun pic notable n'est observé à cette distance pour la fonction de distribution radiale  $O_{alcool}-O_{2-ester}$  montrant ainsi l'absence de liaisons hydrogènes de type C. D'un point de vue quantitatif, la fraction de monomère en acétate d'éthyle vaut 86 %, ce qui traduit un faible taux d'association de cette molécule et donc la faible probabilité de liaison hydrogène de type B ou C. L'auto-association entre molécules d'alcool est donc largement prépondérante. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans nos modèles, la charge électrostatique portée par l'atome d'oxygène hydroxyle (-0,700 e) est beaucoup plus importante que celles des atomes d'oxygène de l'ester (-0,377 e et -0,337 e).

## 6.5 Application à un cas industriel : production de biodiesel

Un biodiesel est obtenu en incorporant à un carburant diesel conventionnel une certaine quantité d'esters issus d'une huile végétale. L'une des voies la plus fréquemment employée à l'heure actuelle consiste à incorporer de l'oléate de méthyle, un ester méthylique produit à partir de la réaction de transestérification de l'huile de colza par du méthanol (Bloch *et al.*, 2008). Une connaissance précise de la solubilité du méthanol non-réagi dans l'ester produit est essentielle pour le dimensionnement des unités de purification en aval du réacteur. Des calculs de solubilité du méthanol dans l'oléate de méthyle sont donc réalisés avec les potentiels d'interaction mis au point dans ce travail de thèse et comparés à des données

expérimentales disponibles dans la littérature (Barreau *et al.*, 2010), afin d'en évaluer le caractère prédictif.

Ce mélange binaire est simulé avec la méthode hybride dans le pseudo-ensemble point de bulle. Les simulations BPMC et GEMC-NVT impliquent une étape d'équilibrage et de production allant chacune de 50 à 100 millions de pas suivant la température d'étude. Le nombre initial de molécules est de 200 en phase liquide (dont 50 molécules d'oléate de méthyle et 150 de méthanol, ce qui fixe la composition liquide à 75 % molaire en méthanol) et 10 en phase vapeur. Toutes les autres conditions de simulation sont similaires à celles utilisées pour la simulation des corps purs.

La Figure 6-15 présente les pressions de bulle calculées et expérimentales du mélange méthanol (75 % molaire) + oléate de méthyle (25 % molaire) à différentes températures.

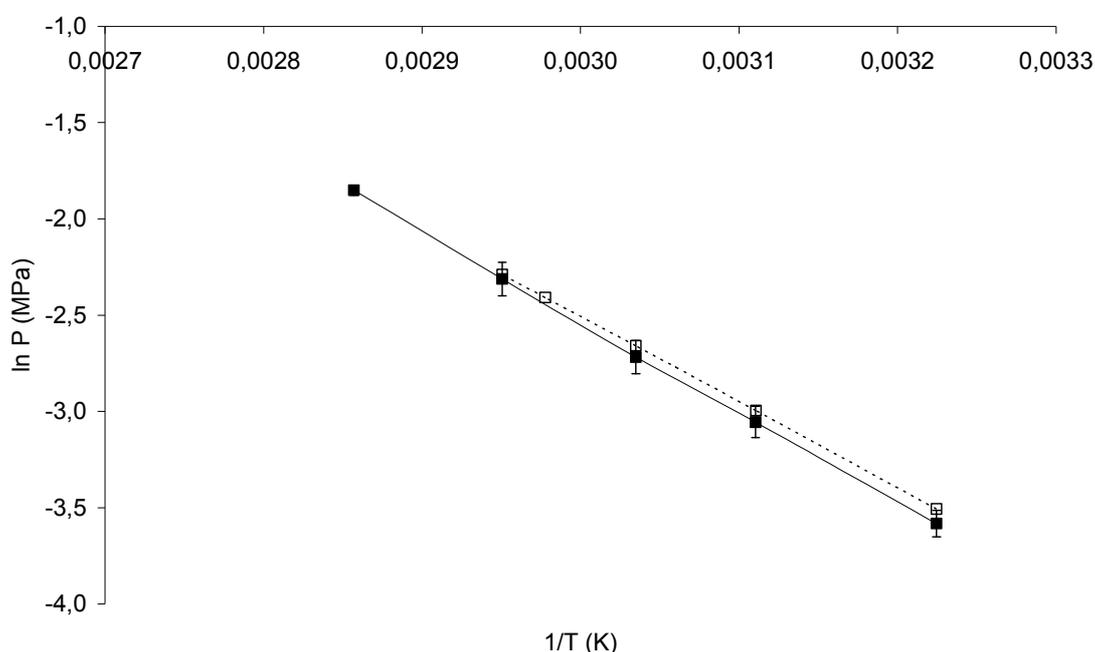


Figure 6-15. Pressions de bulle expérimentales (Barreau *et al.*, 2010) (symboles creux) et calculées (symboles pleins) d'un mélange méthanol (75 % molaire) + oléate de méthyle (25 % molaire). Les lignes sont un guide pour les yeux.

Cette figure montre un bon accord entre les résultats des simulations et les données expérimentales : sur la gamme de température pour laquelle nous disposons de données expérimentales (310 à 340 K), l'écart relatif moyen sur le calcul de la pression de bulle est de 5,5 %, ce qui est du même ordre de grandeur que les pressions de saturation calculées pour le méthanol et l'oléate de méthyle pur.

Compte-tenu de la très faible volatilité de l'oléate de méthyle (dans cette gamme de température, la pression de saturation de cet ester pur n'est que de l'ordre de  $10^{-7}$  bar), le taux d'acceptation des mouvements d'insertion / destruction pour les simulations dans le pseudo-ensemble point de bulle est extrêmement faible : de 0 à  $10^{-4}$  %. Afin de s'assurer que l'échantillonnage reste correct, ce système a également été simulé par une autre technique,

dans l'ensemble osmotique. Il s'agit d'une boîte de simulation, représentant la phase liquide, dans laquelle la température, la pression, le nombre de molécules d'oléate de méthyle et la fugacité du méthanol sont imposés. La fugacité du méthanol est calculée préalablement par des tests d'insertion de Widom effectués au cours d'une simulation d'une phase vapeur de méthanol pur dans l'ensemble NPT (la phase vapeur est considérée comme pure en méthanol compte-tenu de la très faible volatilité de l'oléate de méthyle). Au cours de la simulation dans l'ensemble osmotique, des insertions / destructions de molécules de méthanol sont réalisées, tout en maintenant le nombre de molécules d'oléate de méthyle constant. Le principal résultat de la simulation est donc la solubilité du méthanol dans l'oléate de méthyle à la température et pression imposées. Le nombre de molécules d'oléate de méthyle est fixé à 100. Les mouvements Monte Carlo utilisés et leur probabilité d'essai sont : translation (15 %), rotation (15 %), rotation interne (10 %), recroissance avec biais configurationnel (20 %), changement de volume (0,5 %) et insertion / destruction de molécules de méthanol (39,5 %).

La Figure 6-16 illustre les résultats obtenus.

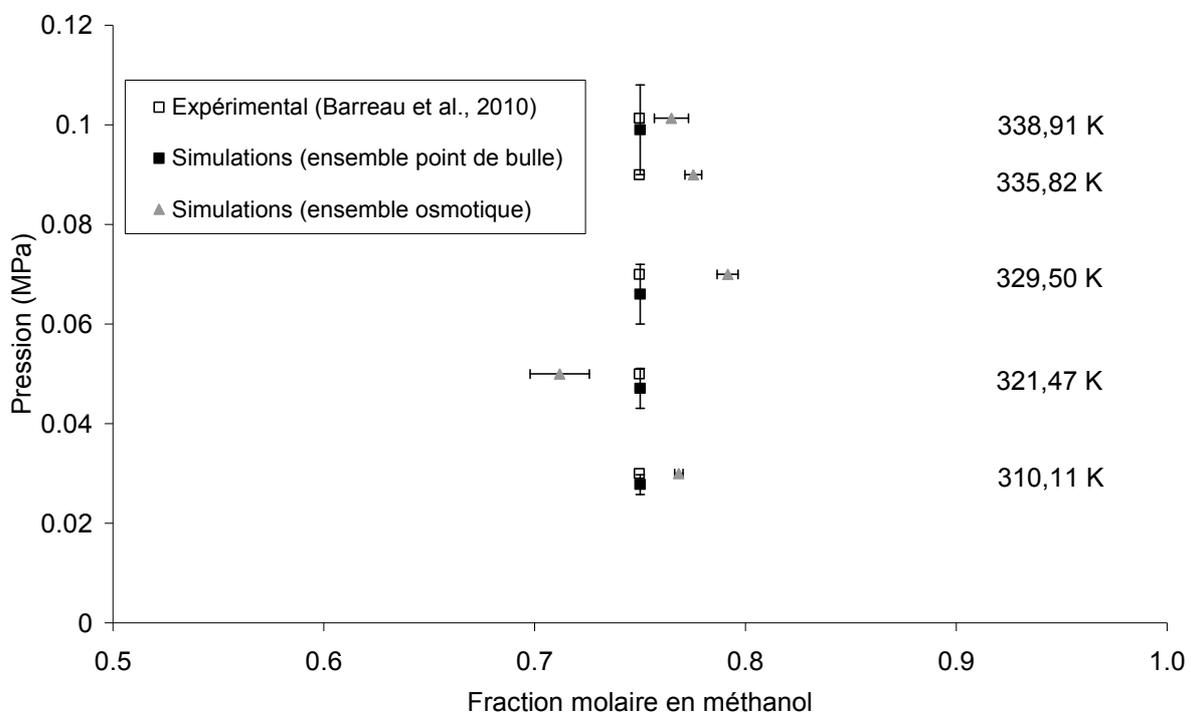


Figure 6-16. Solubilités expérimentales (Barreau et al., 2010) et calculées (dans l'ensemble osmotique et dans le pseudo-ensemble point de bulle) du méthanol dans l'oléate de méthyle à différentes conditions température / pression. Les symboles creux sont les résultats expérimentaux, les symboles pleins les résultats des simulations.

Cette figure montre un bon accord entre les solubilités expérimentales et calculées (écart relatif moyen de 3,7 %), ce qui conforte les résultats de simulation obtenus dans l'ensemble point de bulle avec la méthode hybride. Les résultats obtenus dans l'ensemble osmotique sont plus dispersés que ceux obtenus avec la méthode hybride du pseudo-ensemble point de bulle. Cela est probablement lié à une convergence nettement plus lente et aux fluctuations plus importantes observées dans l'ensemble osmotique, et à une sensibilité plus grande au potentiel chimique du méthanol vapeur calculé lors de la simulation NPT préalable.

Enfin, cette étude illustre la transférabilité des potentiels d'interaction développés à des mélanges impliquant des molécules complexes et d'intérêt industriel, et le caractère prédictif de l'approche mise en œuvre.

# 7 MOLÉCULES MULTIFONCTIONNELLES

---

Les calculs sur les diols sont publiés dans l'article relatif au potentiel d'interaction des alcools :

Ferrando, N.; Lachet, V.; Teuler J. M.; Boutin A. "Transferable Force Field for Alcohols and Polyalcohols" *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5985-5995.

Les calculs sur les éthers de glycol sont publiés dans l'article relatif au potentiel d'interaction des éthers :

Ferrando, N.; et al. "A Transferable Force Field to Predict Phase Equilibria and Interfacial Properties of Ethers and Glycol Ethers" soumis à *J. Phys. Chem. B*.

A ce stade de l'étude, un certain nombre de potentiels d'interaction ont été développés pour simuler des molécules monofonctionnelles : alcools, éthers, cétones, aldéhydes et esters carboxyliques. Néanmoins, dans les procédés de traitement de la biomasse comme dans de nombreuses autres applications industrielles, des molécules multifonctionnelles, c'est-à-dire présentant plusieurs de ces fonctions oxygénées, sont souvent mises en jeu. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la simulation de telles molécules. Afin de conserver le caractère prédictif de l'approche, la transférabilité des potentiels d'interaction mis au point précédemment sera exploitée au mieux afin de ne pas introduire de nouveaux paramètres empiriques. Dans cette optique, une nouvelle méthodologie pour le calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire est proposée et est présentée dans la première partie de ce chapitre, avant d'étudier plus en détail un certain nombre de molécules multifonctionnelles (polyols, diéthers, dialdéhydes, éthers de glycol, aromatiques oxygénées).

## 7.1 Champ de force

### 7.1.1 L'énergie électrostatique intramoléculaire : une nouvelle approche

#### 7.1.1.1 Description

Lorsqu'une molécule présente plusieurs groupements polaires, il est nécessaire d'introduire une énergie électrostatique intramoléculaire afin de tenir compte des interactions de nature électrostatique entre ces différents groupes polaires. Cette contribution a été introduite au cours de ce travail de thèse dans le logiciel *GIBBS* afin de pouvoir simuler ce type de molécules.

Il n'existe pas de méthodologie clairement définie pour le calcul de cette énergie. Classiquement, à l'image de l'énergie de dispersion/répulsion intramoléculaire, il est d'usage de considérer que seules les charges portées par des atomes séparés par plus de trois liaisons interagissent, suivant la loi de Coulomb. Cela sous-entend alors que les énergies de pliage et de torsion incluent implicitement toute contribution de nature électrostatique entre atomes séparés par moins de trois liaisons. Toutefois, cette approche ne permet pas de reproduire toutes les propriétés recherchées sans ajout de paramètres empiriques supplémentaires : dans de nombreux champs de force, certains artifices empiriques viennent compléter cette approche lorsque les simulations conduisent à des écarts significatifs par rapport à

l'expérimental. Un artifice communément employé consiste à faire interagir les charges portées par des centres de force séparés par exactement 3 liaisons (dits *1-4-bonded*), mais en pondérant cette contribution par un facteur empirique. Ce facteur peut prendre différentes valeurs, généralement  $\frac{1}{2}$  (potentiels TraPPE, AMBER, OPLS-AA), mais aussi  $\frac{5}{6}$  ou  $\frac{1}{8}$  (AMBER), suivant la nature des molécules simulées. L'ajout de ce paramètre est susceptible de nuire à la transférabilité du champ de force, qui est un aspect essentiel recherché dans ce travail. Elle traduit également certaines limites de cette approche de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire.

Dans le but de limiter l'usage de nouveaux paramètres empiriques, une nouvelle approche pour calculer l'énergie électrostatique intramoléculaire est proposée dans ce travail. Dans la mesure où les charges électrostatiques sont utilisées pour représenter les dipôles locaux d'une molécule, nous proposons de calculer l'énergie électrostatique intramoléculaire avec la loi de Coulomb appliquée entre les charges appartenant aux différents dipôles locaux de la molécule, sans introduire de paramètre empirique, même si ces charges sont portées par des atomes séparés par moins de 3 liaisons covalentes. Un dipôle local est défini comme un groupe de charges globalement neutre.

Prenons l'exemple du 1,3-propanediol (cf. Figure 7-1).

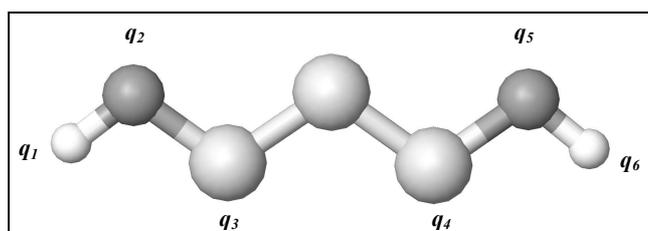


Figure 7-1. Représentation schématique du 1,3-propanediol.  $q_1$  à  $q_6$  représentent les différentes charges électrostatiques utilisées pour représenter la polarité de la molécule.

Cette molécule contient 2 dipôles locaux  $\{q_1, q_2, q_3\}$  et  $\{q_4, q_5, q_6\}$ . Aussi, dans la méthodologie proposée, les trois charges  $q_1, q_2$  et  $q_3$  interagissent avec les trois charges  $q_4, q_5, q_6$  suivant la loi de Coulomb. Cela signifie plus précisément que les charges  $q_2$  et  $q_4, q_3$  et  $q_4$  et  $q_3$  et  $q_5$  interagissent même si elles sont portées par des atomes liés par 2 ou 3 liaisons covalentes.

Il faut mentionner qu'utiliser des interactions charge ponctuelle-charge ponctuelle pour calculer des interactions entre dipôles à courte distance comme dans cette approche est une forte approximation. Toutefois, comme illustré précédemment dans l'étude sur les alcools (cf. chapitre 3.5.1), la formation de liaisons hydrogènes *intermoléculaires* engendre des calculs charge-charge entre molécules différentes, mais situées à moins de 2 Å (cf. Figure 3-14). Aussi, notre approche reste cohérente avec les approximations réalisées dans le calcul des interactions électrostatiques intermoléculaires.

### 7.1.1.2 Justification

Pour justifier l'utilisation de notre nouvelle méthode de calcul, nous avons calculé les interactions dipôle-dipôle intramoléculaires de trois manières différentes pour le 1,2-éthanediol liquide à 296 K.

- méthode 1 : par un calcul rigoureux de l'énergie d'interaction entre les deux dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  du diol considéré (cette énergie est moyennée sur 40 configurations équilibrées comportant chacune 300 molécules de diol) :

$$U_{\mu/\mu}(r, \theta, \phi) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) - \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\phi)) \quad (7.1)$$

où  $r$  désigne la distance entre les deux dipôles (centrés sur le barycentre formé par les trois charges constituant le dipôle), et  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\Phi$  les orientations respectives des deux dipôles comme illustré sur la Figure 7-2. Dans cette équation, les dipôles sont calculés par :

$$\mu = \left\| \sum_{j=1}^N q_j \vec{r}_j \right\| \quad (7.2)$$

où  $N$  désigne le nombre de charges définissant le dipôle et  $\vec{r}_j$  la position de la  $j^{ieme}$  charge.

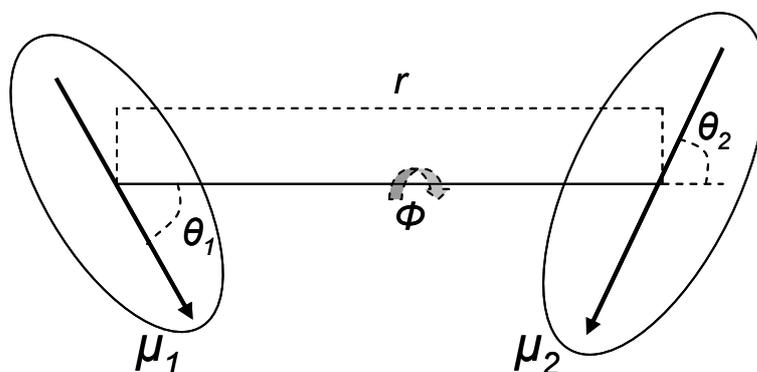


Figure 7-2. Illustration de la géométrie entre deux dipôles (d'après Gerschel, 1995).

L'énergie moyenne calculée de manière rigoureuse par cette méthode sert de valeur de référence.

- méthode 2 : avec notre nouvelle approche (l'énergie est également moyennée sur les mêmes 40 configurations équilibrées comportant chacune 300 molécules de diol) ;

- méthode 3 : en considérant l'énergie électrostatique entre charges portées par des atomes non-liés, ainsi que les interactions électrostatiques 1-4 pondérées par un facteur  $\frac{1}{2}$  (approche communément utilisée dans les champs de force TraPPE-UA et AMBER par exemple). Cette énergie est toujours moyennée sur les mêmes 40 configurations équilibrées comportant chacune 300 molécules de diol.

Le Tableau 7-1 compare les résultats obtenus avec ces trois méthodes.

Tableau 7-1. Comparaison du calcul de l'énergie d'interaction électrostatique intramoléculaire par différentes approches.

Système	Énergie électrostatique intramoléculaire moyenne (J/mol)		
	Méthode 1 (valeur de référence)	Méthode 2 (notre nouvelle approche)	Méthode 3 (approche communément utilisée dans la littérature)
1,2-éthanediol	2046	837	87

Pour le 1,2-éthanediol, notre nouvelle approche ne représente que 40 % environ de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle intramoléculaire de référence. Cela met en évidence les limites d'une approche consistant à représenter ce type d'interaction par des interactions avec des charges ponctuelles à courte distance. Néanmoins, la valeur obtenue avec notre nouvelle méthode est nettement plus proche que celle obtenue avec la méthode classiquement employée dans la littérature qui ne représente que 4 % de la valeur de référence. Aussi, la compensation dans les autres composantes de l'énergie (torsion en particulier) des interactions électrostatiques non-considérées sera moindre avec notre nouvelle méthode, ce qui doit nous permettre de gagner en transférabilité. Ce point est validé par les simulations prédictives de nombreuses molécules multifonctionnelles présentées ci-après.

### 7.1.2 A propos de problèmes de recouvrement d'atomes

Une problématique a été mise en évidence pour la simulation de molécules multipolaires avec une approche United Atoms (Stubbs *et al.*, 2004) : lorsqu'un groupe *OH* est séparé par 3 liaisons d'un autre atome d'oxygène, comme celui d'un autre groupe *OH* (diol) ou celui d'un éther (éther de glycol), une attraction trop forte est constatée entre ces deux groupes, conduisant à un recouvrement entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène (cf. illustration Figure 7-3).

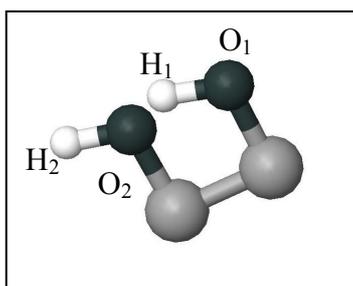


Figure 7-3 Exemple de recouvrement entre l'atome d'hydrogène  $H_1$  d'un groupe *OH* et un autre atome d'oxygène  $O_2$ .

Cela provient du fait que, dans une approche United Atoms, l'atome d'hydrogène n'est pas explicitement représenté par une sphère Lennard-Jones. Il possède toutefois une charge électrostatique positive propre, nécessaire pour représenter la polarité de ce groupe, et cette charge interagit avec celle négative de l'autre atome d'oxygène, sans être contrebalancée par un potentiel de répulsion. Une méthode utilisée dans le potentiel TraPPE-UA pour pallier ce problème consiste à introduire un paramètre répulsif intramoléculaire spécifique de la forme  $a/r^{12}$ , où  $a$  est une constante empirique qui dépend de la nature de la molécule simulée (Stubbs

*et al.*, 2004). Ici encore, l'introduction d'un paramètre empirique nuit à la transférabilité du potentiel.

Dans ce travail, plutôt qu'utiliser un potentiel empirique supplémentaire comme proposé dans le champ de force TraPPE-UA, nous proposons d'inclure pour ce type de molécules un potentiel Lennard-Jones 1-4 entre les deux atomes d'oxygène ( $O_1$  et  $O_2$  sur l'exemple de la Figure 7-3), avec les mêmes paramètres que ceux utilisés dans le Lennard-Jones intermoléculaire. Couplée avec notre nouvelle approche de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire, nous verrons plus loin à travers la simulation de diols, éthers de glycol et autres molécules multifonctionnelles que cette approche permet d'obtenir des prédictions acceptables sans introduire de nouveaux paramètres empiriques.

### 7.1.3 Ajustement de potentiels de torsion

Pour assurer une certaine cohérence avec la nouvelle méthodologie de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire et l'utilisation éventuelle du Lennard-Jones 1-4, certains potentiels de torsion doivent être réajustés. La procédure d'ajustement d'un potentiel de torsion appliquée ici est celle décrite dans le chapitre 1.3.5. L'exemple de l'ajustement d'un potentiel de torsion pour l'angle dièdre  $O_{\text{ether}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{ether}}$  que l'on retrouve en particulier dans les diéthers a été présenté à cette occasion et ne sera pas repris ici. Dans cette section, trois nouveaux potentiels de torsion sont introduits : un pour la torsion  $O_1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  ( $O_1$  désignant ici indifféremment un atome d'oxygène d'une fonction alcool ou d'une fonction éther) que l'on retrouve en particulier dans le 1,2-éthanediol et les éthers de glycol, et deux pour les torsions  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  et  $\text{O}_{\text{alcool}}\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  que l'on retrouve dans certains diols branchés et le glycérol.

#### 7.1.3.1 Torsion $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$

L'énergie de torsion  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  est calculée à partir de calculs *ab initio* d'une molécule isolée de 1,2-éthanediol effectués avec la méthode MP2 et la base 6-311g\*\* en faisant varier l'angle dièdre de 0 à 360° avec un incrément de 10°. Pour chaque configuration, les contributions des énergies de pliage, autres torsions, Lennard-Jones et électrostatique intramoléculaires ont été soustraites de l'énergie totale donnée par le calcul *ab initio*. L'énergie résultante est celle de la torsion de l'angle  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$ , et est représentée sur la Figure 7-4, avec pour comparaison celle utilisée dans le potentiel TraPPE-UA (Stubbs *et al.*, 2004).

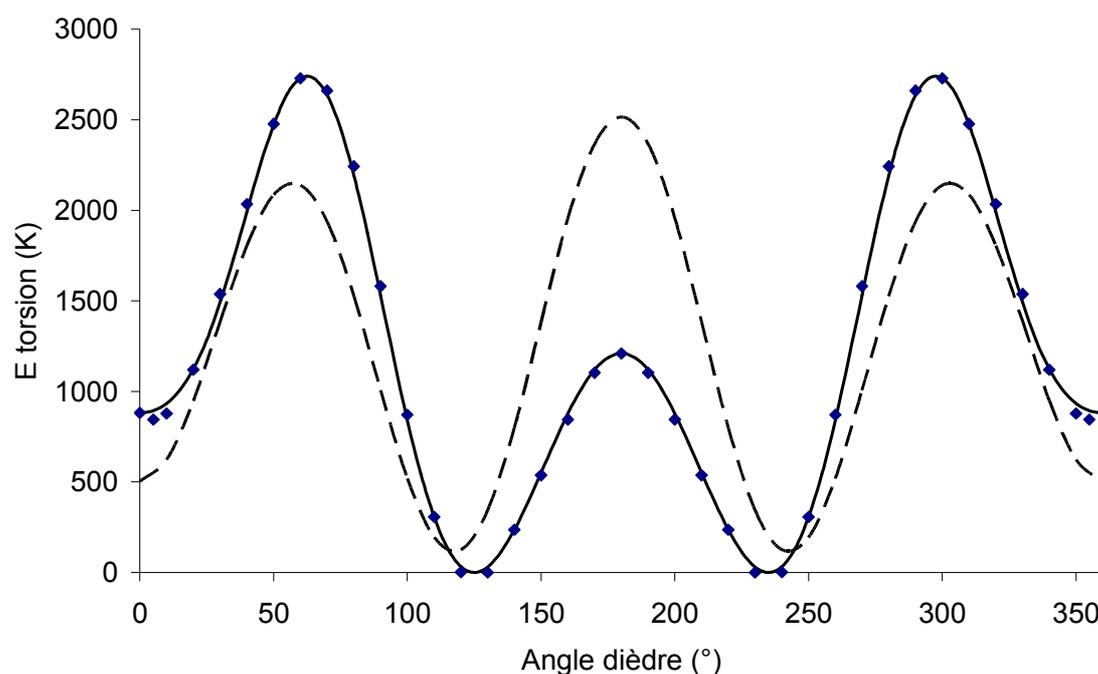


Figure 7-4. Energie de torsion de l'angle  $O-CH_2-CH_2-O_{alcool}$ . Par convention, un angle nul correspond à une conformation *trans*. Les symboles sont les résultats issus du calcul *ab initio*, la courbe pleine l'ajustement par l'équation (1.37), et la courbe pointillée la torsion utilisée dans le champ de force TraPPE (Stubbs et al., 2004).

La différence de barrière énergétique entre ce nouveau potentiel de torsion et celui utilisé dans le modèle TraPPE-UA provient de l'utilisation explicite du Lennard-Jones 1-4 entre les deux atomes d'oxygène. Dans la conformation *cis* (angle égal à  $180^\circ$ ), la distance entre ces deux atomes est minimale ce qui conduit à un potentiel Lennard-Jones positif (répulsif), et donc une barrière énergétique plus basse avec notre potentiel de torsion qu'avec celui de TraPPE-UA. Au contraire, dans la conformation *trans* (angle égal à  $0^\circ$ ), le potentiel Lennard-Jones est négatif (attractif), et donc l'énergie de torsion est plus importante dans notre potentiel de torsion comparé à celui de TraPPE-UA. On peut également noter un léger décalage au niveau de la position des minima, dont une explication possible peut être également liée à la prise en compte explicite des interactions Lennard-Jones 1-4.

Le Tableau 7-2 présente les paramètres de ce potentiel de torsion correspondant à l'équation (1.37).

Tableau 7-2. Paramètres de la torsion  $O-CH_2-CH_2-O_{alcool}$  (en K).

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
1530,22	4064,26	-422,78	-5770,19	-772,20	1110,27	174,93	430,66	534,83

### 7.1.3.2 Torsions $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$ et $\text{O-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$

Pour simuler des polyols branchés comme le 1,2-propanediol (Figure 7-5 a) et le glycérol (Figure 7-5 b), il est nécessaire de déterminer les potentiels des torsions  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  et  $\text{O-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  rencontrées dans ces molécules.

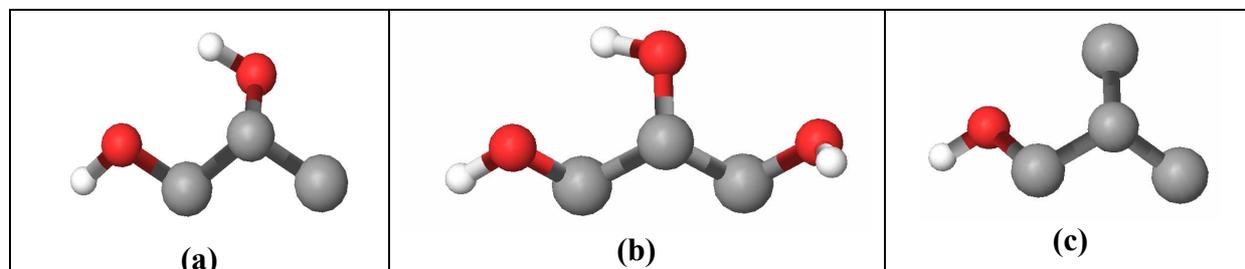


Figure 7-5. Représentation des molécules de 1,2-propanediol (a), glycérol (b) et 2-méthylpropanol (c).

Le potentiel de la torsion  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$  est tout d'abord déterminé à partir de calculs *ab initio* sur une molécule de 2-méthylpropanol (cf. Figure 7-5 c) effectués avec la méthode MP2 et la base 6-311g\*\* en faisant varier l'angle dièdre de 0 à 360° avec un incrément de 10°. Dans cette molécule, le branchement fait intervenir cette torsion à deux reprises, décalées d'un angle de 120°. Pour chaque configuration, les contributions des énergies de pliage, des autres torsions (ici la torsion H-O-CH<sub>2</sub>-CH), et Lennard-Jones intramoléculaires ont été soustraites de l'énergie totale donnée par le calcul *ab initio*. L'énergie résultante correspond à la somme des deux torsions  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O}_{\text{alcool}}$ , qui est ajustée par l'équation (1.37). Les paramètres  $a_i$  résultants sont rapportés dans le Tableau 7-3, et la Figure 7-6 présente le potentiel ainsi déterminé.

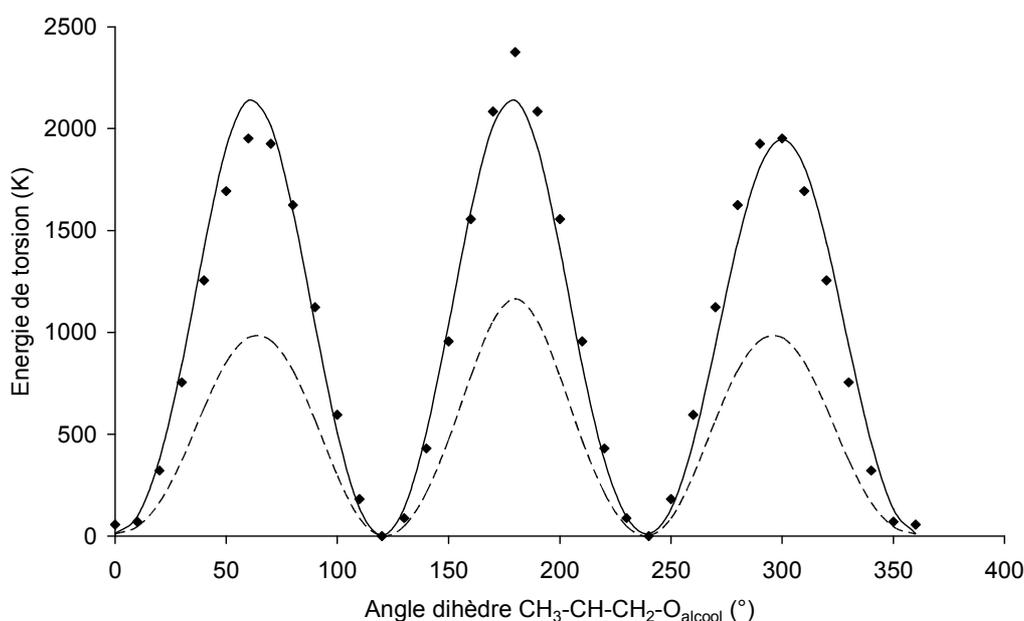


Figure 7-6. Potentiels de torsion. Les symboles sont les résultats issus du calcul *ab initio* pour la somme des deux torsions  $\text{O-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  décalées de 120°, et la ligne épaisse l'ajustement de ces points au moyen de l'équation (1.37). La ligne tirets représente la torsion  $\text{O-CH}_2\text{-CH-CH}_3$  seule.

Considérons à présent la torsion  $O-CH-CH_2-O_{alcohol}$ . Son énergie est calculée à partir de calculs *ab initio* d'une molécule de 1,2-propanediol (cf. Figure 7-5 a) effectués avec la méthode MP2 et la base 6-311g\*\* en faisant varier l'angle dièdre de 0 à 360° avec un incrément de 10°. Pour chaque configuration, les contributions des énergies de pliage, autres torsions, Lennard-Jones et électrostatiques intramoléculaires ont été soustraites de l'énergie totale donnée par le calcul *ab initio*. L'énergie résultante est celle de la somme des torsions de l'angle  $O-CH-CH_2-O_{alcohol}$  et  $CH_3-CH-CH_2-O_{alcohol}$ . Le potentiel de la torsion  $CH_3-CH-CH_2-O_{alcohol}$  ayant été déterminé précédemment, celui de la torsion  $O-CH-CH_2-O_{alcohol}$  peut donc être déduit de ce calcul en considérant un décalage de 120° entre ces deux torsions. Les paramètres sont donnés dans le Tableau 7-3 et la Figure 7-7 présente ce potentiel.

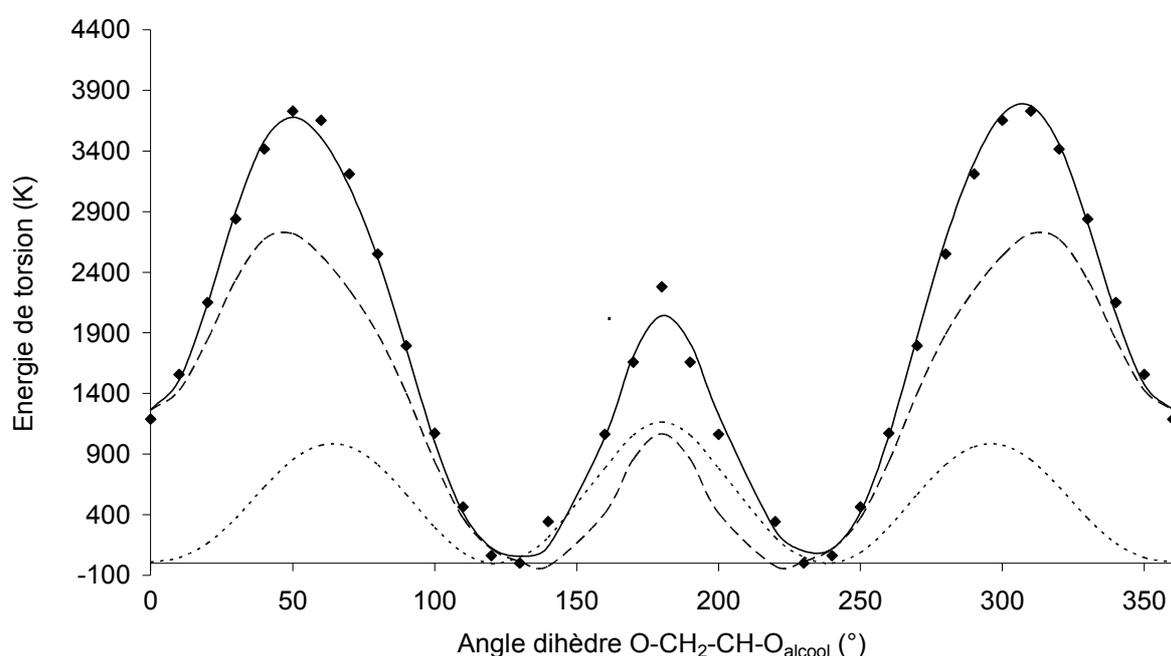


Figure 7-7. Potentiels de torsion. Les symboles sont les résultats issus du calcul *ab initio* pour la somme des torsions  $O-CH_2-CH-O_{alcohol}$  et  $O-CH_2-CH-CH_3$ , et la ligne épaisse l'ajustement de ces points au moyen de l'équation (1.37). La ligne tirets représente la torsion  $O-CH_2-CH-O_{alcohol}$  seule et la ligne pointillée la torsion  $O-CH_2-CH-CH_3$  seule.

Le Tableau 7-3 présente les paramètres de ces potentiels de torsion.

Tableau 7-3. Paramètres des torsions  $CH_3-CH-CH_2-O_{alcohol}$  et  $O-CH_2-CH-O_{alcohol}$ . (en K).

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
<i>CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-O<sub>alcohol</sub></i>								
567,09	1561,56	-461,78	-2531,22	933,81	806,78	-1728,88	-414,10	1276,84
<i>O-CH<sub>2</sub>-CH-O<sub>alcohol</sub></i>								
1639,97	2030,64	-475,85	-223,55	-755,13	-170,97	330,25	-716,27	425,38

## 7.1.4 Paramètres Lennard-Jones et charges électrostatiques

Les paramètres Lennard-Jones et les charges électrostatiques des différentes fonctions oxygénées (alcools, éthers, cétones, aldéhydes) déterminés sur les molécules monofonctionnelles<sup>4</sup> dans les parties précédemment décrites sont transférés sans modification aux molécules multifonctionnelles. Cela permet de garantir la prédictivité de la méthode.

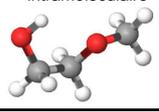
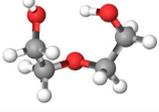
Dans le cas des éthers, on rappelle qu'un jeu de charges spécifique au diméthyl éther a été proposé, différent du jeu de charges des autres éthers linéaires (cf. Tableau 5-1). Aussi, on peut s'interroger sur lequel de ces deux jeux de charges choisir pour la simulation de diéthers comme le 1,2-diméthoxyéthane (qui peut être vu comme l'association de deux diméthyl éthers) ou d'éthers de glycol comme le 2-méthoxyéthanol et le diéthylène glycol (qui peuvent être vus comme l'association de méthanol avec un diméthyl éther) (voir illustration de ces molécules dans le Tableau 7-4).

Afin de répondre à cette question, un calcul *ab initio* d'une molécule de 1,2-diméthoxyéthane, 2-méthoxyéthanol et diéthylène glycol, prise chacune dans leur conformation la plus stable, est effectué dans un milieu de constante diélectrique égale à celle de la phase liquide constituée de chaque molécule (respectivement 7,3, 16,98 et 31,82), afin de déterminer leur moment dipolaire en phase liquide. Ce calcul est réalisé avec la méthode B3LYP et la base 6-311g\*\* dans la mesure où, comme évoqué dans les chapitres précédents, cette combinaison donne des prédictions correctes des moments dipolaires phase gaz expérimentaux. Pour chaque molécule, le moment dipolaire est également calculé en utilisant soit les charges électrostatiques du diméthyl éther, soit les charges électrostatiques des éthers linéaires (Tableau 5-1). Ces moments dipolaires calculés sont alors comparés à ceux obtenus par le calcul *ab initio*. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7-4.

---

<sup>4</sup> à l'exception du 1,3-propanediol qui a été inclut dans l'optimisation du potentiel d'interaction des alcools.

Tableau 7-4. Moments dipolaires en phase liquide du 2-méthoxyéthanol, 1,2-diméthoxyéthane et du diéthylène glycol dans leur conformation la plus stable, déterminés par un calcul *ab initio* (B3LYP/6-311g\*\*, milieu de constante diélectrique égale à celle du liquide de chacune de ces molécules) et calculés en utilisant les charges électrostatiques du diméthyl éther d'une part, et des éthers linéaires d'autre part.

Molécule	Conformation la plus stable	Moment dipolaire (D)	Moment dipolaire (D)	Ecart (%)	Moment dipolaire (D)	Ecart (%)
		<i>ab initio</i>	charges éthers linéaires		charges diméthyl éther	
2-méthoxyéthanol	O-C-C-O = 60° avec liaison hydrogène intramoléculaire 	2.98	2.78	6.7	2.99	0.3
1,2-diméthoxyéthane	O-C-C-O = 60° 	2.25	2.02	10.2	2.43	8.0
diéthylène glycol	liaison hydrogène intramoléculaire O <sub>1</sub> alcohol-H <sub>2</sub> alcohol 	3.97	3.29	17.1	3.5	11.8
Ecart relatif moyen (%)			11.4		6.7	

Clairement, l'utilisation des charges du diméthyl éther ( $q_O = -0,466 e$ ,  $q_C = +0,233 e$ ) plutôt que celles des autres éthers linéaires ( $q_O = -0,370 e$ ,  $q_C = +0,185 e$ ) permet de mieux reproduire le moment dipolaire de ces molécules. Aussi, nous utiliserons systématiquement ce jeu de charges pour les molécules multifonctionnelles étudiées dans ce travail et présentant au moins un groupe éther.

## 7.2 Simulation de molécules multifonctionnelles linéaires

### 7.2.1 Équilibres de phases

Dans cette section, différentes familles de molécules aliphatiques linéaires sont étudiées (voir une représentation de ces molécules dans le Tableau 7-5) :

- des diols linéaires : 1,2-éthanediol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol ;
- un dialdéhyde : 1,5-pentanedial ;
- un diéther : 1,2-diméthoxyéthane ;
- des éthers de glycol : 2-méthoxyéthanol, diéthylène glycol.

Tableau 7-5. Représentation des molécules multifonctionnelles linéaires étudiées.

Molécule	Représentation
1,2-éthanediol	
1,3-propanediol	
1,5-pentanediol	
1,5-pentanedial	
1,2-diméthoxyéthane	
2-méthoxyéthanol	
diéthylène glycol	

Les conditions de simulation dans l'ensemble de Gibbs-NVT sont identiques à celles décrites dans la section relative aux alcools (voir section 3.3.1) à l'exception de la longueur de simulation pour les molécules impliquant un groupe hydroxyle. Pour ces molécules, la convergence est atteinte moins rapidement, ce qui implique de réaliser généralement une étape d'équilibrage de 50 millions d'itérations, suivie d'une étape de production de 50 millions d'itérations.

Les Figure 7-8, Figure 7-9 et Figure 7-10 représentent les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation des différentes molécules étudiées. Le détail des valeurs numériques est fourni en annexe 12.

On notera qu'à haute température (généralement au-delà de 650 K), les données expérimentales issues de la base de données DIPPR sont en réalité une extrapolation de données expérimentales à plus basse température. En effet, à haute température, un phénomène de décomposition thermique des molécules oxygénées peut se produire.

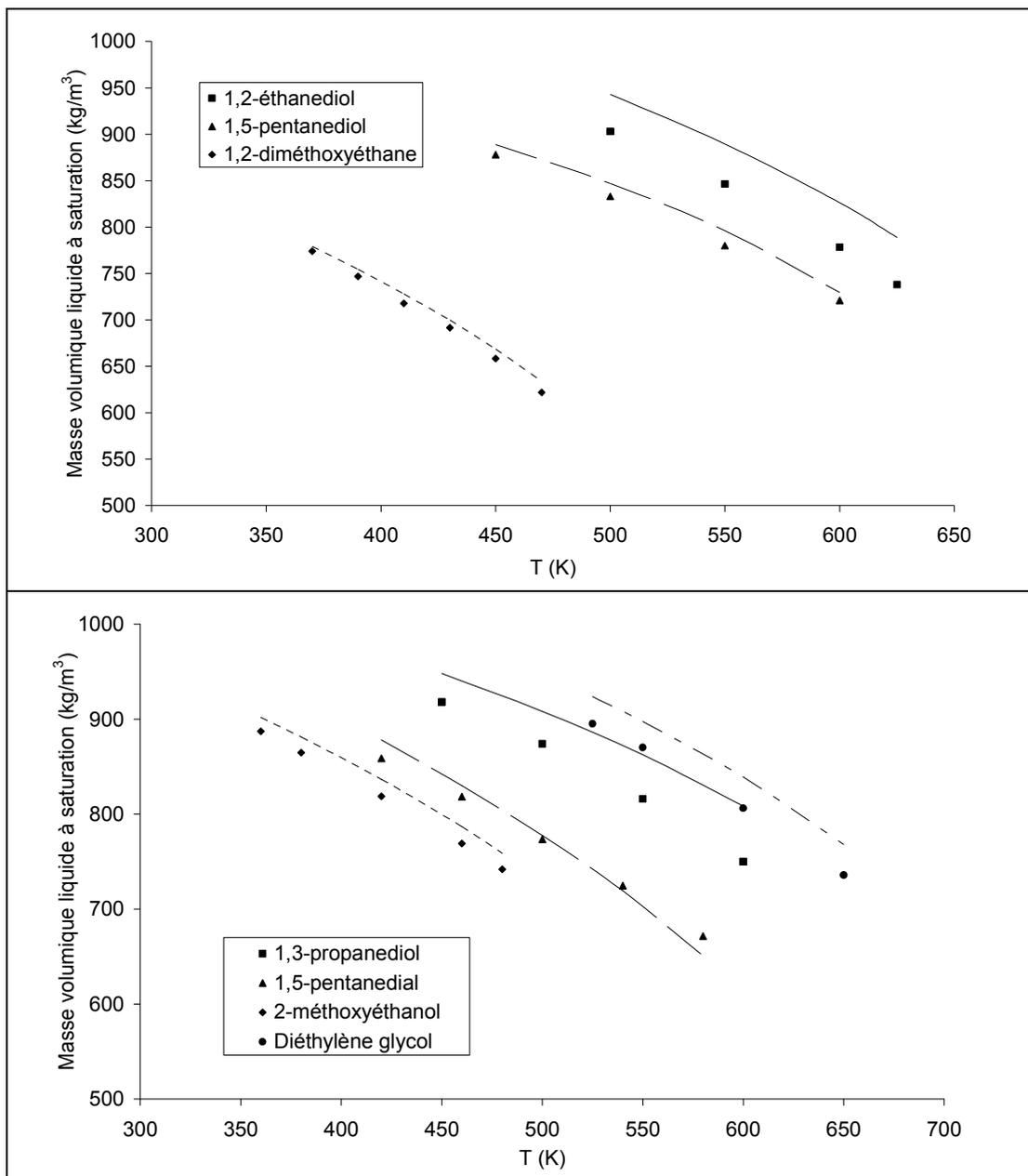


Figure 7-8. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles linéaires étudiées.

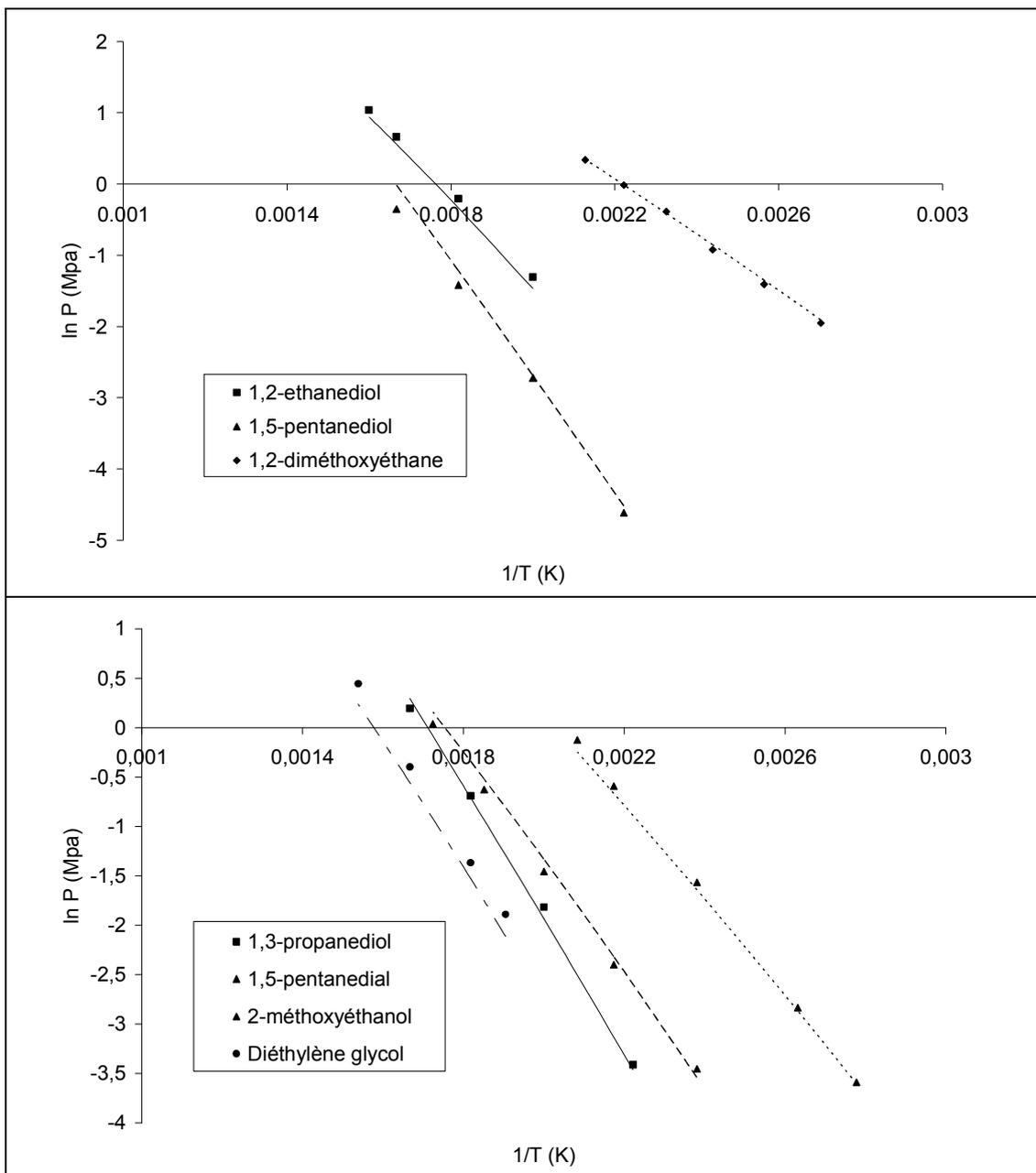


Figure 7-9. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles linéaires étudiées.

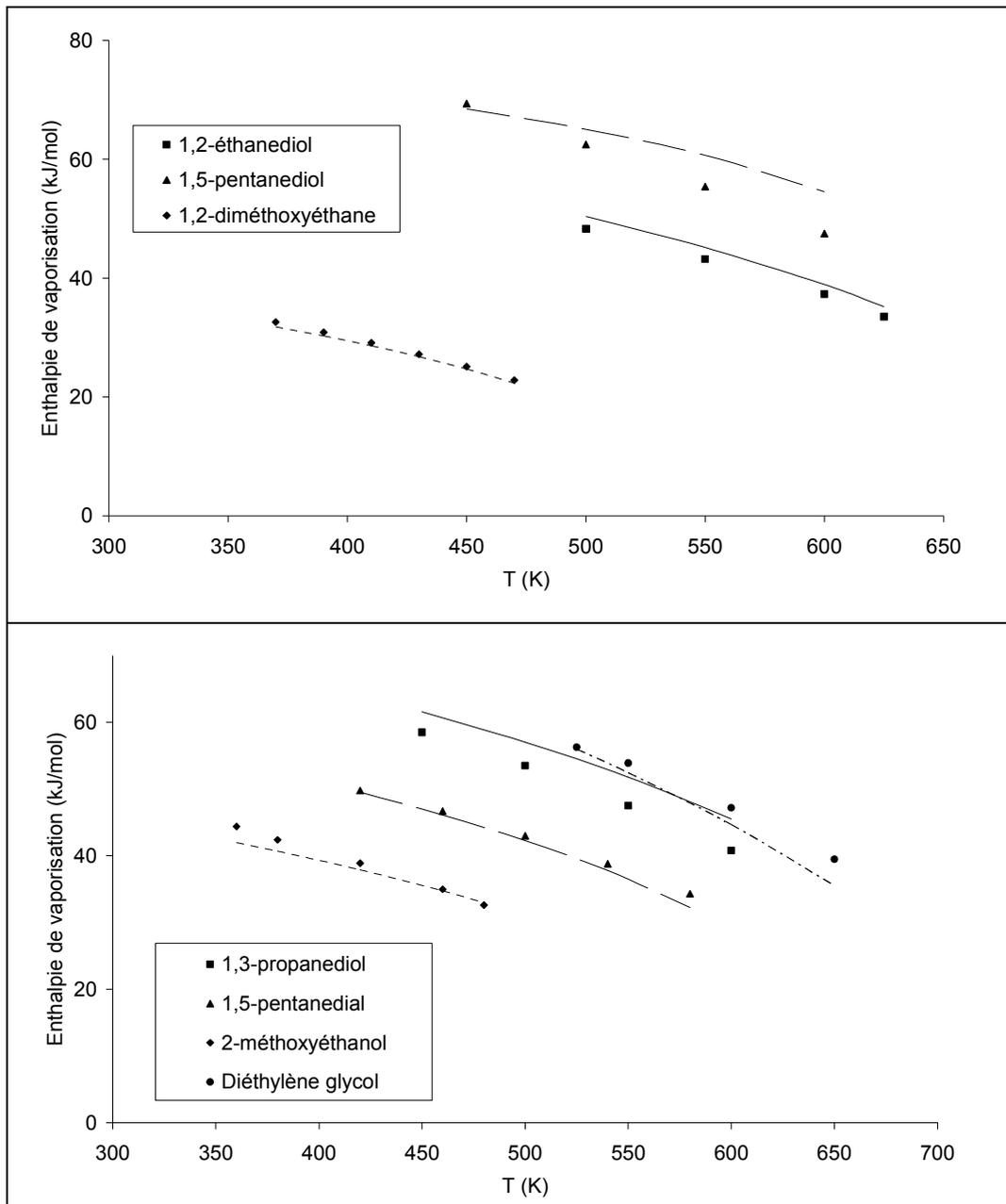


Figure 7-10. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles linéaires étudiées.

Sur la Figure 7-11 sont reportés les écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,6 à 0,9. Sur la Figure 7-12 sont reportés les écarts entre les températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition.

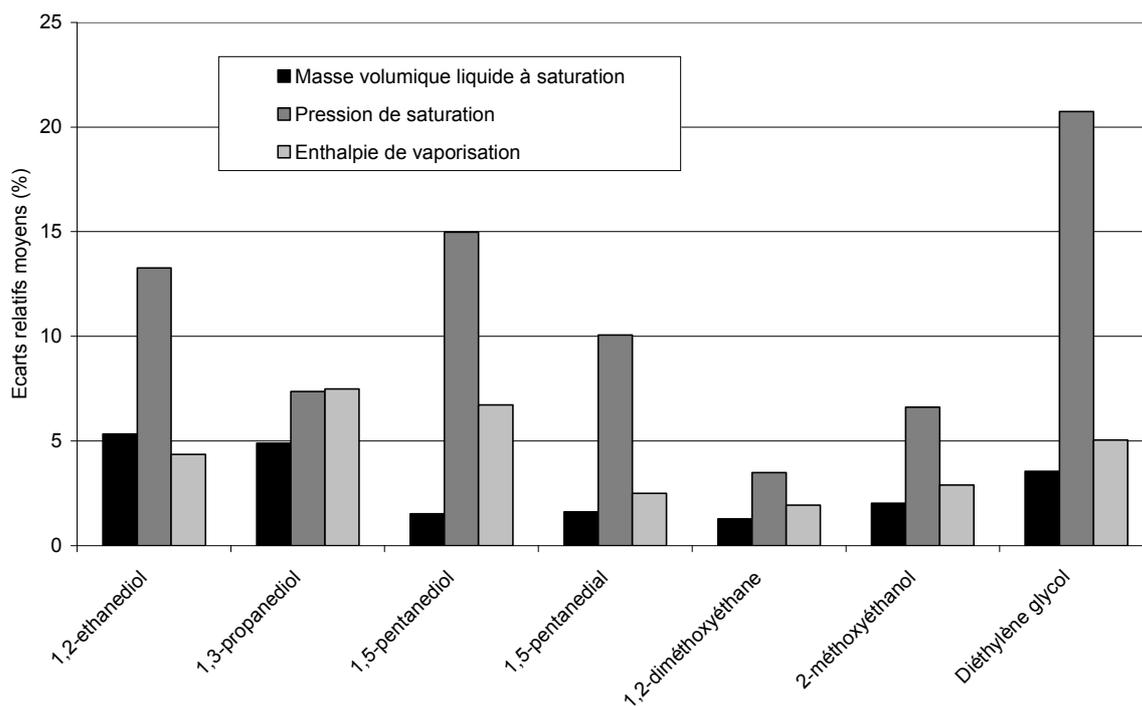


Figure 7-11. Ecart relatifs moyens entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le potentiel AUA4 et les données expérimentales (DIPPR) pour les molécules multifonctionnelles linéaires.

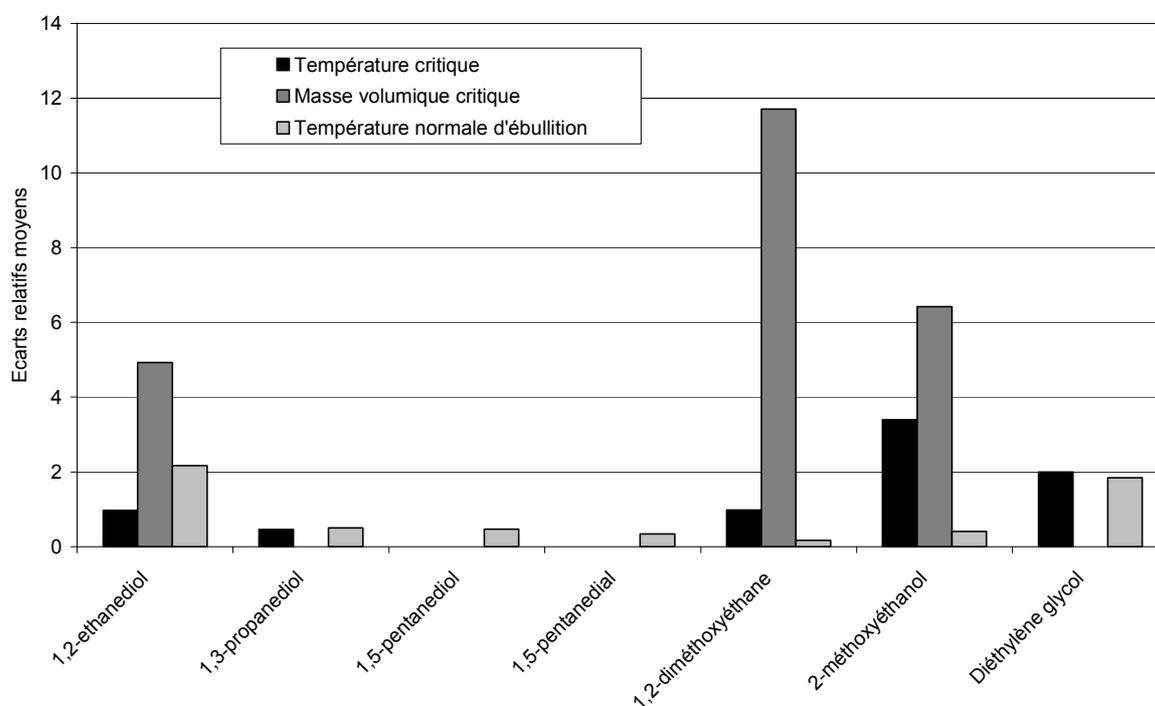


Figure 7-12. Ecart relatifs moyens entre températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition calculées avec le potentiel AUA4 et les données expérimentales (DIPPR) pour les molécules multifonctionnelles linéaires. L'absence d'histogramme pour une propriété donnée révèle l'absence de données expérimentales pour cette propriété.

Ces figures montrent que les résultats des simulations sont globalement en bon accord avec les données expérimentales. Les masses volumiques liquides à saturation sont généralement bien prédites, avec des écarts moyens inférieurs à 2 %, ce qui est du même ordre de grandeur que les molécules monofonctionnelles. Toutefois, pour les diols courts et le diéthylène glycol, des écarts un peu plus importants sont relevés : entre 3,5 et 5,5 % en moyenne. Ces écarts sont les plus importants au voisinage du point critique. Il faut néanmoins noter que pour le 1,2-éthanediol, des écarts du même ordre de grandeur sont obtenus avec le potentiel TraPPE-UA (autour de 4 %) qui fait pourtant intervenir un potentiel répulsif additionnel ajusté sur cette molécule. Aussi, compte-tenu du caractère purement prédictif de notre approche, ces résultats peuvent être considérés comme acceptables. Si l'on souhaite obtenir une meilleure précision, un calage spécifique sur la molécule considérée doit être envisagé (ajustement d'un jeu de charges électrostatiques spécifique par exemple). Concernant les pressions de saturation, les prédictions sont également très acceptables. Si l'on excepte le diéthylène glycol, les écarts moyens s'échelonnent entre 4 et 15 %, ce qui est certes légèrement supérieur à ce que l'on obtient pour les molécules monofonctionnelles (écarts autour de 8 %), mais demeure tout à fait acceptable pour une approche prédictive. L'écart moyen pour le diéthylène glycol est légèrement plus élevé : 20 % en moyenne sur tout le domaine de températures réduites d'étude (0,7 – 0,87). Enfin, les enthalpies de vaporisation de ces molécules multifonctionnelles linéaires sont correctement prédites, avec des écarts moyens allant de 2 à 7,5 %. Les écarts les plus élevés sont obtenus pour les diols courts, vraisemblablement à cause d'une prédiction moins bonne sur les masses volumiques. On notera en outre une prédiction très correcte des températures critiques et températures normales d'ébullition, avec des écarts moyens respectifs de l'ordre de 2,5 % et 1 % respectivement, ce qui est du même ordre de grandeur que les écarts obtenus pour les molécules monofonctionnelles pour ces mêmes propriétés. Le nombre de données expérimentales de masses volumiques critiques est assez limité pour ces molécules. Lorsqu'elles sont disponibles, elles révèlent une légère détérioration de la prédiction par rapport aux molécules monofonctionnelles (écarts entre 5 et 12 %). On rappelle que ces coordonnées critiques sont calculées par la relation (2.60) en utilisant systématiquement l'exposant universel de 0,325. Une piste d'amélioration consisterait à ajuster cet exposant pour mieux reproduire les masses volumiques critiques. L'approche en perdrait toutefois en prédictivité.

En conclusion, l'étude de ces molécules multifonctionnelles linéaires démontre toute la transférabilité des potentiels d'interaction initialement développés pour des molécules monofonctionnelles. Couplés avec la nouvelle méthodologie de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire proposée, ces potentiels permettent généralement de prédire avec une précision acceptable les propriétés à saturation et les propriétés critiques de ces molécules, sans introduire de paramètre empirique supplémentaire.

## 7.2.2 Structure de la phase liquide

### 7.2.2.1 Diols

Les histogrammes des distances oxygène-oxygène intramoléculaires pour les trois diols étudiés (1,2-éthanediol, 1,3-propanediol et 1,5-pentanediol) dans une phase liquide à 298 K et 1 bar sont représentés sur la Figure 7-13. Ces histogrammes  $h(r)$  traduisent la probabilité que

deux atomes d'oxygène  $O_1$  et  $O_2$  d'une même molécule se trouvent à une distance  $r$  l'un de l'autre.

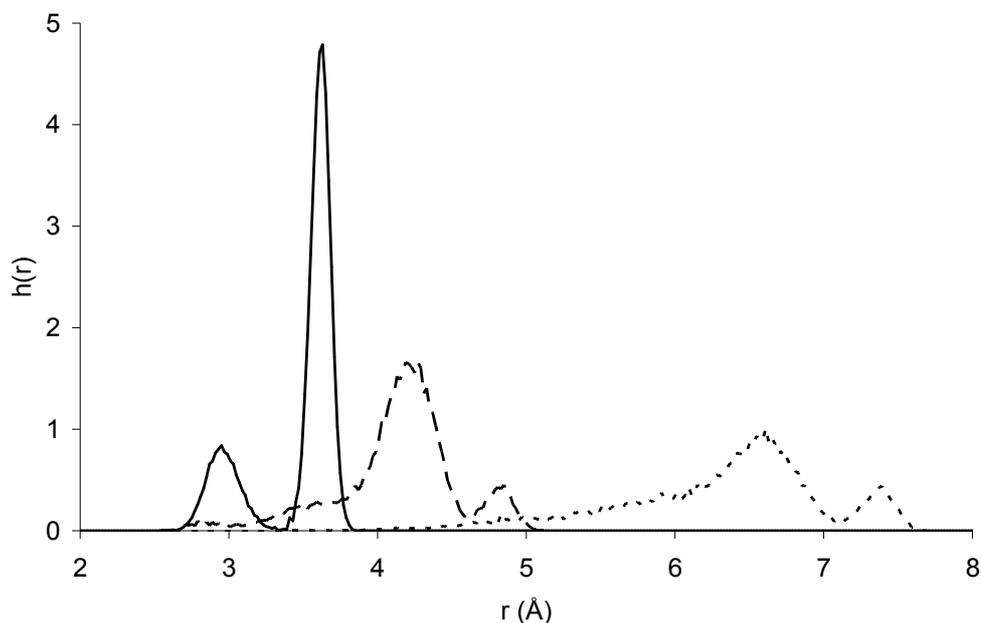


Figure 7-13. Histogrammes des distances oxygène-oxygène intramoléculaires dans le 1,2-éthanediol (ligne pleine), 1,3-propanediol (ligne tiret) et 1,5-pentanediol (ligne pointillée) à 298 K et 1 bar.

Pour le 1,2-éthanediol, cette distribution montre deux pics distincts : le premier (2,9 Å) correspond à une conformation *gauche* de l'angle dièdre O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, pouvant révéler l'existence de liaison hydrogène intramoléculaire. L'intégration de ce pic montre qu'environ 25 % des molécules adoptent cette conformation. Le second pic (3,6 Å) correspond à une conformation *trans* de cet angle dièdre (voir illustration Figure 7-14) (75 % des molécules adoptent cette conformation). La prédominance de cette conformation montre que les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont nettement plus nombreuses que les liaisons hydrogènes intramoléculaires. Pour le 1,3-propanediol et 1,5-pentanediol, le dernier pic des distributions (4,8 Å et 7,4 Å respectivement) correspond à une géométrie dans laquelle tous les angles dièdres dans la molécule sont dans une conformation *trans*. L'intégration de ces pics montrent qu'environ 10 % des molécules dans la phase liquide adoptent cette géométrie.

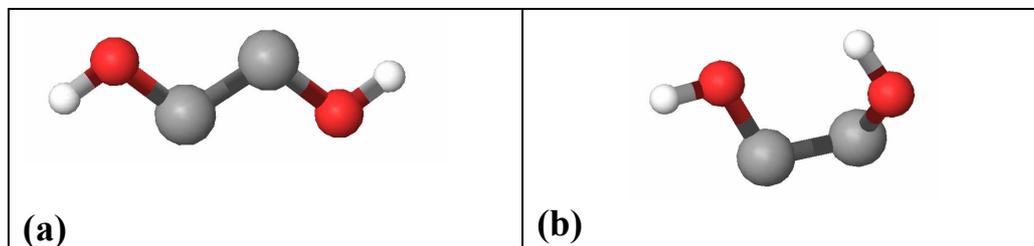


Figure 7-14. Illustration d'une conformation *trans* (a) et *gauche* (b) de l'angle dièdre O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O dans le 1,2-éthanediol.

Le nombre moyen de liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires par molécule est reporté dans le Tableau 7-6. Les critères géométriques définissant l'existence d'une liaison hydrogène sont identiques à ceux présentés pour les alcools (voir section 3.5.1).

Tableau 7-6. Nombre moyen de liaisons hydrogènes par molécule à 298 K et 1 bar.

	intermoléculaire	intramoléculaire
1,2-ethanediol	3,82	0,040
1,3-propanediol	3,81	0,027
1,5-pentanediol	3,84	0,000

Chaque diol possède un nombre moyen de liaisons hydrogènes intermoléculaires proche de 3,8, soit 1,9 liaisons hydrogènes par groupement hydroxyle. Ce résultat est donc cohérent avec celui obtenu pour les mono-alcools (cf. Tableau 3-4).

Le nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires par molécule décroît avec la longueur de la chaîne carbonée. Pour le 1,5-pentanediol, plus aucune liaison hydrogène intramoléculaire n'est observée, ce qui explique l'absence de pic autour de 2,9 Å dans la distribution correspondante présentée sur la Figure 7-13.

Une étude de l'effet de la température sur le nombre moyen de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires par molécule a également été réalisée pour le 1,2-éthanediol. Les résultats sont présentés sur la Figure 7-15.

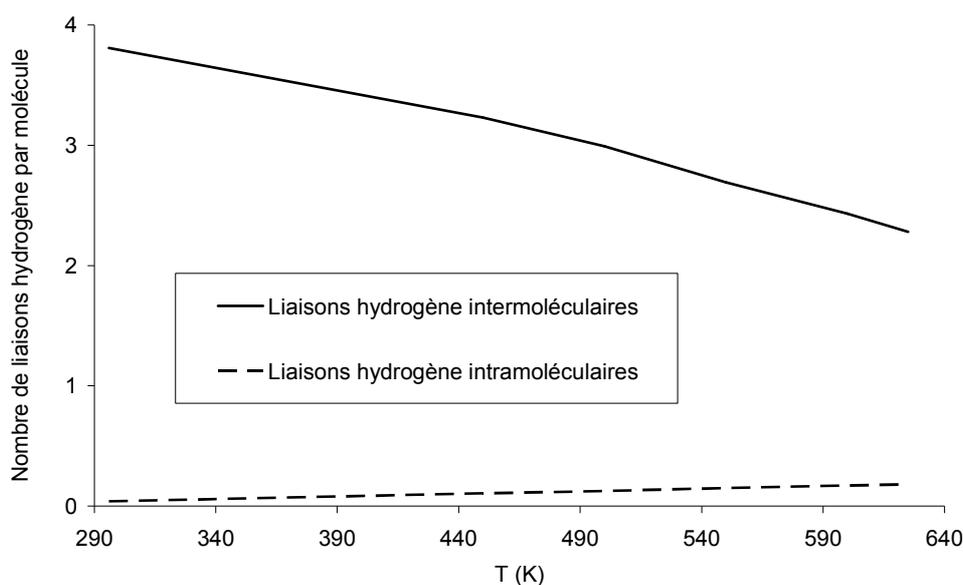


Figure 7-15. Effet de la température sur le nombre de liaisons hydrogènes par molécule de 1,2-éthanediol.

Une augmentation de la température engendre une diminution du nombre de liaisons hydrogènes intermoléculaires et une légère augmentation du nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Ce phénomène est lié à l'agitation thermique qui tend à briser les réseaux de liaisons hydrogènes intermoléculaires (Chen *et al.*, 2001).

### 7.2.2.2 Ethers de glycol

La structure de la phase liquide du 2-méthoxyéthanol est étudiée à 298 K, 1 bar. Dans ce liquide, trois types d'association sont possibles : deux associations (intramoléculaire et intermoléculaire) entre les atomes d'oxygène du groupe éther ( $O_{\text{éther}}$ ) et les atomes d'hydrogène du groupe hydroxyle ( $H_{\text{hydroxyl}}$ ), et une association intermoléculaire entre les atomes d'oxygène du groupe hydroxyle ( $O_{\text{hydroxyl}}$ ) et les atomes d'hydrogène du groupe hydroxyle (voir illustration Figure 7-16).

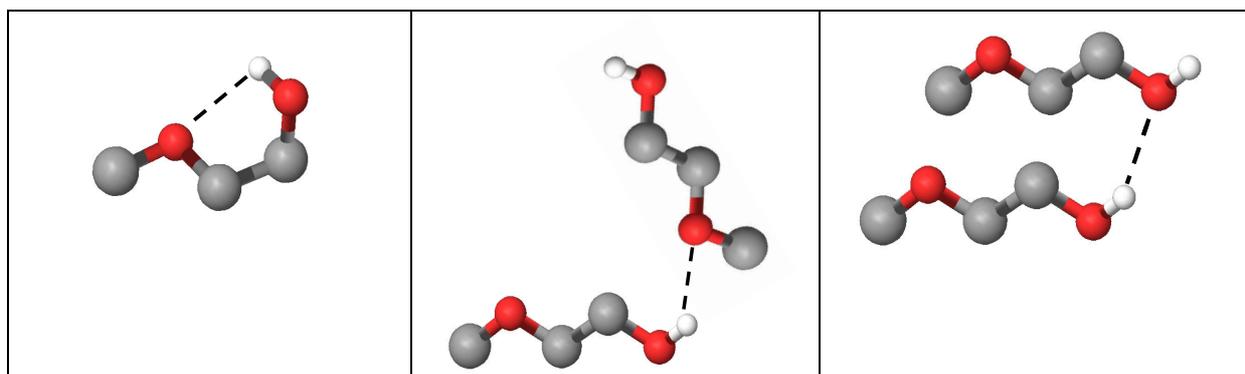


Figure 7-16. Associations intra et intermoléculaires possibles entre molécules de 2-méthoxyéthanol.

Au niveau intermoléculaire, les fonctions de distribution radiale  $O_{\text{hydroxyl}}-O_{\text{hydroxyl}}$  et  $O_{\text{éther}}-O_{\text{hydroxyl}}$  sont représentées sur la Figure 7-17.

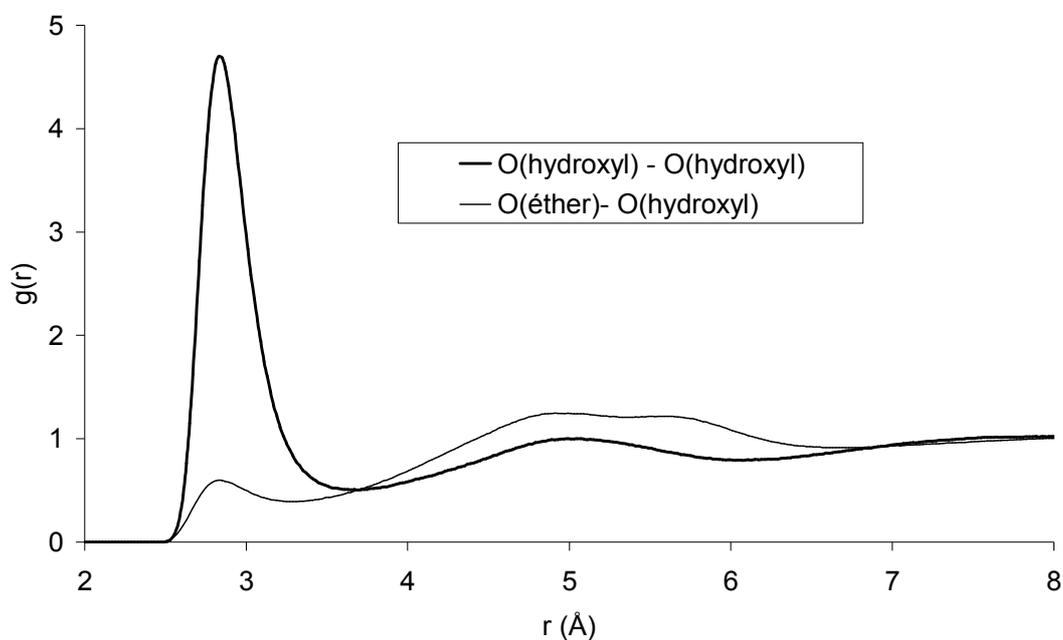


Figure 7-17. Fonctions de distribution radiale intermoléculaires  $O_{\text{hydroxyl}}-O_{\text{hydroxyl}}$  et  $O_{\text{éther}}-O_{\text{hydroxyl}}$  dans le 2-méthoxyéthanol liquide à 298 K, 1 bar.

Ces distributions montrent un pic situé à 2,8 Å qui révèle l'existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Le pic est néanmoins beaucoup plus marqué pour les paires  $O_{\text{hydroxyl}}-O_{\text{hydroxyl}}$ , ce qui montre que les liaisons hydrogènes entre groupes hydroxyles sont largement prépondérantes. Ce comportement est lié à la différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène dans la fonction éther et l'atome d'oxygène dans la fonction hydroxyle. Dans notre modèle, cette différence se traduit par une charge ponctuelle négative portée par l'atome d'oxygène hydroxyl plus grande en valeur absolue (-0,7 e contre -0,466 e), ce qui explique une plus forte attraction vers les charges positives (atomes d'hydrogène). Au total, le 2-méthoxyéthanol liquide présente un nombre moyen de 1,8 liaisons hydrogènes intermoléculaires par molécule à cette température. Ce nombre est légèrement plus faible que celui obtenu pour les alcools purs (autour de 1,9), probablement dû à une compétition avec des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Au niveau intramoléculaire, l'histogramme  $O_{\text{éther}}-H_{\text{hydroxyl}}$  est représenté sur la Figure 7-18.

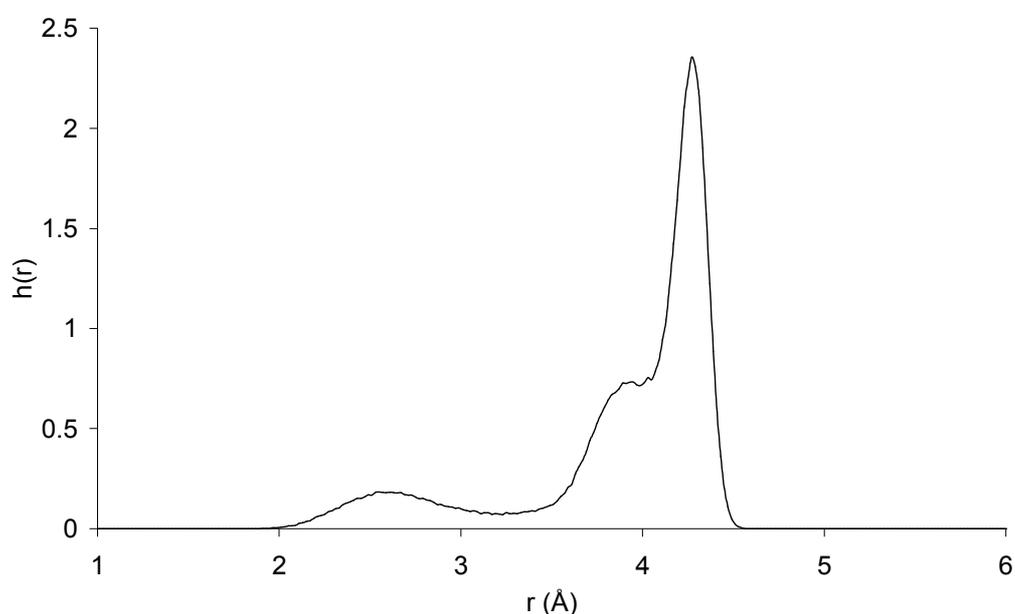
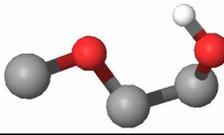
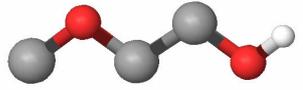


Figure 7-18. Histogramme intramoléculaire  $O_{\text{éther}}-H_{\text{hydroxyl}}$  dans le 2-méthoxyéthanol à 298 K, 1 bar.

Trois pics sont mis en évidence, qui correspondent à trois conformations distinctes représentées dans le Tableau 7-7. Le premier pic (2,6 Å) correspond à une conformation *gauche* des deux angles dièdres  $O_{\text{éther}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-O_{\text{hydroxyl}}$  et  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-O_{\text{hydroxyl}}-H_{\text{hydroxyl}}$  révélant l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Le second pic (3,9 Å) correspond à une conformation *gauche* de l'angle dièdre  $O_{\text{éther}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-O_{\text{hydroxyl}}$  et une conformation *trans* de l'angle dièdre  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-O_{\text{hydroxyl}}-H_{\text{hydroxyl}}$ . Le troisième pic correspond à une conformation *trans* de ces deux angles. L'intégration du premier pic montre que seulement 13 % des molécules présentent une liaison hydrogène intramoléculaire dans la phase liquide. Cette conformation est toutefois la plus stable si l'on considère la molécule isolée (cf. Tableau 7-4). Cela montre ainsi l'importance du milieu environnant, générateur de liaisons hydrogènes intermoléculaires, sur la conformation des molécules.

Tableau 7-7. Conformations prédominantes dans une phase liquide de 2-méthoxyéthanol à 298K, 1bar.

Position du pic dans l'histogramme intramoléculaire $O_{\text{ether}}-H_{\text{hydroxyl}}$	Conformation correspondante		Occurrence
2.6 Å	$O_{\text{ether}}-CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}$ <i>gauche</i> $CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}-H_{\text{hydroxyl}}$ <i>gauche</i>		13 %
3.9 Å	$O_{\text{ether}}-CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}$ <i>gauche</i> $CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}-H_{\text{hydroxyl}}$ <i>trans</i>		28 %
4.3 Å	$O_{\text{ether}}-CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}$ <i>trans</i> $CH_2-CH_2-O_{\text{hydroxyl}}-H_{\text{hydroxyl}}$ <i>trans</i>		59 %

## 7.3 Simulation de molécules multifonctionnelles aromatiques

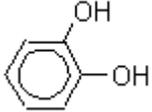
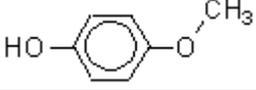
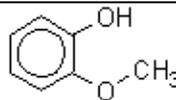
Dans les chapitres précédents, il a été montré que des molécules aromatiques monofonctionnelles comme le phénol ou l'anisole peuvent être simulées sans aucun réajustement du potentiel d'interaction, même si des écarts légèrement plus importants sont obtenus par rapport aux molécules linéaires. Il est donc intéressant d'évaluer à présent la transférabilité de ce potentiel aux molécules aromatiques multifonctionnelles. Ceci est d'autant plus vrai qu'il s'agit, à notre connaissance, de la première fois que ce type de molécule est simulée avec un potentiel United Atoms transférable.

Quatre molécules de ce type sont étudiées dans cette section :

- deux diols aromatiques isomères : l'ortho-benzènediol (catéchol) et le para-benzènediol (quinol) ;
- deux méthoxyphénols isomères : le para-méthoxyphénol et l'ortho-méthoxyphénol (guaiacol).

Ces molécules sont représentées dans le Tableau 7-8.

Tableau 7-8. Représentation des molécules multifonctionnelles aromatiques étudiées.

Molécule	Représentation
Catéchol	
Quinol	
p-méthoxyphénol	
Guaiacol	

Les conditions de simulation sont identiques à celles décrites dans la section précédente, avec une étape d'équilibrage et de production de 50 millions de pas Monte Carlo chacune.

Les Figure 7-19, Figure 7-20 et Figure 7-21 représentent les masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation de ces molécules. Les valeurs numériques sont fournies en annexe 12. A noter qu'aucune donnée expérimentale de masse volumique liquide à saturation n'a été trouvée dans la littérature pour le quinol.

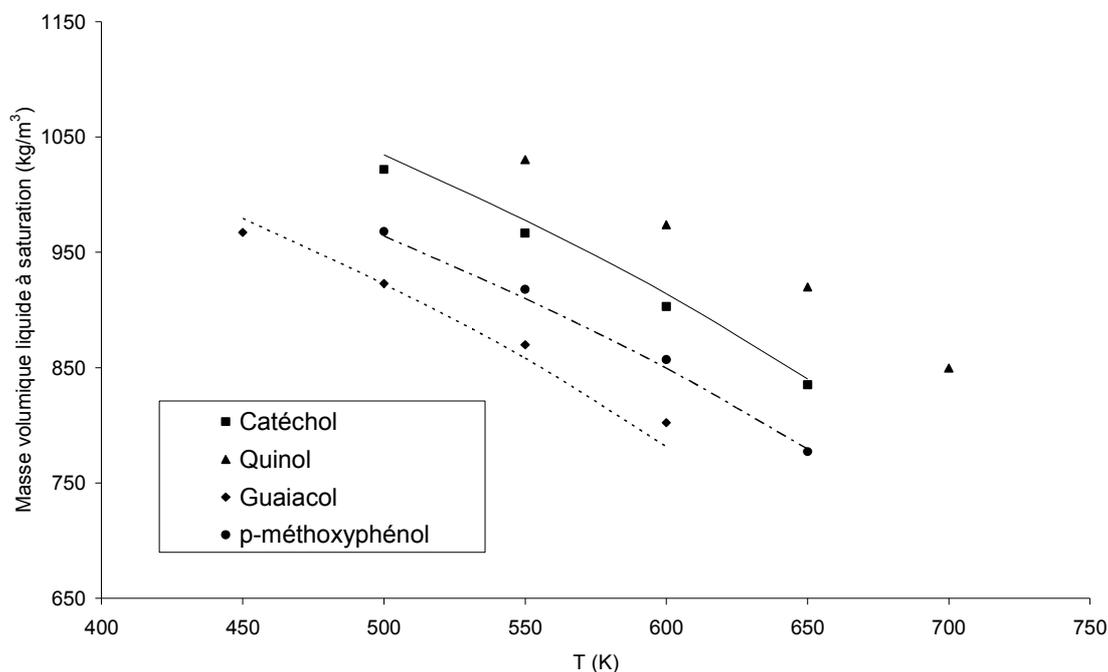


Figure 7-19. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles aromatiques étudiées.

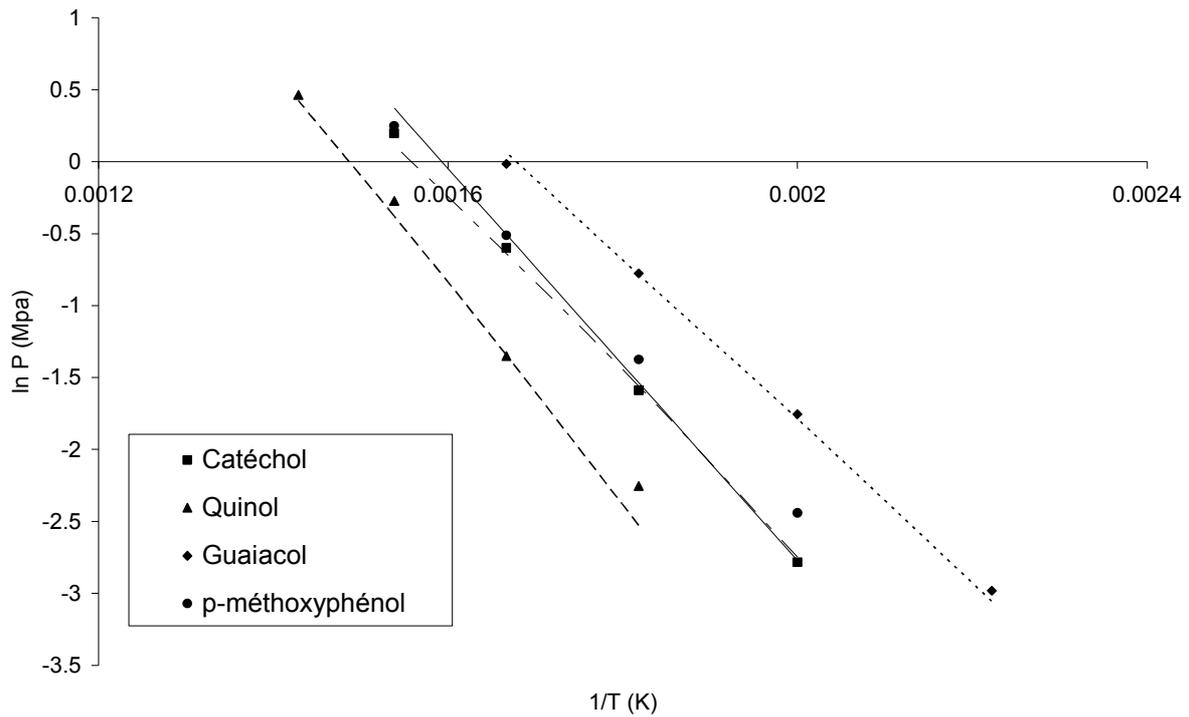


Figure 7-20. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles aromatiques étudiées.

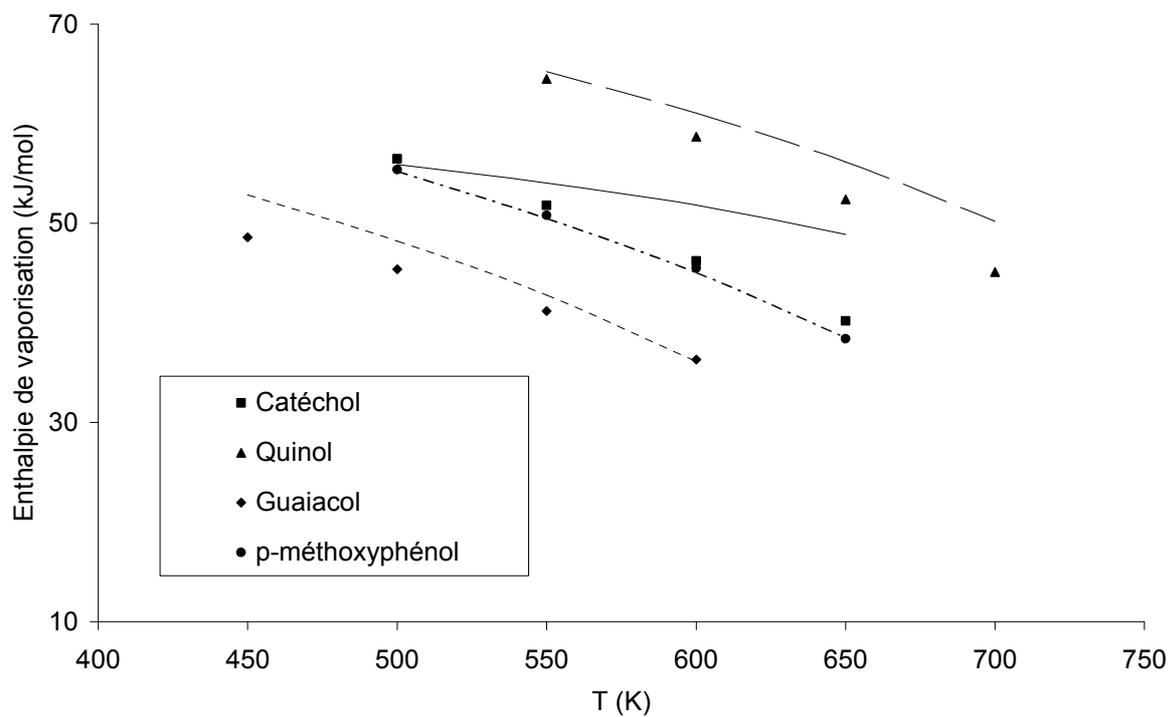


Figure 7-21. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles aromatiques étudiées.

La Figure 7-22 présente une synthèse des écarts relatifs moyens entre les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées et expérimentales (DIPPR). Pour chaque corps pur, il s'agit d'une moyenne sur des simulations pour des températures réduites allant de 0,65 à 0,85.

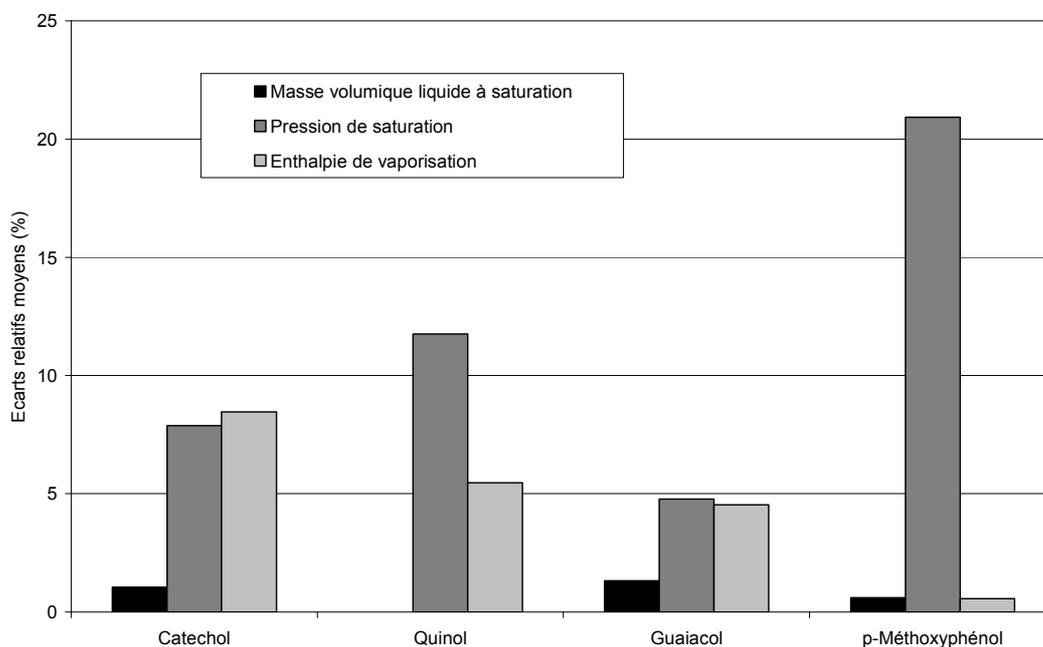


Figure 7-22. Ecart relatifs moyens entre masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation calculées avec le potentiel AUA4 et les données expérimentales (DIPPR) pour les molécules multifonctionnelles aromatiques.

Ces figures montrent tout d'abord que les masses volumiques liquides sont prédites avec une très bonne précision, l'écart moyen sur l'ensemble des molécules étant de 1 %. Pour le catéchol, quinol et guaiacol, les écarts moyens sur les pressions de saturation vont de 5 à 12 %, ce qui est proche des écarts obtenus pour les molécules monofonctionnelles étudiées dans ce travail. La pression de saturation du p-méthoxyphénol est en revanche légèrement moins bien prédite (20 % d'écart en moyenne). Enfin, les enthalpies de vaporisation sont prédites avec une bonne précision, à l'exception du catéchol : pour cette molécule, les écarts s'échelonnent de 1 % à basse température réduite à 17 % à haute température réduite. La Figure 7-21 montre que les données de référence issues de la banque DIPPR ont un comportement atypique de cette propriété avec la température comparé aux autres molécules. Ces données ont été obtenues *via* l'équation de Clapeyron à partir de pressions de saturation expérimentales à basse température réduite, ce qui peut expliquer les écarts observés. Les prédictions par simulation moléculaire donnent un comportement avec la température similaire à celui des autres molécules.

Aucune donnée expérimentale sur les températures et masses volumiques critiques de ces molécules n'a été trouvée dans la littérature. Les valeurs calculées sont reportées en annexe 12. En revanche, des températures normales d'ébullition expérimentales sont reportées pour chacune d'elles dans la littérature. Les écarts relatifs entre les valeurs calculées et ces données sont en moyenne de 1 %, ce qui est tout à fait acceptable.

Un point important à signaler est que les simulations permettent de distinguer correctement les isomères sur ces molécules complexes. Ainsi, la transférabilité des potentiels développés à ces molécules aromatiques complexes est mise en évidence par cette étude. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'il s'agit à notre connaissance de la première fois que de telles molécules sont simulées avec ce type de potentiel United Atoms. La vérification de la transférabilité à d'autres molécules aromatiques plus complexes encore se heurte néanmoins au manque de données expérimentales.

## 7.4 Simulation de molécules multifonctionnelles ramifiées : limites de l'approche

La simulation de deux polyols branchés est abordée dans cette section : le 1,2-propanediol et le glycérol (voir une représentation de ces molécules sur la Figure 7-5). Tout comme pour les autres molécules multifonctionnelles précédemment étudiées, ces deux molécules sont tout d'abord simulées de manière complètement prédictive en transférant directement les paramètres Lennard-Jones et charges électrostatiques des alcools monofonctionnels, et en appliquant la nouvelle méthodologie de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire. Les paramètres de simulation dans l'ensemble de Gibbs-NVT sont identiques à ceux employés pour les molécules multifonctionnelles linéaires.

A l'inverse des molécules multifonctionnelles linéaires et aromatiques, les résultats obtenus à l'issue des simulations ne sont pas en bon accord avec les données expérimentales, comme illustré dans le Tableau 7-9.

Tableau 7-9. Ecarts relatifs moyens pour les polyols branchés sur la gamme de températures réduites [0,7-0,9] en transférant directement charges électrostatiques et paramètres Lennard-Jones.

Molécules	Masse vol. liq. sat.	Ecarts relatifs moyens (%)	
		Pression saturation	Enthalpie vaporisation
1,2-propanediol	4,3	47	13
Glycérol	13	90	21

Ces simulations montrent ici les limites d'une approche « tout transférable ». Dans le glycérol en particulier, une explication possible peut provenir du nombre important de conformations stables en phase condensée, comme montré par des calculs *ab initio* (Chelli *et al.*, 2000a ; Chelli *et al.*, 2000b). Il est possible que le jeu de charges électrostatiques utilisé ne soit pas en mesure de reproduire l'ensemble de ces conformations.

Nous proposons donc de transférer uniquement les paramètres du potentiel Lennard-Jones, et d'optimiser un jeu de charges électrostatiques spécifique à chacune de ces molécules multifonctionnelles ramifiées. L'approche perd un peu de son caractère transférable, mais elle doit permettre de reproduire plus fidèlement les propriétés de ces molécules. En pratique, le jeu de charges initial de la fonction alcool est multiplié par un facteur empirique  $\alpha$  qui est ajusté de sorte à reproduire la masse volumique et pression de saturation du 1,2-propanediol et du glycérol à la température réduite de 0,8. Ce facteur  $\alpha$  optimisé vaut 1,04 et 1,065 pour le

1,2-propanediol et le glycérol, respectivement. Les charges résultantes sont rapportées dans le Tableau 7-10.

Tableau 7-10. Charges électrostatiques optimisées pour le 1,2-propanediol et le glycérol.

Atome	q (e)	
	1,2-propanediol	glycérol
C	+0,276	+0,283
O	-0,728	-0,746
H	+0,452	+0,463

Les Figure 7-23, Figure 7-24 et Figure 7-25 présentent les masses volumiques liquides, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation obtenues avec ces nouvelles charges électrostatiques.

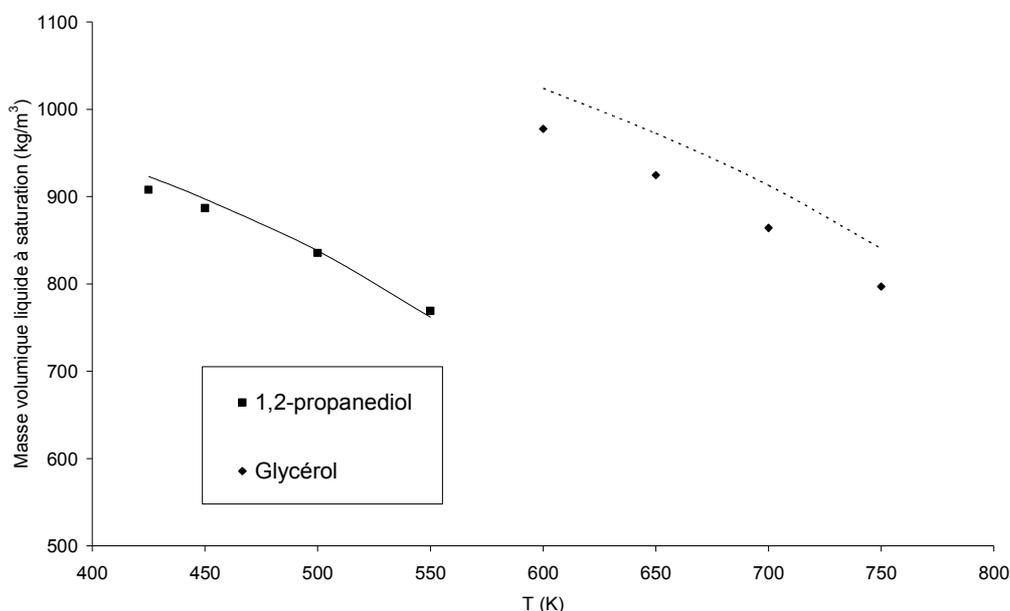


Figure 7-23. Masses volumiques liquides à saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles branchées étudiées.

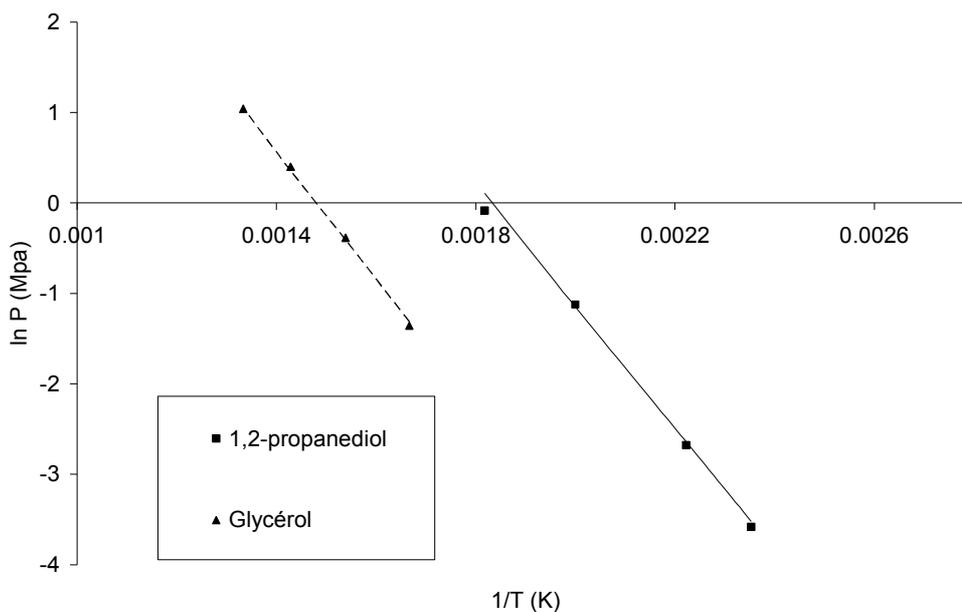


Figure 7-24. Pressions de saturation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles branchées étudiées.

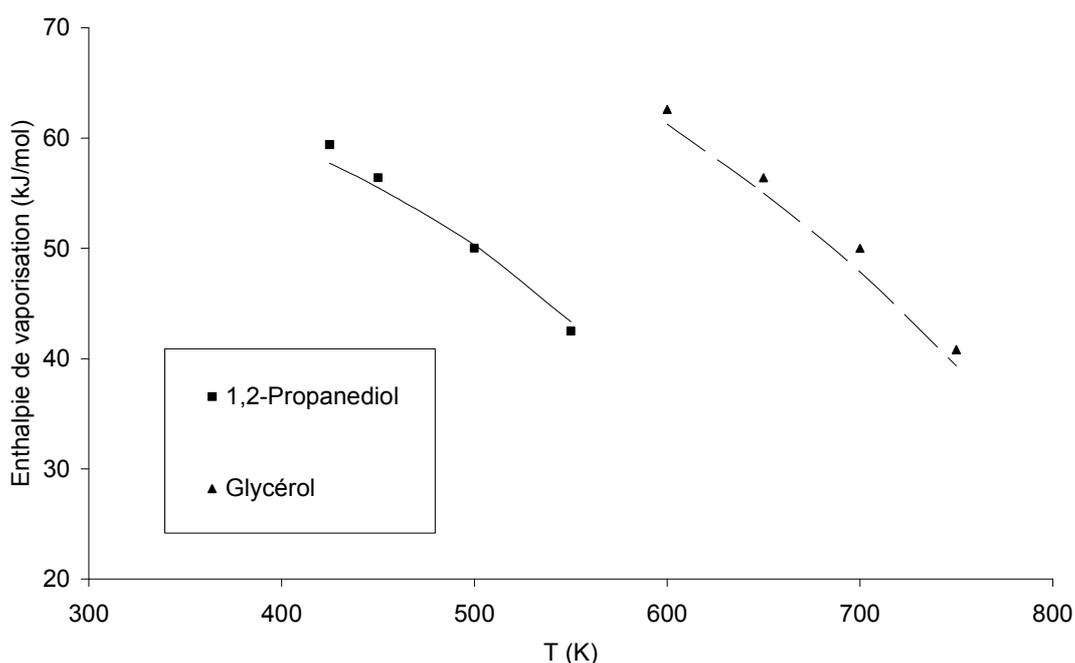


Figure 7-25. Enthalpies de vaporisation expérimentales (lignes, DIPPR) et calculées (symboles) des différentes molécules multifonctionnelles branchées étudiées.

Ces figures montrent que l'usage d'un jeu de charges optimisé pour chacune de ces deux molécules permet un gain très net en précision. L'écart relatif moyen sur la masse volumique à saturation est de 1 % pour le 1,2-propanediol et de 5 % pour le glycérol. Pour cette dernière molécule, l'écart est légèrement supérieur à celui obtenu pour les diols linéaires. Les pressions de saturation sont dans les deux cas bien reproduites, avec des écarts de 7,5 et 3 % respectivement, tout comme les enthalpies de vaporisation (1,8 et 3,2 % d'écart

respectivement). Comme illustré en annexe 12, les températures normales d'ébullition sont également prédites avec une précision équivalente aux molécules monofonctionnelles. Cela montre que l'optimisation seule d'un jeu de charges électrostatiques propre à chaque molécule est suffisante pour bien prédire leurs propriétés, les paramètres Lennard-Jones pouvant toujours être transférés des monoalcools à ces polyols branchés. Néanmoins, si l'on souhaite être plus quantitatif sur certaines propriétés, comme en particulier la masse volumique liquide du glycérol, une réoptimisation des paramètres Lennard-Jones doit également être envisagée.

# CONCLUSION

---

L'objectif visé dans ce travail de thèse était de proposer des potentiels d'interaction et des méthodologies pour prédire, au travers de simulations Monte Carlo, les équilibres et propriétés de phases de systèmes oxygénés rencontrés dans les procédés de conversion de la biomasse et les procédés de production de biocarburants.

Compte-tenu du grand nombre de molécules oxygénées mises en jeu et de la complexité des mélanges à traiter dans ces applications, nous nous sommes naturellement tournés vers le développement de potentiels d'interaction dits transférables. Cette notion de transférabilité garantit en effet la prédictivité de notre approche : un jeu de paramètres unique (Lennard-Jones, charges électrostatiques, ...) peut être utilisé pour simuler une série de molécules, généralement d'une même famille. Aussi, il n'est pas nécessaire de reparamétriser le potentiel à chaque nouvelle molécule étudiée. La transférabilité doit également permettre, pour une molécule donnée, de calculer des propriétés de phase n'entrant pas en considération dans l'ajustement des paramètres. Le potentiel d'interaction AUA4 (*Anisotropic United Atoms*), initialement développé pour les hydrocarbures, fait partie de cette famille de potentiels. Aussi, nous avons choisi de proposer dans ce travail une extension de ce potentiel à différentes familles de molécules oxygénées : alcools, éthers, cétones, aldéhydes et esters.

Les simulations Monte Carlo de molécules oxygénées de ces différentes familles avec les potentiels d'interaction développés dans ce travail de thèse ont montré l'intérêt de cette approche. Avec un nombre restreint de paramètres transférables, des prédictions très correctes sont obtenues pour les propriétés d'équilibre de corps purs (masses volumiques, pressions de saturation, enthalpies de vaporisation, propriétés critiques, tensions de surface, structure de la phase liquide) et pour les diagrammes de phases de mélanges binaires, sans utiliser de paramètres d'interaction binaire empiriques. Pour exploiter au mieux la transférabilité des potentiels mis au point, des mélanges d'intérêt industriel ont été simulés, dont en particulier des mélanges binaires impliquant un ester méthylique d'huile végétale, ainsi que des bio-essences. Ces dernières ont été simulées dans le pseudo-ensemble point de bulle que nous avons adapté dans ce travail de thèse aux molécules polaires et introduit dans le logiciel de simulation *GIBBS*. Cet ensemble permet en particulier d'accéder à la pression de bulle de mélanges multiconstituant dont les bio-essences font partie. A travers la simulation des mélanges binaires et des mélanges multiconstituants, nous avons montré que cette méthode de simulation d'équilibres de phases offre une alternative intéressante par rapport à des méthodes plus conventionnelles comme la simulation dans l'ensemble de Gibbs. Par ailleurs, pour valider les prédictions des propriétés des mélanges industriels étudiés, des mesures expérimentales de pressions de bulle ont également été réalisées sur les bio-essences étudiées au cours de ce travail de thèse. Ces mesures ont permis de montrer que les comportements thermodynamiques sont correctement prédits par la simulation (existence d'azéotropes en particulier), et que des écarts tout à fait acceptables sont obtenus d'un point de vue quantitatif si l'on rappelle le caractère prédictif de l'approche.

Dans la dernière partie de ce travail de thèse, la transférabilité des potentiels d'interaction développés a également été exploitée pour simuler des molécules oxygénées multifonctionnelles : polyols, éthers de glycol et molécules aromatiques multifonctionnelles. Dans la littérature, la simulation de telles molécules met en évidence la nécessité d'introduire très souvent des paramètres empiriques supplémentaires dans le champ de force, pouvant

nuire à la transférabilité et au côté prédictif de la méthode. Aussi, nous avons proposé dans ce travail et introduit dans le logiciel *GIBBS* une nouvelle méthodologie de calcul de l'énergie électrostatique intramoléculaire, basée sur le concept de dipôles locaux, dont le but est d'éviter l'usage de paramètres empiriques supplémentaires. La simulation d'une dizaine de molécules multifonctionnelles avec cette nouvelle méthodologie a montré que des écarts très acceptables sont obtenus pour la prédiction des propriétés d'équilibre des corps purs, sans nécessité de modifier les paramètres du potentiel d'interaction (paramètres Lennard-Jones et charges électrostatiques). Cela démontre ainsi l'intérêt de la nouvelle méthodologie développée. Les limites de cette approche purement prédictive ont néanmoins été mises en évidence lors de la simulation de polyols branchés, comme le glycérol. Pour ce type de molécules, possédant un nombre important de conformations stables, il s'est avéré nécessaire de réajuster des charges électrostatiques.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, le cas des acides carboxyliques, qui interviennent dans les procédés de conversion de la biomasse, n'a pas été abordé. Un potentiel d'interaction pourra être développé par la suite en se basant sur les paramètres proposés pour la fonction hydroxyle et pour la fonction carbonyle. De la même manière, les molécules furaniques, impliquant un atome d'oxygène dans un noyau aromatique, pourront être étudiées. La simulation de mélanges multiconstituant dans le pseudo-ensemble point de bulle pourra également être poursuivie sur des charges industrielles issues de la biomasse. L'hydrotraitement des produits de conversion de la biomasse est en particulier un domaine en plein développement, et la simulation de mélanges complexes de molécules oxygénées avec des gaz légers comme l'hydrogène, le dioxyde de carbone ou encore le sulfure d'hydrogène pourra apporter une aide précieuse à l'optimisation de ces procédés. L'application des potentiels d'interaction développés au calcul de propriétés de transport (viscosité, coefficients de diffusion, ...) par dynamique moléculaire pourra également être envisagée, en particulier sur des bio-essences et bio-diesels. D'un point de vue algorithmique, des techniques d'amélioration de l'échantillonnage de l'espace des configurations à basse température en particulier pourront être évaluées, comme la technique de *parallel tempering* ou d'insertion graduelle.

L'ensemble de ces développements permettra de mettre en avant l'usage de la simulation moléculaire comme un outil de compréhension de phénomènes physico-chimiques et de développement au service des ingénieurs.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505
- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116-128
- Ahunbay, M. G.; Ungerer, P.; Mackie, A.; Perez, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2970-2976
- Alejandre, J.; Rivera, J. L.; Mora, M. A.; de la Garza, V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1332-1337
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, **1987**
- API. Alcohols and Ethers. A Technical Assessment of Their Application as Fuels and Fuel Components. API Publication 4621. 3<sup>rd</sup> edition, June **2001**
- Arce, A.; Blanco, A.; Soto, A.; Vidal, I. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 336-340
- Arce, A.; Martinez-Ageitos, J.; Mendoza, J.; Soto, A. *Fluid Phase Equilib* **1997**, *141*, 207-220
- Artola, P. A.; Rousseau, B.; Galliéro, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10963-10969
- Asprion, N.; Hasse, H.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *186*, 1-25
- Bai, T. C.; Yao, J.; Han, S. J. *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 1347-1361
- Barreau, A.; Brunella, I.; de Hemptinne, J. C.; Coupard, V.; Canet, X.; Rivollet, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5800-5807.
- Bernatova, S.; Aim, K.; Wichterle, I. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 96-101
- Bhethanabotla, V. R.; Campbell, S. W. *Fluid Phase Equilib.* **1991**, *62*, 239-258
- Biscay, F.; Ghoufi, A.; Goujon, F.; Lachet, V.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13885-13897
- Biscay, F.; Ghoufi, A.; Lachet, V.; Malfreyt, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009a**, *11*, 6132-6147
- Biscay, F.; Ghoufi, A.; Lachet, V.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2009b**, *113*, 14277-14290
- Biscay, F.; Ghoufi, A.; Goujon, F.; Lachet, V.; Malfreyt, P. *J. Chem. Phys.* **2009c**, *130*, 184710
- Bloch, M.; Bournay, L.; Casanave, D.; Chodorge, J. A.; Coupard, V.; Hillion, G.; Lorne, D. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2008**, *63*, 405-417

- Bonnaud, P.; Nieto-Draghi, C.; Ungerer, P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3730-3741.
- Bourasseau, E.; Ungerer, P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *Mol. Sim.* **2002a**, *28*, 317-336
- Bourasseau, E.; Ungerer, P.; Boutin, A. *J. Phys. Chem. B* **2002b**, *106*, 5483-5491
- Bourasseau, E.; Haboudou, M.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Ungerer, P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3020-3034
- Bourasseau, E. *Prédiction des propriétés d'équilibre de phases par simulation moléculaire: développement d'algorithmes et optimisation de potentiels*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, **2003**
- Boutard, Y.; Ungerer, P.; Teuler, J. M.; Ahunbay, M. G.; Sabater, S. F.; Perez-Pellitero, J.; Mackie, A. D.; Bourasseau, E. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *236*, 25-41
- BYU DIPPR 801, Thermophysical Properties Database Public release, January **2006**
- Briggs, J. M.; Matsui, T.; Jorgensen, W. L. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 958-971
- Briggs, J. M.; Nguyen, T. B.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3315-3322
- Chelli, R.; Procacci, P.; Cardini, G.; Della Valle, R. G.; Califano, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 871-877
- Chelli, R.; Gervasio, L.; Gellini, C.; Procacci, P.; Cardini, G.; Schettino, V. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11220-11222
- Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, I. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3093-3104
- Contreras-Camacho, R. O.; Lachet, V.; Ahunbay, M. G.; Perez-Pellitero, J.; Ungerer, P.; Boutin, A.; Mackie, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14115-14123
- Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D.M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179-5197
- Creton, B.; de Bruin, T.; Lachet, V.; Nieto-Draghi, C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6522-6530.
- Da Silva, E. F.; Kuznetsova, T.; Kvamme, B.; Merz Jr., K. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3695-3703
- Delhommelle, J.; Tschirwitz, C.; Ungerer, P.; Granucci, G.; Millié, P.; Pattou, D.; Fuchs, A. H. *J. Phys. Chem. B* **2000a**, *104*, 4745-4753
- Delhommelle, J.; Millié, P.; Fuchs, A. H. *Mol. Phys.* **2000b**, *98*, 1895-1905
- Demirbas, A. *Energy Conv. Manag.* **2002**, *43*, 2349-2356

- Diaz Pena, M.; Rodriguez Cheda, D. *An. Quim.* **1970**, *66*, 721-735
- Durand, J. P.; Fafet, A.; Barreau, A. *J. High Res. Chromatogr.* **1989**, *12*, 230-233
- Durand, J. P.; Beboulene, J. J.; Ducrozet, A.; Bre, A.; Carbonneaux, S. *Oil Gas Sci. Technol.* **1999**, *54*, 431-438
- Eckl, B.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12710-12721
- Eckl, B.; Vrabec, J.; Hasse, H. *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1039-1046
- Economou, I. G. "Molecular Simulation of Phase Equilibria for Industrial Applications" In *Computer Aided Property Estimation for Process/Product Design*, R. Gani and G. Kontogeorgis, Elsevier Science, Vol. 19, pg. 279-307, Elsevier Science B.V., The Netherlands, **2004**
- Eng, R.; Sandler, S. I. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 156-161
- Errington, J.; Panagiotopoulos, A.Z. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9731-9738
- Escobedo, F. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8761-8772
- Escobedo, F. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11999-12009
- Ewald, P. *Annalen der Physik* **1921**, *64*, 253-287
- Fedor, R. F. *AIChE J.* **1979**, *25*, 202-202
- Ferrando, N.; Lachet, V.; Teuler, J. M.; Boutin, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5985-5995
- Ferrando, N.; Lachet, V.; Boutin, A. *J. Phys. Chem. B* **2010a**, *114* 8680-8688
- Ferrando, N.; Defiolle, D.; Lachet, V.; Boutin, A. *Fluid Phase Equilib.* **2010b**, *299*, 132-140
- Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, **1996**
- Friese, T. *Experimental investigation and modeling of the excess enthalpy of liquid systems under the influence of salt*, PhD Thesis, Universitaet Dortmund, **1998**
- Gavlin, G.; Goltsin, G. *U.S Patent n° 5,725,637*, **1998**
- Gerschel, A. *Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée*, EDP Sciences, **1995**
- Gloor, G. J.; Jackson, G.; Blas, F. J.; de Miguel, E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134703
- Goujon, F.; Malfreyt, P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8106-8117

Goujon, F.; Malfreyt, P.; Simon, J.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Fuchs, A. H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12559

Guzman, J.; Teja, A. S.; Kay, W. B. *Fluid Phase Equilib.* **1981**, *7*, 187-195

Harvey, G. G. *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 111-114

Hiaki, T.; Takahashi, K.; Tsuji, T.; Hongo, M.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 605-607

Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098

Huber, G. W.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7184-7201

Hynek, V.; Degrange, S.; Polednicek, M.; Majer, V.; Quint, J.; Grolier, J. P. E. *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 631-666

Ibergay, C.; Ghoufi, A.; Goujon, F.; Ungerer, P.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Malfreyt, P. *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 051602

Irving, J. H.; Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 817

Janaszewski, B.; Oracz, P.; Goral, M.; Warycha, S. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, *9*, 295-310

Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638-6646

Jorgensen, W. L.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 569-578

Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1276-1284

Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1986b**, *90*, 6379-6388

Jorgensen, W. L., Briggs, J. M.; Contreras, M. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1683-1686

Jorgensen, W. L.; Maxwell, D.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225-11236

Kamath, G.; Cao, F.; Potoff, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14130-14136

Kamath, G.; Robinson, J.; Potoff, J. J. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *240*, 46-55

Kelkar, M. S.; Rafferty, J. L.; Maginn, E. J.; Siepmann, I. J. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 218-231

Ketko, M. B. H.; Potoff, J. J. *Mol. Sim.* **2007**, *33*, 769-776

Khare, R.; Sum, A. K.; Nath, S. K.; de Pablo, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10071-10076

Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 338-343

Kofke, D. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4149-4162

- Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4869-4878
- Kowalewicz, A.; Wojtyniak, M. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D – Journal of Automobile Engineering* **2005**, *219*, 103-125
- Kranias, S.; Pattou, D.; Levy, B.; Boutin, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4175-4179
- Kristof, T.; Liszi, J. *Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5480-5483
- Kudryavtseva, L. S.; Susarev, M. P. *J. Appl. Chem. USSR* **1963**, *36*, 1419-1424
- Larsen, R.; Knight, C. A.; Sloan, E. D. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *150*, 353-360
- Leach, A. L. *Molecular Modelling : Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., Pearson Educ. Ltd., **2001**
- Lee, M. J.; Hsiao, C. C.; Lin, H. M. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *137*, 193-207
- Leu, A. D.; Chen, C. J.; Robinson, D. B. *AIChE Symp. Ser.* **1989**, *85*, 11-16
- Leu, A. D.; Robinson, D. B. *DIPPR Data Ser.* **1991**, *1*, 1-5
- Leu, A. D.; Robinson, D. B. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 398-400
- Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**
- Lisal, M.; Smith, W. R.; Nezbeda, I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10496-10505
- Liu, A.; Beck, T. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7627-7631
- Luck, W. A. P.; Schrems, O. *J. Mol. Struct.* **1980**, *60*, 333-336
- Macedonia, M.; Maginn, E. *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 1375-1390
- Mackerell, A.; Wiorkiewicz-Kuczera, J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11946-11975
- Mackie, A. D.; Tavitian, B.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *Mol. Sim.* **1997**, *19*, 1-15
- Maerzke, K. A.; Schultz, N. E.; Ross, R. B.; Siepmann, I. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6415-6425
- MacLain, S. E.; Soper, A. K.; Luzar, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074502
- Martin, M.; Siepmann, I. J. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2569- 2577
- Mathonat, C.; Hynek, V.; Majer, V.; Grolier, J. P. E. *J. Sol. Chem.* **1994**, *23*, 1161-11823

- Maurer, G.; Prausnitz, J. M. *Fluid Phase Equilib.* **1978**, *2*, 91-99
- McQuarrie, D. A *Statistical Mechanics*, Harper and Collins, New York, **1976**
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248-268
- Merker, T.; Engin, C.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234512
- Mertl, I. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 366-374
- Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087-1092
- Montel, F.; Gouel, F. *SPE n°13119*, 59<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, September 16-19, **1984**
- Nagai, J.; Ishii, N. *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* **1935**, *38*, 86-95
- Nagamachi, M. Y.; Francesconi, A. Z. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 461-466
- Narten, A. H.; Sandler, S. I. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2069-2073
- Nieto-Draghi, C.; Bonnaud, P.; Ungerer, P., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15686-15699
- Nieto-Draghi, C.; Bocahut, A.; Creton, B.; Have, P.; Ghoufi, A.; Wender, A.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Normand, L. *Mol. Sim.* **2008**, *34*, 211-230
- NguyenHuynh, D.; Passarello, J. P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J. C. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *264*, 62-75
- Ogawa, H.; Murase, N.; Murakami, S. *Thermochim. Acta* **1995**, *253*, 41-49
- Ohgaki, K.; Sano, F.; Katayama, T. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, *21*, 55-58
- Orea, P.; Lopez-Lemus, J.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114702
- Panagiotopoulos, A. Z. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 813-826
- Panagiotopoulos, A. Z.; Quirke, N.; Stapleton, M.; Tildesley, D. J. *Mol. Phys.* **1988**, *63*, 527-545
- Panagiotopoulos, A. Z. *Mol. Sim.* **1992**, *9*, 1-23
- Panagiotopoulos, A. Z. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, R25-R52
- Peguin, R. P. S.; Kamath, G.; Potoff, J. J.; da Rocha, S. R. P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 178-187

- Perez-Pellitero, J. *Improvement of Monte Carlo Algorithms and Intermolecular Potentials for the Modelling of Alkanols, Ethers, Thiophenes and Aromatics*, PhD Thesis, Universitat Rovira i Virgili, **2007**
- Perez-Pellitero, J.; Bourasseau, E.; Demachy, I.; Ridard, J.; Ungerer, P.; Mackie, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9853-9863
- Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13070-13077
- Potoff, J. J.; Errington, J. R.; Panagiotopoulos, A. Z. *Mol. Phys* **1999**, *97*, 1073-1083
- Potoff, J. J.; Siepmann, I. J. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676-1682
- Pradhan, A. G.; Bhethanabotla, V. R.; Campbell, S. W. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *84*, 183-206
- Prausnitz, J. M.; Lichtenhaler, R. N., de Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, **1999**
- Qi, Z.; Zie, C.; Tiejun, W.; Ying, X. *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 87-92
- Rai, N.; Rafferty, J. L.; Maiti, A.; Siepmann, I. J. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 199-211
- Ramadhass, A. S.; JayaraJ, S.; Muraleedharan, C. *Int. J. of Global Energies Issues* **2008**, *29*, 329-336
- Ramalho, R. S.; Delmas, J. *J. Chem. Eng. Data* **1968**, *13*, 161-164
- Rojas, A. S.; Gros, H. P.; Brignole, E. A. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 1238-1240
- Ronc, M.; Ratcliff, G. R. *Can. J. Chem. Eng.* **1976**, *54*, 326-332
- Schnabel, T.; Vrabc, J.; Hasse, H. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *233*, 134-143
- Smit, B.; Karaborni, S.; Siepmann, I. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2126-2140
- Stoll, J.; Vrabc, J.; Hasse, H. *AIChE J.* **2003**, *49*, 2187-2198
- Streicher, C. *Sulfur* **1997**, *250*, 60-64
- Stubbs, J. M.; Potoff, J. J.; Siepmann, I. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17596-17605
- Sum, A. K.; Bidy, M. J.; de Pablo, J. J.; Tupy, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14443-14451
- Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338-7364
- Toxvared, S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4290-4295
- Toxvared, S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5197-5204

- Trinh Ba, T.; Ramalho, R. S.; Kallaguine, S. *Can. J. Chem. Eng.* **1972**, *50*, 771-776
- Trokhymchuk, A.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8510-8523
- Ungerer, P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 523-539
- Ungerer, P.; Beauvais, C.; Delhommelle, J.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Fuchs, A. H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5499-5510
- Ungerer, P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1423-1434
- Ungerer, P.; Wender, A.; Demoulin, G.; Bourasseau, E.; Mougin, P. *Mol. Sim.* **2004**, *30*, 631-648
- Ungerer, P.; Tavitian, B.; Boutin, A. *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry – Monte Carlo Methods*, Ed. Technip, Paris, **2005**
- Van Leeuwen, M. E. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 87-101
- Vidal, J. *Thermodynamique – Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, Ed. Technip, Paris, **1997**.
- Vinichenko, I. G.; Susarev, M. P. *J. Appl. Chem. USSR* **1966**, *39*, 1475-1478
- Von Solms, N.; Jensen, L.; Kofod, J. L.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *261*, 272-280
- Vrabec, J.; Fischer, J. *Mol. Phys.* **1995**, *85*, 781-792
- Vrabec, J.; Fischer, J. *AIChE J.* **1997**, *43*, 212-217
- Vrabec, J.; Hasse, H. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3375-3383
- Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value added Chemicals from Biomass. Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. PNNL&NREL (DOE); **2004**
- Wertz, D. L.; Kruh, R. K. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 388-390
- Wu, J.; Liu, Z.; Wang, F.; Ren, C. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1571-1573
- Yamaguchi, T.; Hidaka, K.; Soper, A. K. *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 603-605
- Yamamoto, H.; Ichikawa, K.; Tokunaga, J. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 155-157
- Zhang, R.; Yan, W.; Wang, X.; Lin, R. *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 155-161
- Zhao, E.; Benson, G. C.; Lu, B. C. Y. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 665-668
- Zhao, J. P.; Tremaine, P. R. *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 1169-1185

# ANNEXES

---

## Annexe 1

### Synthèse des paramètres intermoléculaires

*Tableau A - 1. Paramètres intermoléculaires utilisés dans ce travail.*

Groupe	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)
CH <sub>3</sub> (-CH <sub>x</sub> )	120,15	3,607	0,216	0
CH <sub>3</sub> (-C <sub>cétone</sub> )	120,15	3,607	0,216	0
CH <sub>3</sub> (-C <sub>aldéhyde</sub> )	120,15	3,607	0,216	0
CH <sub>3</sub> (-C <sub>ester</sub> )	120,15	3,607	0,216	-0,089
CH <sub>3</sub> (-O <sub>alcool</sub> )	120,15	3,607	0,216	+0,265
CH <sub>3</sub> (-O <sub>éther</sub> )	120,15	3,607	0,216	+0,185 (éthers linéaires et branchés) +0,223 (diméthyl éther, anisole, éthers de glycol)
CH <sub>3</sub> (-O <sub>ester</sub> )	120,15	3,607	0,216	+0,319
CH <sub>2</sub> linear (-CH <sub>x</sub> )	86,29	3,461	0,384	0
CH <sub>2</sub> cyclique (-CH <sub>x</sub> )	90,09	3,461	0,336	0
CH <sub>2</sub> (sp <sup>2</sup> ) oléfine	111,10	3,480	0,295	0
CH <sub>2</sub> (-C <sub>cétone</sub> )	86,29	3,461	0,384	0
CH <sub>2</sub> (-C <sub>aldéhyde</sub> )	86,29	3,461	0,384	0
CH <sub>2</sub> (-C <sub>ester</sub> )	86,29	3,461	0,384	-0,089
CH <sub>2</sub> (-O <sub>alcool</sub> )	86,29	3,461	0,384	+0,265
CH <sub>2</sub> (-O <sub>éther</sub> )	86,29	3,461	0,384	+0,185 (éthers linéaires et branchés) +0,223 (éthers de glycol)
CH <sub>2</sub> (-O <sub>ester</sub> )	86,29	3,461	0,384	+0,319
CH <sub>2</sub> cyclique (-O <sub>éther</sub> )	90,09	3,461	0,336	+0,295
CH (-CH <sub>x</sub> )	50,98	3,363	0,646	0
CH (-O <sub>alcool</sub> )	50,98	3,363	0,646	+0,265
CH (-O <sub>éther</sub> )	50,98	3,363	0,646	+0,185
CH(sp <sup>2</sup> ) aromatique	89,40	3,246	0,407	0
CH(sp <sup>2</sup> ) oléfine	90,60	3,320	0,414	0
CH(sp <sup>2</sup> ) aldéhyde	90,60	3,320	0,414	+0,460
C (-CH <sub>x</sub> )	15,04	2,440	0	0
C (-CH <sub>x</sub> ) (ce travail)	20,70	2,790	0	0
C (-O <sub>alcool</sub> )	15,04	2,440	0	+0,265
C (-O <sub>éther</sub> )	15,04	2,440	0	+0,185
C(sp <sup>2</sup> ) aromatique	37,73	3,246	0	0 +0,265 (phénol) +0,223 (anisole)
C(sp <sup>2</sup> ) oléfine	61,90	3,020	0	0
C(sp <sup>2</sup> ) cétones	61,90	3,020	0	+0,490 (cétones linéaires) +0,530 (cétones cycliques)
C(sp <sup>2</sup> ) esters	61,90	3,020	0	+0,484
O <sub>alcool</sub>	125,01	3,081	0,010	-0,700
O <sub>éther</sub>	59,69	2,991	0	-0,370 (éthers linéaires et branchés)

				-0,446 (diméthyl éther, anisole, éthers de glycol) -0,590 (éthers cycliques)
O <sub>cétone/aldéhyde</sub>	96,51	2,981	0	-0,490 (cétones linéaires) -0,530 (cétones cycliques) -0,460 (aldéhydes)
=O <sub>ester</sub>	96,51	2,981	0	-0,377
-O <sub>ester</sub>	59,69	2,991	0	-0,337
H <sub>alcool</sub>	0	0	0	+0,435

## Annexe 2

### Synthèse des paramètres intramoléculeaires

Tableau A - 2. Paramètres intramoléculeaires utilisés dans ce travail.

Liaison	$r_0$ (Å)
$\text{CH}_x - \text{CH}_x$	1,535
$\text{CH}_x - \text{CH}_{\text{olef}}$	1,535
$\text{CH}_x - \text{CH}_{\text{aldéhyde}}$	1,522
$\text{CH}_x - \text{C}_{\text{cétone}}$	1,522
$\text{CH}_x - \text{C}_{\text{esters}}$	1,522
$\text{CH}_x - \text{C}_{\text{arom}}$	1,535
$\text{CH}_x - \text{O}_{\text{alcool}}$	1,430
$\text{CH}_x - \text{O}_{\text{éther}}$	1,430
$\text{CH}_x - \text{O}_{\text{ester}}$	1,430
$\text{CH}_x \text{ olef} = \text{CH}_x \text{ olef}$	1,331
$\text{CH}_{\text{aldéhyde}} = \text{O}$	1,229
$\text{C}_{\text{cétone}} = \text{O}$	1,229
$\text{C}_{\text{ester}} = \text{O}$	1,229
$\text{C}_{\text{ester}} - \text{O}_{\text{ester}}$	1,430
$\text{C}_{\text{arom}} = \text{C}_{\text{arom}}$	1,400
$\text{C}_{\text{arom}} - \text{O}_{\text{alcool}}$	1,400
$\text{C}_{\text{arom}} - \text{O}_{\text{éther}}$	1,360
$\text{O}_{\text{alcool}} - \text{H}_{\text{alcool}}$	0,960

Angle	$\theta_0$ (deg)	$k_{\text{pliage}}$ (K)
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_x$	114,0	74900
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^2)$	114,0	74900
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{CH}_x$	112,0	72700
$\text{CH}_x - \text{C} - \text{CH}_x$	109,47	70311
$\text{CH}_x - \text{CH}_{\text{olef}} = \text{CH}_x \text{ olef}$	124,0	rigide
$\text{CH}_x - \text{C}(\text{sp}^2) - \text{CH}_y$	119,2	105822
$\text{CH}_x - \text{C}(\text{sp}^2) - \text{O}$	119,2	105822
$\text{CH}_x - \text{C}(\text{sp}^2) = \text{O}$	120,4	105822
$\text{CH}_x - \text{CH}(\text{sp}^2) = \text{O}$	120,4	105822
$\text{CH}_x - \text{CH}_y - \text{O}$	109,47	59800
$\text{CH}_x - \text{O} - \text{CH}_y$	112,0	69000
$\text{CH}_x - \text{O} - \text{C}(\text{sp}^2)$	112,0	69000
$\text{CH}_x - \text{O} - \text{H}$	108,5	61000
$\text{C}_{\text{arom}} = \text{C}_{\text{arom}} - \text{CH}_x$	120,0	rigide
$\text{C}_{\text{arom}} = \text{C}_{\text{arom}} = \text{C}_{\text{arom}}$	120,0	rigide
$\text{C}_{\text{arom}} = \text{C}_{\text{arom}} - \text{O}$	120,0	rigide
$\text{C}_{\text{arom}} - \text{O} - \text{CH}_3$	112,0	69000
$\text{O} - \text{C}(\text{sp}^2) = \text{O}$	120,4	105822

Torsion	$a_i$ (K)	
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$	$a_0 = 1001,35$ $a_2 = -303,06$ $a_4 = 2226,71$ $a_6 = -4489,34$ $a_8 = 2817,37$	$a_1 = 2129,52$ $a_3 = -3612,27$ $a_5 = 1965,93$ $a_7 = -1736,22$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{sp}^2)$	$a_0 = 1001,35$ $a_2 = -303,06$ $a_4 = 2226,71$ $a_6 = -4489,34$ $a_8 = 2817,37$	$a_1 = 2129,52$ $a_3 = -3612,27$ $a_5 = 1965,93$ $a_7 = -1736,22$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^2)$	$a_0 = 1001,35$ $a_2 = -303,06$ $a_4 = 2226,71$ $a_6 = -4489,34$ $a_8 = 2817,37$	$a_1 = 2129,52$ $a_3 = -3612,27$ $a_5 = 1965,93$ $a_7 = -1736,22$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	$a_0 = 839,87$ $a_2 = 106,68$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 2133,17$ $a_3 = -3079,72$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_y$	$a_0 = 373,05$ $a_2 = 268,15$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 919,04$ $a_3 = -1737,21$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{sp}^2) = \text{O}$	$a_0 = 778,21$ $a_2 = 548,2$	$a_1 = 2072,6$ $a_3 = -3387,2$ $a_{4-8} = 0$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_y$	$a_0 = 230,65$ $a_2 = 0,0$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 691,92$ $a_3 = -922,58$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^2) - \text{CH}_3$	$a_0 = 373,05$ $a_2 = 268,15$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 919,04$ $a_3 = -1737,21$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^2) - \text{O}$	$a_0 = 373,05$ $a_2 = 268,15$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 919,04$ $a_3 = -1737,21$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{sp}^2) = \text{O}$	$a_0 = 198,39$ $a_2 = 482,36$ $a_4 = -2010,11$ $a_6 = 2214,12$ $a_8 = -801,10$	$a_1 = 1434,30$ $a_3 = -4254,39$ $a_5 = 5128,05$ $a_7 = -2389,21$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 339,41$ $a_2 = 58,34$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 353,97$ $a_3 = -751,72$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_y$	$a_0 = 956,05$ $a_2 = 327,5$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 949,25$ $a_3 = -2232,8$
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}$	$a_0 = 355,03$ $a_2 = 791,35$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = -68,19$ $a_3 = 0,0$

$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O}_{\text{alcohol}}$	$a_0 = 567,09$ $a_2 = -461,78$ $a_4 = 933,81$ $a_6 = -1728,88$ $a_8 = 1276,84$	$a_1 = 1561,56$ $a_3 = -2531,22$ $a_5 = 806,78$ $a_7 = -414,10$
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 302,29$ $a_2 = -62,92$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = -719,04$ $a_3 = 695,68$
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_y$	$a_0 = 373,05$ $a_2 = 268,15$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 919,04$ $a_3 = -1737,21$
$\text{CH}_x - \text{C} - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 163,56$ $a_2 = 0$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 490,68$ $a_3 = -654,24$
$\text{CH}_x - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_y$	$a_0 = 230,65$ $a_2 = 0,0$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 691,92$ $a_3 = -922,58$
$\text{CH}_x - \text{C}_{\text{arom}} - \text{C}_{\text{arom}} - \text{CH}_y$	rigide	
$\text{CH}_x - \text{C}_{\text{arom}} - \text{C}_{\text{arom}} - \text{C}_{\text{arom}}$	rigide	
$\text{CH}_x - \text{O} - \text{C}(\text{sp}^2) - \text{CH}_y$	$a_0 = 6551,3$ $a_2 = -4196,0$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = -1566,1$ $a_3 = -789,2$
$\text{CH}_x - \text{O} - \text{C}(\text{sp}^2) = \text{O}$	$a_0 = 6486,6$ $a_2 = -4118,0$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 1733,8$ $a_3 = 613,6$
$\text{CH}_{\text{arom}} - \text{C}_{\text{arom}} - \text{O} - \text{CH}_3$	$a_0 = 1631,27$ $a_2 = 868,86$ $a_4 = -3028,37$ $a_6 = 1926,79$ $a_8 = -497,96$	$a_1 = 2651,77$ $a_3 = -2184,14$ $a_5 = -3065,12$ $a_7 = 1723,03$
$\text{C}_{\text{arom}} - \text{C}_{\text{arom}} - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 845,65$ $a_2 = -845,65$ $a_{4-8} = 0$	$a_1 = 0$ $a_3 = 0$
$\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}_{\text{alcohol}}$	$a_0 = 1530,22$ $a_2 = -422,78$ $a_4 = -772,20$ $a_6 = 174,93$ $a_8 = 534,83$	$a_1 = 4064,26$ $a_3 = -5770,19$ $a_5 = 1110,27$ $a_7 = 430,66$
$\text{O}_{\text{ether}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}_{\text{ether}}$	$a_0 = 573,77$ $a_2 = 2516,19$ $a_4 = -3076,90$ $a_6 = 4068,90$ $a_8 = -2243,52$	$a_1 = 2752,68$ $a_3 = -2576,67$ $a_5 = -2211,40$ $a_7 = 1299,44$
$\text{O}_{\text{alcohol}} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O}_{\text{alcohol}}$	$a_0 = 1639,97$ $a_2 = -475,85$ $a_4 = -755,13$ $a_6 = 330,25$ $a_8 = 425,38$	$a_1 = 2034,64$ $a_3 = -223,55$ $a_5 = -170,97$ $a_7 = -716,27$

## Annexe 3

### Résultats des simulations des alcools mono-fonctionnels

Tableau A - 3. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées de mono-alcools. Les indices sur les données calculées donnent les incertitudes statistiques sur le dernier chiffre (par exemple : 817<sub>2</sub> signifie 817 +/- 2 ; 0,349<sub>23</sub> signifie 0,349 +/- 0,023).

T (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			P (MPa)			Hvap (kJ/mol)		
	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)
<b>Methanol</b>									
275	817 <sub>2</sub>	811	0,7	0,0043 <sub>8</sub>	0,0044	3,2	39,3 <sub>3</sub>	39	0,9
300	794 <sub>3</sub>	788	0,8	0,0189 <sub>25</sub>	0,0185	2,0	38,1 <sub>3</sub>	37,5	1,5
325	768 <sub>3</sub>	763	0,7	0,0601 <sub>44</sub>	0,0602	0,1	36,2 <sub>6</sub>	36	0,6
375	715 <sub>2</sub>	708	1,0	0,349 <sub>23</sub>	0,3734	6,4	32,7 <sub>2</sub>	32,4	0,8
425	650 <sub>2</sub>	641	1,5	1,283 <sub>42</sub>	1,448	11,4	27,7 <sub>2</sub>	27,9	0,6
<b>AAD (%)</b>			<b>0,9</b>			<b>4,6</b>			<b>0,9</b>
<b>Ethanol</b>									
275	818 <sub>3</sub>	806	1,5	0,0017 <sub>2</sub>	0,0018	6,5	44,5 <sub>3</sub>	43,9	1,3
300	796 <sub>2</sub>	784	1,5	0,0078 <sub>8</sub>	0,0088	11,5	42,6 <sub>3</sub>	42,4	0,4
325	774 <sub>3</sub>	761	1,7	0,0307 <sub>48</sub>	0,0323	5,0	41,1 <sub>2</sub>	40,8	0,7
375	723 <sub>2</sub>	709	1,9	0,219 <sub>14</sub>	0,2391	8,3	36,3 <sub>4</sub>	37,1	2,1
400	694 <sub>3</sub>	680	2,0	0,436 <sub>28</sub>	0,5225	16,6	34,1 <sub>3</sub>	34,8	2,1
425	660 <sub>3</sub>	646	2,2	0,872 <sub>42</sub>	1,025	15	30,9 <sub>4</sub>	32,3	4,2
<b>AAD (%)</b>			<b>1,8</b>			<b>10,5</b>			<b>1,8</b>
<b>Propan-1-ol</b>									
300	803 <sub>2</sub>	792	1,4	0,0032 <sub>8</sub>	0,0032	0,0	47,5 <sub>4</sub>	47,2	0,6
350	757 <sub>2</sub>	753	0,6	0,0435 <sub>39</sub>	0,0444	2,0	42,8 <sub>4</sub>	43,4	1,4
400	703 <sub>2</sub>	700	0,5	0,260 <sub>11</sub>	0,2797	7,2	37,6 <sub>2</sub>	38,8	3,2
450	637 <sub>3</sub>	635	0,3	0,944 <sub>35</sub>	1,06	11,0	30,8 <sub>4</sub>	33	6,7
<b>AAD (%)</b>			<b>0,7</b>			<b>5,1</b>			<b>3,0</b>
<b>Hexan-1-ol</b>									
450	687 <sub>3</sub>	689	0,3	0,175 <sub>14</sub>	0,1771	1,1	43,7 <sub>3</sub>	43,0	1,6
500	624 <sub>3</sub>	634	1,6	0,584 <sub>26</sub>	0,5747	1,5	36,1 <sub>2</sub>	35,0	3,1
550	547 <sub>4</sub>	562	2,7	1,469 <sub>70</sub>	1,415	3,8	27,5 <sub>3</sub>	25,1	9,6
<b>AAD (%)</b>			<b>1,5</b>			<b>2,1</b>			<b>4,8</b>
<b>Octan-1-ol</b>									
400	756 <sub>2</sub>	743	1,8	0,0093 <sub>24</sub>	0,0094	0,6	58,5 <sub>3</sub>	58,2	0,6
450	707 <sub>2</sub>	698	1,3	0,0663 <sub>83</sub>	0,0592	12	51,4 <sub>3</sub>	50,4	1,9
500	650 <sub>3</sub>	648	0,3	0,248 <sub>13</sub>	0,2212	12,1	43,6 <sub>3</sub>	42,0	3,8
550	584 <sub>2</sub>	590	1,1	0,661 <sub>26</sub>	0,5933	11,5	35,7 <sub>2</sub>	32,5	9,8
575	546 <sub>4</sub>	555	1,6	1,004 <sub>77</sub>	0,8971	11,9	31,5 <sub>3</sub>	27,1	16,1
<b>AAD (%)</b>			<b>1,2</b>			<b>9,6</b>			<b>6,4</b>
<b>Propan-2-ol</b>									
300	775 <sub>2</sub>	780	0,6	0,0073 <sub>15</sub>	0,0067	9,0	44,8 <sub>2</sub>	44,5	0,7
350	724 <sub>2</sub>	729	0,7	0,0813 <sub>60</sub>	0,0812	0,1	40,1 <sub>2</sub>	39,9	0,4
400	666 <sub>4</sub>	668	0,4	0,507 <sub>77</sub>	0,4615	9,9	33,3 <sub>5</sub>	34,4	3,2
450	589 <sub>3</sub>	589	0,0	1,60 <sub>12</sub>	1,625	1,7	25,5 <sub>5</sub>	27	5,5

<i>AAD (%)</i>	<b>0,4</b>			<b>5,2</b>			<b>2,5</b>		
<b>2-methylpropan-2-ol</b>									
325	785 <sub>3</sub>	753	4,2	0,0318 <sub>28</sub>	0,0259	22,8	44,4 <sub>7</sub>	43,3	2,5
350	757 <sub>4</sub>	722	4,8	0,0718 <sub>69</sub>	0,0809	11,2	42,4 <sub>9</sub>	39,8	6,4
400	690 <sub>4</sub>	653	5,6	0,372 <sub>24</sub>	0,4427	16,1	33,9 <sub>8</sub>	32	5,9
450	604 <sub>7</sub>	566	6,7	1,30 <sub>14</sub>	1,466	11,6	25,4 <sub>7</sub>	22,3	13,9
<i>AAD (%)</i>			<b>5,3</b>			<b>15,4</b>			<b>7,2</b>
<b>Phenol</b>									
350	1024 <sub>3</sub>	1027	0,3	0,0016 <sub>2</sub>	0,0017	7,5	58,0 <sub>3</sub>	54,2	6,9
400	978 <sub>4</sub>	981	0,3	0,0189 <sub>22</sub>	0,0169	11,8	53,3 <sub>3</sub>	50,7	5,0
450	919 <sub>4</sub>	931	1,3	0,094 <sub>12</sub>	0,0879	6,8	47,4 <sub>3</sub>	46,9	1,1
500	855 <sub>3</sub>	878	2,7	0,375 <sub>28</sub>	0,302	24,2	41,6 <sub>2</sub>	42,5	2,2
550	788 <sub>5</sub>	818	3,8	1,019 <sub>51</sub>	0,788	29,4	35,8 <sub>3</sub>	31,3	4,5
<i>AAD (%)</i>			<b>1,7</b>			<b>15,9</b>			<b>3,9</b>

Tableau A - 4. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées de mono-alcools.

	$T_c$ (K)			$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )			$T_b$ (K)		
	sim.	exp.	<i>AAD</i> (%)	sim.	exp.	<i>AAD</i> (%)	sim.	exp.	<i>AAD</i> (%)
Methanol	542	513	5,8	269	274	1,8	340	338	0,7
Ethanol	545	514	6,0	271	274	1,2	357	351	1,5
Propanol	556	537	3,6	272	276	1,3	375	370	1,2
Hexanol	612	610	0,3	265	264	0,4	429	430	0,3
Octanol	648	653	0,7	254	262	3,1	469	467	0,4
Propan-2-ol	526	508	3,5	275	271	1,6	357	355	0,3
2-methylpropan-2-ol	519	506	2,5	284	270	5,4	357	356	0,4
Phenol	681	694	1,9	332	411	19,2	453	455	0,5

## Annexe 4

### Calcul de diagrammes binaires avec le modèle d'activité UNIQUAC

Les diagrammes binaires simulés dans ce travail de thèse sont également modélisés via le modèle d'activité UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*) (Abrams *et al.*, 1975 ; Maurer *et al.*, 1978). Pour une température et pression données, le coefficient de partage  $K_i$  de l'espèce  $i$  est calculé de sorte à respecter l'égalité des fugacités en phase liquide et vapeur :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^\sigma(T) \gamma_i(x_i, T, a_{ij}, a_{ji})}{P \phi_i^{vap}} \quad i = 1, N \quad (\text{A.1})$$

sous la contrainte du bilan-matière :

$$\sum_{i=1}^N x_i - y_i = 0 \quad (\text{A.2})$$

où  $N$  est le nombre de constituants,  $x_i$  et  $y_i$  sont les compositions molaires liquide et vapeur,  $P_i^\sigma$  est la pression de saturation,  $\gamma_i$  le coefficient d'activité déterminé avec le modèle UNIQUAC,  $P$  la pression totale, et  $\phi_i^{vap}$  le coefficient de fugacité en phase vapeur. Celui-ci sera systématiquement pris égal à 1, ce qui revient à supposer que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, ce que l'on peut justifier par le fait que les systèmes considérés sont étudiés à des pressions modérées.

Le coefficient d'activité calculé par le modèle UNIQUAC dépend de paramètres d'interaction binaire empiriques  $a_{ij}$  et  $a_{ji}$ . Ces paramètres d'interaction sont ajustés de sorte que les coefficients de partage calculés par l'équation (A.1), notés  $K_i^{calc}$ , soient les plus proches possibles de coefficients de partage de référence, notés  $K_i^{ref}$ , qui peuvent être soit les coefficients de partage expérimentaux, soit ceux issus des simulations. En pratique, on cherche à minimiser la fonction suivante :

$$F = \sum_{j=1}^{N_{data}} \sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{K_{i,j}^{calc}}{K_{i,j}^{ref}} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

où  $N_{data}$  est le nombre de données de référence disponibles pour le système étudié.

Dans le modèle UNIQUAC, le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  est exprimé par la somme de deux termes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{combinatoire} + \ln \gamma_i^{résiduel} \quad (\text{A.4})$$

Le terme combinatoire fait appel aux paramètres de surface  $q_i$  et de volume  $r_i$  de chaque constituant :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (\text{A.5})$$

avec :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.6})$$

$$z = 10 \quad (\text{A.7})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^N x_j q_j} \quad (\text{A.8})$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j} \quad (\text{A.9})$$

Le terme résiduel s'exprime par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{A.10})$$

relation dans laquelle interviennent les paramètres d'interaction binaire :

$$\tau_{ij} = \exp \left( -\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (\text{A.11})$$

Le Tableau A - 5 présente les paramètres corps purs (surface et aire) des constituants considérés dans ce travail, et le Tableau A - 6 présente les paramètres d'interaction binaire ajustés soit sur les données expérimentales, soit sur les résultats de simulation.

Tableau A - 5. Paramètres de surface et de volume de différents corps purs pour le modèle UNIQUAC (source: DIPPR).

Molécule	Paramètre de surface $q$ ( $m^2/kmol$ )	Paramètre de volume $r$ ( $m^3/kmol$ )
Ethanol	4,930 $10^8$	0,03194
n-Hexane	9,640 $10^8$	0,06826
1-Propène	5,060 $10^8$	0,03408
Isooctane	1,252 $10^9$	0,08869
Toluène	7,420 $10^8$	0,05951
Diéthyl éther	7,540 $10^8$	0,05150

Ethane	$4,240 \cdot 10^8$	0,02734
Acétone	$5,840 \cdot 10^8$	0,03904
Propanal	$5,840 \cdot 10^8$	0,03930
n-Pentane	$8,290 \cdot 10^8$	0,05803
Acétaldéhyde	$4,490 \cdot 10^8$	0,02907
Acétate de méthyle	$6,440 \cdot 10^8$	0,04254
Acétate d'éthyle	$7,790 \cdot 10^8$	0,05277

Tableau A - 6. Paramètres d'interaction binaire UNIQUAC ajustés sur des données expérimentales et des résultats de simulation.

Système	Ajustement sur données expérimentales		Ajustement sur résultats de simulation	
	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$a_{ij}$	$a_{ji}$
<b>Alcool + Hydrocarbure</b>				
Ethanol + n-Hexane (323 K)	-33,888	452,93	-38,711	553,96
Ethanol + 1-Propène (333 K)	-16,820	337,45	33,984	443,65
Ethanol + Isooctane (333 K)	-94,353	576,45	-125,23	628,01
Ethanol + Isooctane (nouveau potentiel) (333 K)	-94,353	576,45	-86,570	578,42
Ethanol + Toluène (348 K)	-49,506	356,24	-61,132	520,59
<b>Ether + Hydrocarbure</b>				
Diéthyl éther + Ethane (298 K)	-136,140	136,87	291,110	-186,34
<b>Ether + Alcool</b>				
Diéthyl éther + Ethanol (323 K)	329,560	-96,2	303,550	-41,896
<b>Cétone + Hydrocarbure</b>				
Acétone + n-Hexane (328 K)	-32,49	262,78	-29,734	252,67
<b>Cétone + Alcool</b>				
Acétone + Ethanol (328 K)	-36,603	143,47	226,96	-84,336
<b>Aldéhyde + Hydrocarbure</b>				
Propanal + n-Pentane (313 K)	-13,08	200,56	-24,093	205,42
<b>Aldéhyde + Cétone</b>				
Acétaldéhyde + Acétone (348 K)	183,92	-118,79	-75,119	103,9
<b>Ester + Ester</b>				
Acétate de méthyle + acétate d'éthyle (353 K)	-123,70	161,68	-37,626	47,382
<b>Ester + Aldéhyde</b>				
Acétate de méthyle + acétaldéhyde (373 K)	164,71	-132,99	355,8	-183,92
<b>Ester + Alcool</b>				
Acétate de méthyle + méthanol (323 K)	308,49	-33,598	596,81	-119,43
Acétate d'éthyle + éthanol (343 K)	230,8	-53,562	404,34	-94,568

## Annexe 5

### Comparaison des propriétés des pseudo-constituants générés par la méthode de regroupement et les molécules réelles correspondantes

*Tableau A - 7. Comparaison des propriétés des pseudos-constituants générés par la méthode de regroupement et les molécules réelles correspondantes.*

Propriétés	Pseudo-constituant	Molécule réelle	AAD (%)
	<b>Pseudo 1</b>	<b>Isopentane</b>	
M (g/mol)	71,5	72,2	1,0
Tc (K)	459	460	0,2
Pc (bar)	34,0	33,8	0,6
$\omega$	0,229	0,228	0,4
C/H	0,42	0,42	0,1
	<b>Pseudo 2</b>	<b>2,2,4-Trimethylpentane</b>	
M (g/mol)	114,2	114,2	0,0
Tc (K)	550	544	1,1
Pc (bar)	26,2	25,7	1,9
$\omega$	0,305	0,303	0,7
C/H	0,44	0,44	0,0
	<b>Pseudo 3</b>	<b>Toluene</b>	
M (g/mol)	91,5	92,0	0,5
Tc (K)	588	592	0,7
Pc (bar)	41,1	41,1	0,0
$\omega$	0,260	0,264	1,5
C/H	0,84	0,88	4,7
	<b>Pseudo 4</b>	<b>1,2,4,5-Tetramethylbenzene</b>	
M (g/mol)	126,8	134,2	5,8
Tc (K)	643	676	5,1
Pc (bar)	29,5	29,0	1,7
$\omega$	0,396	0,422	6,6
C/H	0,66	0,67	0,4
	<b>Pseudo 5</b>	<b>n-Heptane</b>	
M (g/mol)	100,0	100,2	0,2
Tc (K)	536	540	0,7
Pc (bar)	27,7	27,4	1,1
$\omega$	0,333	0,349	4,8
C/H	0,44	0,44	0,1
	<b>Pseudo 6</b>	<b>o-Xylene</b>	
M (g/mol)	106,8	106,2	0,6
Tc (K)	626	630	0,6
Pc (bar)	36,5	37,3	2,2
$\omega$	0,301	0,310	3,0

C/H	0,81	0,80	1,3
	<b>Pseudo 7</b>	<b>2,3,4- Trimethylpentane</b>	
M (g/mol)	115,5	114,2	1,1
Tc (K)	560	566	1,1
Pc (bar)	25,4	27,3	7,5
$\omega$	0,346	0,315	9,0
C/H	0,44	0,44	0,1
	<b>Pseudo 8</b>	<b>m-Xylene</b>	
M (g/mol)	106,2	106,2	0,0
Tc (K)	617	617	0,0
Pc (bar)	35,4	35,4	0,0
$\omega$	0,326	0,326	0,0
C/H	0,80	0,80	0,0
	<b>Pseudo 9</b>	<b>2,3-Dimethylhexane</b>	
M (g/mol)	113,7	114,2	0,4
Tc (K)	583	564	3,3
Pc (bar)	28,8	26,3	8,7
$\omega$	0,279	0,346	24,0
C/H	0,46	0,44	2,8

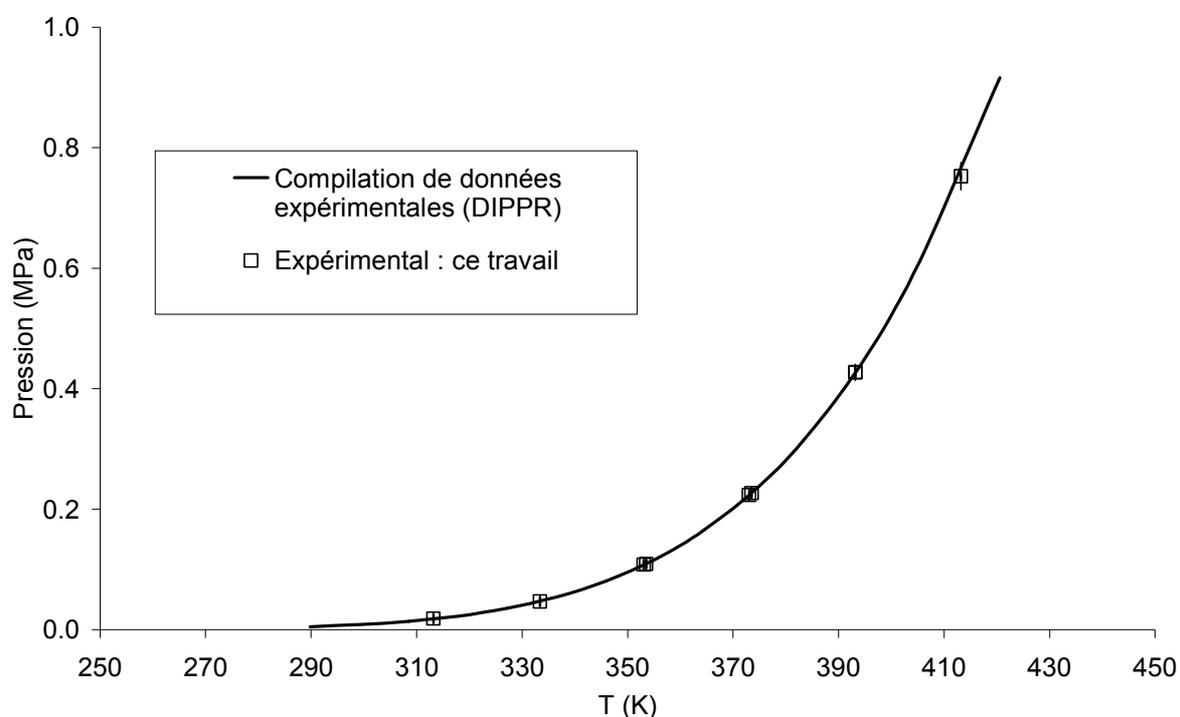
## Annexe 6

### Comparaison entre nos mesures expérimentales de pression de saturation de l'éthanol pur et celles de la littérature (DIPPR)

*Tableau A - 8. Pression de saturation de l'éthanol pur : mesures expérimentales issues de la DIPPR et issues de ce travail.*

T (K)	P DIPPR (MPa)	P exp (MPa)	incertitude (+/-)	Ecart %
313,20	0,018	0,019	0,010	4,1
333,40	0,048	0,047	0,010	1,0
353,05	0,108	0,108	0,010	0,2
353,52	0,110	0,109	0,010	0,7
373,03	0,224	0,224	0,010	0,0
373,50	0,227	0,227	0,010	0,1
393,18	0,427	0,427	0,013	0,1
393,18	0,427	0,428	0,013	0,1
413,18	0,755	0,753	0,023	0,2

***Ecart relatif moyen : 0,7***



*Figure A - 1. Pression de saturation de l'éthanol pur : mesures expérimentales issues de la DIPPR et issues de ce travail.*

## Annexe 7

### Résultats des simulations des cétones

*Tableau A - 9. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées de cétones.*

<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			<i>P</i> (MPa)			<i>H</i> <sub>vap</sub> (kJ/mol)		
	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)
<b>Acetone</b>									
300	801 <sub>1</sub>	784	2,1	0,034 <sub>4</sub>	0,033	2,7	31,1 <sub>1</sub>	31,8	2,1
340	753 <sub>3</sub>	737	2,2	0,163 <sub>16</sub>	0,144	13,3	29,0 <sub>1</sub>	29,2	0,9
380	699 <sub>2</sub>	684	2,2	0,472 <sub>15</sub>	0,444	6,4	26,4 <sub>1</sub>	26,3	0,4
420	638 <sub>4</sub>	623	2,5	1,113 <sub>46</sub>	1,082	2,8	23,3 <sub>2</sub>	22,8	2,0
460	563 <sub>3</sub>	546	3,0	2,359 <sub>59</sub>	2,252	4,8	18,9 <sub>2</sub>	18,0	5,2
<b>AAD (%)</b>			<b>2,4</b>			<b>6,0</b>			<b>2,1</b>
<b>Butanone</b>									
300	807 <sub>2</sub>	797	1,2	0,015 <sub>4</sub>	0,013	11,7	36,1 <sub>1</sub>	34,5	4,6
340	763 <sub>2</sub>	752	1,5	0,076 <sub>8</sub>	0,067	14,3	33,3 <sub>1</sub>	32,3	3,0
380	715 <sub>2</sub>	703	1,7	0,251 <sub>10</sub>	0,227	10,8	30,4 <sub>1</sub>	29,8	2,0
420	664 <sub>3</sub>	648	2,5	0,658 <sub>40</sub>	0,594	10,8	26,8 <sub>2</sub>	26,8	0,0
460	601 <sub>3</sub>	583	3,0	1,426 <sub>40</sub>	1,297	9,9	22,5 <sub>2</sub>	23,1	2,4
<b>AAD (%)</b>			<b>2,0</b>			<b>11,5</b>			<b>2,4</b>
<b>2-Pentanone</b>									
340	770 <sub>2</sub>	761	1,1	0,028 <sub>4</sub>	0,031	9,7	37,7 <sub>1</sub>	35,8	5,3
380	730 <sub>3</sub>	718	1,5	0,116 <sub>9</sub>	0,117	0,9	35,0 <sub>2</sub>	33,1	5,7
420	681 <sub>2</sub>	671	1,5	0,354 <sub>29</sub>	0,332	6,6	31,4 <sub>2</sub>	30,0	4,7
460	628 <sub>2</sub>	618	1,7	0,841 <sub>21</sub>	0,770	9,2	27,2 <sub>1</sub>	26,3	3,4
500	563 <sub>5</sub>	553	1,7	1,681 <sub>52</sub>	1,544	8,9	21,9 <sub>3</sub>	21,6	1,4
<b>AAD (%)</b>			<b>1,5</b>			<b>7,1</b>			<b>4,1</b>
<b>2-Hexanone</b>									
380	737 <sub>1</sub>	730	1,0	0,058 <sub>6</sub>	0,054	7,4	39,5 <sub>2</sub>	37,8	4,5
420	694 <sub>3</sub>	688	0,8	0,171 <sub>10</sub>	0,170	0,6	36,1 <sub>2</sub>	34,8	3,7
460	649 <sub>2</sub>	641	1,2	0,479 <sub>25</sub>	0,422	13,5	32,2 <sub>2</sub>	31,4	2,5
500	590 <sub>3</sub>	586	0,8	0,984 <sub>38</sub>	0,894	10,1	27,3 <sub>2</sub>	27,2	0,4
<b>AAD (%)</b>			<b>1,0</b>			<b>7,9</b>			<b>2,8</b>
<b>Cyclohexanone</b>									
440	823 <sub>3</sub>	807	2,0	0,158 <sub>14</sub>	0,135	17,1	37,1 <sub>5</sub>	37,3	0,6
460	804 <sub>3</sub>	786	2,3	0,245 <sub>27</sub>	0,214	14,4	35,6 <sub>4</sub>	36,0	1,0
500	752 <sub>3</sub>	739	1,8	0,593 <sub>32</sub>	0,476	24,5	31,4 <sub>4</sub>	33,0	4,8
540	704 <sub>4</sub>	686	2,6	1,119 <sub>53</sub>	0,931	20,2	28,2 <sub>5</sub>	29,4	4,2
580	648 <sub>8</sub>	624	3,9	2,088 <sub>40</sub>	1,654	26,2	24,2 <sub>2</sub>	25,0	3,2
<b>AAD (%)</b>			<b>2,5</b>			<b>20,5</b>			<b>2,8</b>

Tableau A - 10. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées de cétones.

	$T_c$ (K)			$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )			$T_b$ (K)		
	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)
Acetone	512	508	0,8	278	278	0,1	327	329	0,6
Butanone	539	536	0,7	277	270	2,4	350	353	0,8
Pentanone	563	561	0,4	274	286	4,1	376	375	0,2
Hexan-2-one	593	588	0,8	267	265	0,7	399	401	0,5
Cyclohexanone	657	653	0,6	318	316	0,8	422	429	1,6

## Annexe 8

### Résultats des simulations des aldéhydes

Tableau A - 11. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées d'aldéhydes.

<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			<i>P</i> (MPa)			<i>Hvap</i> (kJ/mol)		
	sim.	exp.	AAD	sim.	exp.	AAD	sim.	exp.	AAD
<b>Acetaldehyde</b>									
300	756 <sub>2</sub>	772	2,1	0,118 <sub>9</sub>	0,124	5,1	26,3 <sub>1</sub>	25,4	3,7
320	729 <sub>2</sub>	744	2,1	0,224 <sub>9</sub>	0,237	5,3	25,2 <sub>1</sub>	24,1	4,6
360	674 <sub>2</sub>	684	1,4	0,732 <sub>30</sub>	0,686	6,7	22,5 <sub>1</sub>	21,2	6,2
400	605 <sub>3</sub>	611	1,0	1,703 <sub>26</sub>	1,638	3,9	19,1 <sub>1</sub>	17,5	9,0
420	567 <sub>6</sub>	566	0,1	2,568 <sub>99</sub>	2,422	6,0	16,7 <sub>3</sub>	15,2	10,1
<b>AAD (%)</b>			<b>1,3</b>			<b>5,4</b>			<b>6,7</b>
<b>Propanal</b>									
320	746 <sub>2</sub>	765	2,6	0,098 <sub>8</sub>	0,097	0,8	29,1 <sub>1</sub>	28,7	1,4
360	697 <sub>2</sub>	715	2,4	0,356 <sub>16</sub>	0,330	8,0	26,6 <sub>1</sub>	26,2	1,5
400	642 <sub>2</sub>	657	2,3	0,936 <sub>31</sub>	0,849	10,2	23,3 <sub>1</sub>	23,3	0,0
420	610 <sub>3</sub>	625	2,4	1,376 <sub>38</sub>	1,268	8,5	21,4 <sub>1</sub>	21,5	0,5
<b>AAD(%)</b>			<b>2,4</b>			<b>6,9</b>			<b>0,8</b>
<b>Butanal</b>									
340	743 <sub>1</sub>	754	1,5	0,078 <sub>5</sub>	0,078	0,0	32,4 <sub>1</sub>	31,6	2,7
360	719 <sub>1</sub>	732	1,8	0,150 <sub>7</sub>	0,146	2,8	31,0 <sub>1</sub>	30,3	2,4
400	671 <sub>2</sub>	684	1,9	0,437 <sub>28</sub>	0,411	6,3	27,9 <sub>1</sub>	27,4	1,7
440	614 <sub>2</sub>	629	2,5	1,054 <sub>32</sub>	0,942	11,8	24,2 <sub>1</sub>	24,0	0,7
460	578 <sub>4</sub>	598	3,3	1,467 <sub>57</sub>	1,349	8,7	21,9 <sub>2</sub>	22,0	0,5
<b>AAD (%)</b>			<b>2,2</b>			<b>5,9</b>			<b>1,6</b>
<b>Pentanal</b>									
340	757 <sub>2</sub>	766	1,2	0,029 <sub>4</sub>	0,030	4,9	37,1 <sub>1</sub>	35,7	4,0
380	715 <sub>2</sub>	727	1,6	0,122 <sub>10</sub>	0,117	3,9	34,2 <sub>1</sub>	33,3	2,6
420	668 <sub>2</sub>	683	2,2	0,330 <sub>17</sub>	0,343	3,9	31,0 <sub>1</sub>	30,7	1,1
460	617 <sub>3</sub>	633	2,5	0,797 <sub>24</sub>	0,815	2,2	27,2 <sub>1</sub>	27,5	1,0
<b>AAD (%)</b>			<b>1,9</b>			<b>3,7</b>			<b>2,2</b>
<b>Heptanal</b>									
400	723 <sub>2</sub>	724	0,2	0,052 <sub>5</sub>	0,048	9,8	41,6 <sub>2</sub>	40,7	2,3
440	681 <sub>2</sub>	684	0,4	0,161 <sub>10</sub>	0,146	10,6	38,1 <sub>2</sub>	37,8	0,9
480	634 <sub>3</sub>	640	0,9	0,402 <sub>20</sub>	0,360	11,6	34,1 <sub>2</sub>	34,4	0,8
520	583 <sub>4</sub>	589	1,0	0,866 <sub>37</sub>	0,764	13,3	29,5 <sub>2</sub>	30,3	2,7
560	514 <sub>6</sub>	526	2,2	1,601 <sub>69</sub>	1,451	10,3	23,0 <sub>5</sub>	25,0	7,8
<b>AAD (%)</b>			<b>0,9</b>			<b>11,1</b>			<b>2,9</b>
<b>Octanal</b>									
400	732 <sub>1</sub>	734	0,3	0,027 <sub>3</sub>	0,026	3,3	45,9 <sub>2</sub>	44,5	3,2
440	692 <sub>1</sub>	696	0,6	0,089 <sub>8</sub>	0,088	0,8	42,3 <sub>2</sub>	41,7	1,5
480	649 <sub>2</sub>	655	1,0	0,248 <sub>24</sub>	0,234	6,2	38,3 <sub>2</sub>	38,3	0,1
520	600 <sub>3</sub>	609	1,5	0,545 <sub>22</sub>	0,517	5,4	33,8 <sub>2</sub>	34,3	1,3
560	543 <sub>3</sub>	555	2,2	1,078 <sub>33</sub>	1,006	7,2	28,1 <sub>2</sub>	29,1	3,5
<b>AAD (%)</b>			<b>1,1</b>			<b>4,6</b>			<b>1,9</b>

Tableau A - 12. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées d'aldéhydes.

	$T_c$ (K)			$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )			$T_b$ (K)		
	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)
Acetaldehyde	477	466	2,4	272	286	4,9	295	294	0,3
Propanal	508	504	0,7	272	285	4,3	320	322	0,7
Butanal	536	537	0,2	269	279	3,7	348	348	0,1
Pentanal	571	566	0,8	264	275	4,1	375	375	0,0
Heptanal	614	617	0,5	261	263	0,9	426	426	0,0
Octanal	635	639	0,6	256	263	2,5	444	445	0,2

## Annexe 9

### Résultats des simulations des éthers mono-fonctionnels

*Tableau A - 13. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées de mono-éthers.*

<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			<i>P</i> (MPa)			<i>Hvap</i> (kJ/mol)		
	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)
<b>Diméthyl éther</b>									
280	684 <sub>1</sub>	685	0,0	0,329 <sub>19</sub>	0,338	2,6	19,8 <sub>1</sub>	19,6	0,8
300	653 <sub>2</sub>	653	0,1	0,605 <sub>17</sub>	0,625	3,2	18,6 <sub>1</sub>	18,4	1,0
320	620 <sub>2</sub>	618	0,4	1,021 <sub>24</sub>	1,063	4,0	17,2 <sub>1</sub>	17,0	1,0
340	583 <sub>2</sub>	579	0,8	1,648 <sub>39</sub>	1,692	2,6	15,5 <sub>1</sub>	15,4	0,6
360	542 <sub>4</sub>	532	1,8	2,509 <sub>56</sub>	2,560	2,0	13,5 <sub>1</sub>	13,4	1,0
<i>AAD (%)</i>			<b>0,6</b>			<b>2,9</b>			<b>0,9</b>
<b>Ethylméthyl éther</b>									
280	710 <sub>1</sub>	715	0,7	0,122 <sub>11</sub>	0,100	21,9	23,5 <sub>1</sub>	24,1	2,3
320	657 <sub>2</sub>	664	1,0	0,433 <sub>12</sub>	0,391	10,8	21,2 <sub>1</sub>	21,5	1,6
340	627 <sub>2</sub>	635	1,2	0,736 <sub>32</sub>	0,672	9,5	19,7 <sub>1</sub>	20,1	2,0
360	594 <sub>3</sub>	603	1,5	1,153 <sub>39</sub>	1,080	6,8	18,0 <sub>1</sub>	18,4	2,4
380	557 <sub>4</sub>	567	1,7	1,748 <sub>51</sub>	1,642	6,4	16,1 <sub>1</sub>	16,5	2,3
410		496			2,844			12,5	
<i>AAD (%)</i>			<b>1,2</b>			<b>11,1</b>			<b>2,1</b>
<b>Diéthyl éther</b>									
330	682 <sub>2</sub>	669	1,9	0,193 <sub>11</sub>	0,211	8,4	25,9 <sub>1</sub>	25,2	2,6
350	654 <sub>2</sub>	643	1,8	0,345 <sub>12</sub>	0,369	6,6	24,4 <sub>1</sub>	23,8	2,7
370	627 <sub>3</sub>	614	2,2	0,576 <sub>28</sub>	0,606	4,9	22,8 <sub>1</sub>	22,1	3,2
390	601 <sub>4</sub>	582	3,2	0,932 <sub>31</sub>	0,941	0,9	21,0 <sub>2</sub>	20,2	4,0
410	564 <sub>4</sub>	546	3,5	1,374 <sub>43</sub>	1,399	1,8	18,9 <sub>2</sub>	18,0	5,2
430		502			2,010			15,2	
<i>AAD (%)</i>			<b>2,5</b>			<b>4,5</b>			<b>3,5</b>
<b>Dipropyl éther</b>									
325	724 <sub>1</sub>	717	1,0	0,026 <sub>3</sub>	0,027	5,3	35,3 <sub>2</sub>	34,2	3,2
375	669 <sub>3</sub>	666	0,5	0,142 <sub>16</sub>	0,143	1,0	31,6 <sub>2</sub>	30,9	2,3
400	642 <sub>2</sub>	638	0,6	0,280 <sub>20</sub>	0,275	1,8	29,6 <sub>2</sub>	29,0	2,2
425	607 <sub>2</sub>	607	0,0	0,472 <sub>17</sub>	0,484	2,4	27,3 <sub>1</sub>	26,8	1,9
475	531 <sub>4</sub>	530	0,2	1,245 <sub>43</sub>	1,247	0,1	21,5 <sub>2</sub>	21,2	1,5
<i>AAD (%)</i>			<b>0,5</b>			<b>2,1</b>			<b>2,2</b>
<b>Ethylisopropyl éther</b>									
340	673 <sub>2</sub>	667	1,0	0,165 <sub>8</sub>	0,157	4,9	27,7 <sub>1</sub>	27,4	1,2
360	646 <sub>2</sub>	641	0,8	0,278 <sub>16</sub>	0,279	0,3	26,1 <sub>1</sub>	25,9	0,7
380	620 <sub>2</sub>	614	1,1	0,454 <sub>16</sub>	0,461	1,5	24,6 <sub>1</sub>	24,4	1,0
400	593 <sub>3</sub>	584	1,5	0,689 <sub>26</sub>	0,721	4,4	22,8 <sub>2</sub>	22,6	1,0
420	561 <sub>3</sub>	551	1,9	1,098 <sub>48</sub>	1,076	2,0	20,4 <sub>2</sub>	20,5	0,7
<i>AAD (%)</i>			<b>1,3</b>			<b>2,6</b>			<b>0,9</b>
<b>ETBE</b>									
360	687 <sub>1</sub>	667	2,9	0,164 <sub>13</sub>	0,156	4,8	28,4 <sub>3</sub>	28,8	1,6
380	664 <sub>2</sub>	642	3,4	0,295 <sub>13</sub>	0,268	10,2	27,0 <sub>2</sub>	27,3	1,1

400	637 <sub>2</sub>	616	3,4	0,473 <sub>26</sub>	0,430	9,9	25,5 <sub>2</sub>	25,6	0,4
420	608 <sub>2</sub>	587	3,6	0,700 <sub>20</sub>	0,657	6,5	23,9 <sub>2</sub>	23,7	0,8
440	577 <sub>3</sub>	554	4,1	1,063 <sub>39</sub>	0,963	10,4	21,5 <sub>2</sub>	21,5	0,2
<b>AAD (%)</b>			<b>3,5</b>			<b>8,4</b>			<b>0,8</b>
<b>Anisole</b>									
460	816 <sub>2</sub>	825	1,2	0,283 <sub>16</sub>	0,229	23,8	35,8 <sub>1</sub>	36,9	3,1
500	773 <sub>2</sub>	775	0,3	0,538 <sub>14</sub>	0,521	3,2	33,3 <sub>1</sub>	33,7	1,3
540	723 <sub>3</sub>	718	0,7	1,069 <sub>41</sub>	1,040	2,8	29,7 <sub>2</sub>	30,0	0,8
580	656 <sub>4</sub>	649	1,0	1,904 <sub>54</sub>	1,881	1,2	24,9 <sub>2</sub>	25,1	0,8
<b>AAD (%)</b>			<b>0,8</b>			<b>7,8</b>			<b>1,5</b>
<b>THF</b>									
370	791 <sub>2</sub>	798	0,8	0,304 <sub>15</sub>	0,251	21,3	28,7 <sub>1</sub>	28,1	2,3
390	768 <sub>2</sub>	772	0,6	0,498 <sub>25</sub>	0,412	20,8	27,4 <sub>1</sub>	26,8	2,2
410	741 <sub>2</sub>	745	0,6	0,796 <sub>27</sub>	0,642	23,9	25,7 <sub>1</sub>	25,4	1,1
430	715 <sub>3</sub>	716	0,2	1,235 <sub>30</sub>	0,956	29,2	23,9 <sub>1</sub>	23,9	0,0
450	684 <sub>4</sub>	684	0,1	1,666 <sub>50</sub>	1,370	21,6	22,2 <sub>2</sub>	22,2	0,0
<b>AAD (%)</b>			<b>0,5</b>			<b>23,4</b>			<b>1,1</b>
<b>Tetrahydropyrane</b>									
380	815 <sub>2</sub>	799	2,0	0,149 <sub>10</sub>	0,173	14,0	33,2 <sub>3</sub>	30,3	9,5
400	791 <sub>2</sub>	777	1,8	0,235 <sub>91</sub>	0,287	18,1	31,9 <sub>2</sub>	29,1	9,5
420	767 <sub>2</sub>	754	1,7	0,387 <sub>16</sub>	0,451	14,1	30,4 <sub>2</sub>	27,9	9,1
440	743 <sub>3</sub>	730	1,8	0,606 <sub>24</sub>	0,675	10,3	29,9 <sub>2</sub>	26,5	13,0
460	716 <sub>3</sub>	704	1,8	0,840 <sub>26</sub>	0,974	13,7	27,4 <sub>2</sub>	24,9	9,9
<b>AAD (%)</b>			<b>1,8</b>			<b>14,0</b>			<b>10,2</b>

Tableau A - 14. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées de mono-éthers.

	$T_c$ (K)			$\rho_c$ (kg/m <sup>3</sup> )			$T_b$ (K)		
	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)
Diméthyl éther	406	400	1,4	269	271	0,8	248	248	0,1
Ethylméthyl éther	438	438	0,0	268	272	1,5	275	281	2,1
Diéthyl éther	479	467	2,7	268	265	1,2	310	308	0,6
Dipropyl éther	537	531	1,3	254	267	4,9	365	363	0,6
ETBE	514	509	0,8	269	259	3,8	343	346	0,9
Ethylisopropyl éther	494	489	1,1	262	268	2,4	325	326	0,3
THF	544	540	0,6	322	322	0,0	332	339	2,1
Tetrahydropyrane	590	572	3,1	305	328	7,1	366	361	1,4
Anisole	663	646	2,7	319	321	0,6	414	427	3,1

## Annexe 10

### Tensions de surface liquide-vapeur du diméthyl éther

Tableau A - 15. Tension de surface liquide-vapeur du diméthyl éther expérimentale (Wu et al., 2003, données lissées) et calculées avec les méthodes IK et TA.

T (K)	$\gamma_{\text{exp}}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{IK}}$ (mN/m)	$\gamma_{\text{TA}}$ (mN/m)
260	17,35	18,6 <sub>11</sub>	19,7 <sub>13</sub>
280	14,40	15,3 <sub>20</sub>	16,4 <sub>21</sub>
300	11,55	12,5 <sub>17</sub>	13,6 <sub>17</sub>
320	8,81	10,1 <sub>13</sub>	11,1 <sub>14</sub>
340	6,18	6,53 <sub>13</sub>	7,55 <sub>14</sub>

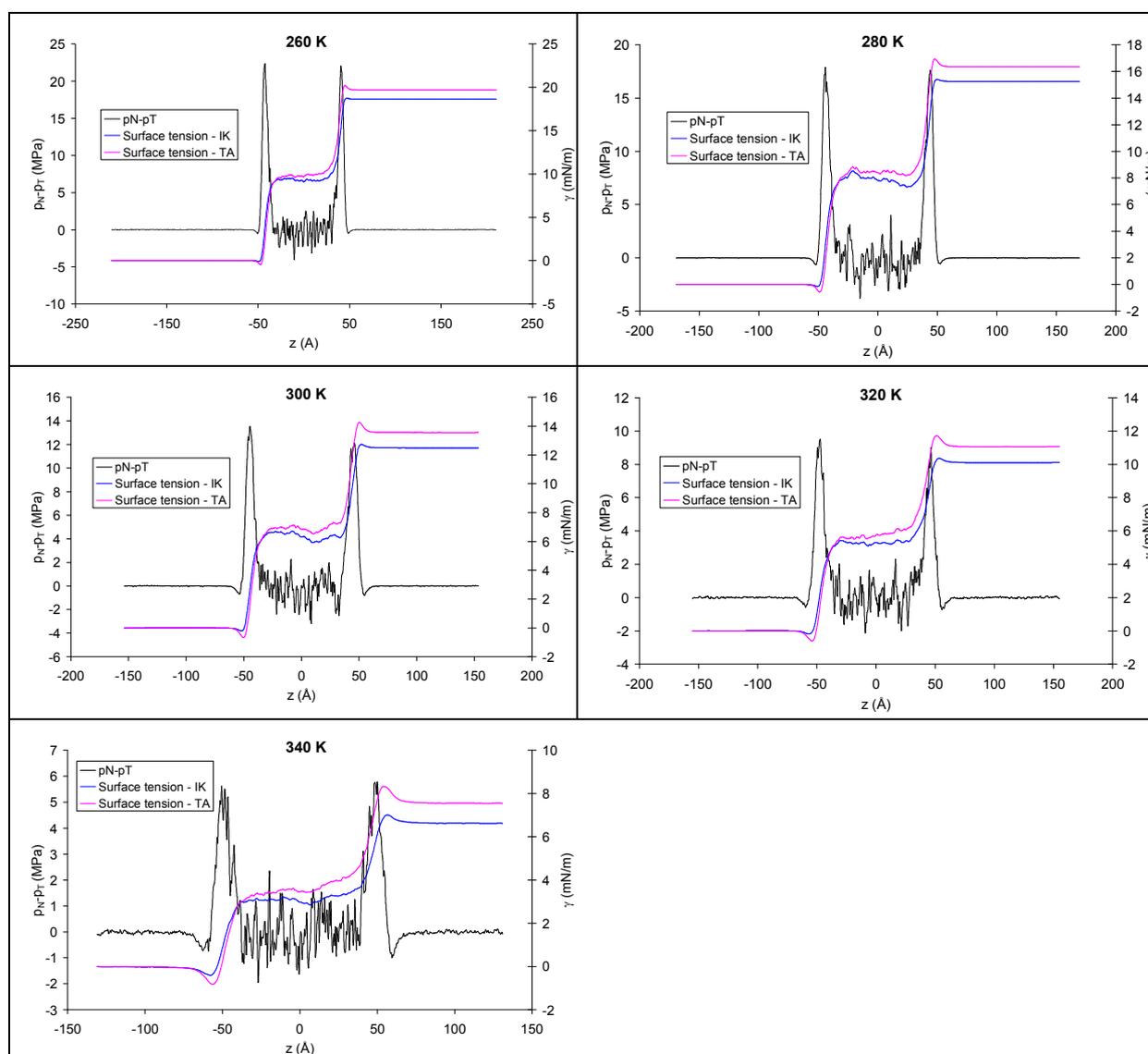


Figure A - 2. Profils de tensions de surface et de fonctions ( $p_N - p_T$ ) pour le diméthyl éther à 260, 280, 300, 320 et 340 K.

## Annexe 11

### Résultats des simulations des esters

*Tableau A - 16. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées d'esters.*

<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			<i>P</i> (MPa)			<i>Hvap</i> (kJ/mol)		
	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)	sim.	exp.	AAD (%)
<b>Acétate de méthyle</b>									
325	870 <sub>2</sub>	892	2,5	0,092 <sub>5</sub>	0,084	8,7	29,8 <sub>1</sub>	30,8	3,2
350	836 <sub>1</sub>	856	2,4	0,212 <sub>10</sub>	0,193	9,8	28,2 <sub>1</sub>	29,1	3,2
375	804 <sub>3</sub>	818	1,8	0,448 <sub>19</sub>	0,389	15,1	26,6 <sub>1</sub>	27,3	2,7
400	757 <sub>3</sub>	776	2,4	0,750 <sub>27</sub>	0,709	5,8	24,5 <sub>1</sub>	25,3	3,1
425	715 <sub>2</sub>	729	1,9	1,278 <sub>30</sub>	1,194	7,0	22,2 <sub>1</sub>	22,9	3,1
450	664 <sub>8</sub>	674	1,5	1,997 <sub>72</sub>	1,896	5,3	19,5 <sub>3</sub>	20,0	2,6
<b>AAD (%)</b>			<b>2,1</b>			<b>8,6</b>			<b>3,0</b>
<b>Acétate d'éthyle</b>									
350	837 <sub>2</sub>	829	0,9	0,088 <sub>9</sub>	0,100	12,2	33,2 <sub>1</sub>	32,2	3,0
375	805 <sub>2</sub>	795	1,3	0,207 <sub>17</sub>	0,214	3,3	31,4 <sub>1</sub>	30,4	3,4
400	771 <sub>2</sub>	758	1,7	0,385 <sub>19</sub>	0,410	6,0	29,5 <sub>1</sub>	28,3	4,3
425	732 <sub>4</sub>	717	2,1	0,689 <sub>46</sub>	0,717	3,9	27,1 <sub>2</sub>	25,9	4,5
450	691 <sub>3</sub>	671	3,0	1,122 <sub>40</sub>	1,171	4,2	24,6 <sub>2</sub>	23,2	6,2
<b>AAD (%)</b>			<b>1,8</b>			<b>5,9</b>			<b>4,3</b>
<b>Propionate de méthyle</b>									
350	828 <sub>1</sub>	845	2,1	0,101 <sub>6</sub>	0,093	8,6	32,4 <sub>1</sub>	32,7	0,9
375	796 <sub>2</sub>	812	2,0	0,193 <sub>13</sub>	0,200	3,3	30,8 <sub>1</sub>	30,8	0,0
400	761 <sub>2</sub>	775	1,9	0,412 <sub>22</sub>	0,382	7,9	28,6 <sub>1</sub>	28,7	0,5
425	723 <sub>4</sub>	736	1,7	0,716 <sub>42</sub>	0,668	7,1	26,4 <sub>2</sub>	26,4	0,1
450	679 <sub>3</sub>	691	1,7	1,145 <sub>33</sub>	1,092	4,8	23,8 <sub>1</sub>	23,7	0,2
475	628 <sub>4</sub>	639	1,8	1,686 <sub>38</sub>	1,695	0,5	20,9 <sub>2</sub>	20,5	1,9
<b>AAD (%)</b>			<b>1,9</b>			<b>5,4</b>			<b>0,6</b>
<b>Propionate d'éthyle</b>									
350	830 <sub>2</sub>	824	0,7	0,045 <sub>5</sub>	0,048	6,0	37,3 <sub>2</sub>	35,4	5,5
375	799 <sub>4</sub>	793	0,7	0,098 <sub>11</sub>	0,109	10,5	35,5 <sub>3</sub>	33,5	6,0
400	768 <sub>2</sub>	760	1,0	0,218 <sub>13</sub>	0,221	1,5	33,3 <sub>1</sub>	31,4	6,0
425	733 <sub>3</sub>	724	1,2	0,381 <sub>33</sub>	0,406	6,1	31,1 <sub>2</sub>	29,1	6,7
450	695 <sub>4</sub>	685	1,5	0,695 <sub>48</sub>	0,690	0,8	28,4 <sub>2</sub>	26,6	6,9
<b>AAD (%)</b>			<b>1,0</b>			<b>5,0</b>			<b>6,2</b>
<b>Oléate de méthyle</b>									
500 <sup>5</sup>	718 <sub>5</sub>	716	0,3	0,0037	0,0034	9,1	77,6	80,2	3,3
550	669 <sub>6</sub>	672	0,4	0,018 <sub>3</sub>	0,018	1,6	69,4 <sub>1</sub>	73,8	6,0
600	623 <sub>6</sub>	624	0,1	0,060 <sub>7</sub>	0,068	11,6	63,8 <sub>1</sub>	66,4	4,0
650	568 <sub>9</sub>	569	0,3	0,176 <sub>15</sub>	0,199	11,4	55,1 <sub>1</sub>	57,6	4,3
<b>AAD (%)</b>			<b>0,3</b>			<b>8,4</b>			<b>4,4</b>
<b>Palmitate de méthyle</b>									
500 <sup>5</sup>	708 <sub>3</sub>	704	0,5	0,0080	0,0066	20,4	69,3	68,2	1,6
550	662 <sub>5</sub>	660	0,4	0,032 <sub>4</sub>	0,029	11,9	64,5 <sub>1</sub>	63,2	2,0

<sup>5</sup> Simulations réalisées dans l'ensemble NPT, sous une pression de 1 bar. Voir section 6 pour plus de détails.

600	608 <sub>5</sub>	611	0,5	0,106 <sub>11</sub>	0,091	16,1	56,6 <sub>1</sub>	58,2	2,7
650	552 <sub>6</sub>	556	0,8	0,276 <sub>18</sub>	0,237	16,5	48,7 <sub>1</sub>	52,3	6,8
<b>AAD (%)</b>			<b>0,5</b>			<b>16,2</b>			<b>3,3</b>

Tableau A - 17. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées d'esters.

	T <sub>c</sub> (K)			ρ <sub>c</sub> (kg/m <sup>3</sup> )			T <sub>b</sub> (K)		
	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)
Acétate de méthyle	515	507	1,6	319	325	1,8	326	330	1,2
Acétate d'éthyle	543	523	3,8	309	308	0,3	353	350	0,8
Propionate de méthyle	536	530	1,1	305	312	2,2	350	353	0,7
Propionate d'éthyle	563	546	3,1	295	296	0,3	375	372	0,7
Oléate de méthyle	783	764	2,5	229	280	18,2	622	617	0,8
Palmitate de méthyle	761	769	1,1	230	250	7,9	598	598	0,1

## Annexe 12

### Résultats des simulations des molécules oxygénées multifonctionnelles

Tableau A - 18. Masses volumiques liquides à saturation, pressions de saturation et enthalpies de vaporisation expérimentales (DIPPR) et calculées de molécules oxygénées multifonctionnelles.

<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			<i>P</i> (MPa)			<i>H</i> <sub>vap</sub> (kJ/mol)		
	sim.	exp.	<i>AAD</i>	sim.	exp.	<i>AAD</i>	sim.	exp.	<i>AAD</i>
<b>1,2-ethanediol</b>									
500	903 <sub>4</sub>	943	4,2	0,272 <sub>30</sub>	0,2307	17,7	48,3 <sub>3</sub>	50,4	4,2
550	847 <sub>5</sub>	890	4,8	0,800 <sub>49</sub>	0,7153	11,8	43,2 <sub>2</sub>	45,1	4,3
600	778 <sub>5</sub>	826	5,8	1,939 <sub>70</sub>	1,752	10,7	37,3 <sub>3</sub>	38,9	4,1
625	738 <sub>4</sub>	789	6,5	2,833 <sub>100</sub>	2,563	10,5	33,5 <sub>3</sub>	35,2	4,8
<i>AAD</i> (%)			<b>5,3</b>			<b>12,7</b>			<b>4,4</b>
<b>1,3-propanediol</b>									
450	918 <sub>3</sub>	948	3,2	0,0329 <sub>60</sub>	0,0313	5,1	58,5 <sub>4</sub>	61,6	5,0
500	874 <sub>3</sub>	908	3,8	0,163 <sub>16</sub>	0,1447	12,5	53,5 <sub>3</sub>	57,0	6,2
550	816 <sub>3</sub>	863	5,4	0,502 <sub>33</sub>	0,4906	2,3	47,5 <sub>5</sub>	51,8	8,3
600	750 <sub>4</sub>	808	7,2	1,215 <sub>59</sub>	1,344	9,6	40,8 <sub>3</sub>	45,5	10,4
<i>AAD</i> (%)			<b>4,9</b>			<b>7,4</b>			<b>7,5</b>
<b>1,5-pentanediol</b>									
450	878 <sub>4</sub>	889	1,2	0,0099 <sub>20</sub>	0,0109	9,2	69,4 <sub>4</sub>	68,5	1,3
500	833 <sub>3</sub>	847	1,7	0,0658 <sub>64</sub>	0,0682	3,6	62,5 <sub>4</sub>	65,1	3,9
550	780 <sub>3</sub>	796	2,0	0,243 <sub>22</sub>	0,2965	18,1	55,4 <sub>3</sub>	60,7	8,7
600	721 <sub>4</sub>	730	1,2	0,703 <sub>39</sub>	0,9914	29,1	47,5 <sub>4</sub>	54,6	12,9
<i>AAD</i> (%)			<b>1,5</b>			<b>15,0</b>			<b>6,7</b>
<b>1,5-pentanedial</b>									
420	859 <sub>2</sub>	878	2,2	0,032 <sub>4</sub>	0,029	9,1	49,8 <sub>2</sub>	49,5	0,5
460	819 <sub>1</sub>	830	1,4	0,091 <sub>6</sub>	0,099	8,0	46,7 <sub>2</sub>	46,1	1,2
500	774 <sub>2</sub>	778	0,5	0,233 <sub>11</sub>	0,264	11,8	43,0 <sub>1</sub>	42,3	1,7
540	725 <sub>3</sub>	719	0,8	0,534 <sub>26</sub>	0,594	10,1	38,8 <sub>2</sub>	37,8	2,7
580	671 <sub>4</sub>	651	3,2	1,040 <sub>37</sub>	1,174	11,4	34,3 <sub>2</sub>	32,3	6,3
<i>AAD</i> (%)			<b>1,6</b>			<b>10,1</b>			<b>2,5</b>
<b>1,2-diméthoxyéthane</b>									
370	774 <sub>2</sub>	779	0,7	0,142 <sub>9</sub>	0,149	4,6	32,6 <sub>2</sub>	31,8	2,5
390	747 <sub>2</sub>	755	1,0	0,245 <sub>12</sub>	0,260	5,9	30,9 <sub>1</sub>	30,3	2,1
410	718 <sub>2</sub>	728	1,4	0,398 <sub>17</sub>	0,427	6,9	29,1 <sub>1</sub>	28,6	1,7
430	692 <sub>3</sub>	700	1,2	0,679 <sub>29</sub>	0,665	2,2	27,2 <sub>1</sub>	26,8	1,6
450	658 <sub>2</sub>	669	1,5	0,984 <sub>27</sub>	0,989	0,5	25,1 <sub>1</sub>	24,7	1,6
470	622 <sub>2</sub>	634	1,9	1,406 <sub>33</sub>	1,418	0,8	22,8 <sub>1</sub>	22,3	2,1
<i>AAD</i> (%)			<b>1,3</b>			<b>3,5</b>			<b>1,9</b>
<b>2-méthoxyéthanol</b>									
360	887 <sub>3</sub>	902	1,6	0,028 <sub>4</sub>	0,027	1,6	44,4 <sub>2</sub>	42,0	5,8
380	865 <sub>3</sub>	881	1,8	0,059 <sub>9</sub>	0,057	3,1	42,4 <sub>2</sub>	40,7	4,2

420	819 <sub>2</sub>	837	2,1	0,209 <sub>12</sub>	0,194	7,7	38,9 <sub>2</sub>	37,9	2,6
460	769 <sub>2</sub>	787	2,2	0,554 <sub>26</sub>	0,515	7,6	35,0 <sub>2</sub>	34,8	0,7
480	742 <sub>3</sub>	759	2,2	0,884 <sub>52</sub>	0,782	13,1	32,6 <sub>3</sub>	33,0	1,1
<b>AAD (%)</b>			<b>2,0</b>			<b>6,6</b>			<b>2,9</b>
<b>Diéthylène glycol</b>									
525	895 <sub>4</sub>	924	3,1	0,151 <sub>17</sub>	0,121	25,0	56,3 <sub>4</sub>	56,0	0,6
550	870 <sub>3</sub>	897	3,0	0,255 <sub>22</sub>	0,217	17,7	53,9 <sub>4</sub>	52,5	2,8
600	806 <sub>5</sub>	839	3,9	0,672 <sub>66</sub>	0,573	17,2	47,2 <sub>5</sub>	44,7	5,6
650	736 <sub>5</sub>	768	4,2	1,561 <sub>85</sub>	1,269	23,0	39,5 <sub>4</sub>	35,5	11,2
<b>AAD (%)</b>			<b>3,6</b>			<b>20,7</b>			<b>5,0</b>
<b>1,2-Propanediol</b>									
425	908 <sub>4</sub>	923	1,7	0,028 <sub>5</sub>	0,030	6,0	59,4 <sub>5</sub>	57,7	2,9
450	887 <sub>4</sub>	897	1,2	0,069 <sub>9</sub>	0,071	3,8	56,4 <sub>5</sub>	55,5	1,6
500	835 <sub>4</sub>	838	0,3	0,325 <sub>21</sub>	0,316	2,7	50,0 <sub>4</sub>	50,3	0,6
550	769 <sub>3</sub>	762	1,0	0,919 <sub>42</sub>	1,112	17,3	42,5 <sub>4</sub>	43,3	1,9
<b>AAD (%)</b>			<b>1,0</b>			<b>7,5</b>			<b>1,8</b>
<b>Glycérol</b>									
600	977 <sub>3</sub>	1024	4,5	0,269 <sub>34</sub>	0,257	4,4	62,6 <sub>5</sub>	61,3	2,2
650	925 <sub>5</sub>	972	4,9	0,666 <sub>19</sub>	0,680	2,1	56,4 <sub>6</sub>	55,0	2,5
700	864 <sub>4</sub>	913	5,3	1,427 <sub>77</sub>	1,491	4,5	50,0 <sub>4</sub>	47,9	4,5
750	797 <sub>5</sub>	840	5,2	2,863 <sub>169</sub>	2,830	1,2	40,8 <sub>7</sub>	39,3	3,7
<b>AAD (%)</b>			<b>5,0</b>			<b>3,1</b>			<b>3,2</b>
<b>Catechol</b>									
500	1022 <sub>3</sub>	1035	1,2	0,0618 <sub>72</sub>	0,0626	1,2	56,5 <sub>3</sub>	55,9	1,1
550	967 <sub>3</sub>	978	1,1	0,204 <sub>21</sub>	0,2153	5,3	51,8 <sub>3</sub>	54,1	4,2
600	903 <sub>5</sub>	914	1,2	0,549 <sub>43</sub>	0,6029	8,9	46,2 <sub>3</sub>	51,8	10,8
650	835 <sub>5</sub>	840	0,6	1,219 <sub>83</sub>	1,4531	16,1	40,2 <sub>4</sub>	48,9	17,8
<b>AAD (%)</b>			<b>1,0</b>			<b>7,9</b>			<b>8,5</b>
<b>Quinol</b>									
550	1030 <sub>4</sub>	-		0,105 <sub>15</sub>	0,0799	31,4	64,5 <sub>3</sub>	65,2	1,1
600	974 <sub>3</sub>	-		0,259 <sub>22</sub>	0,2611	0,8	58,7 <sub>3</sub>	61,1	3,9
650	920 <sub>4</sub>	-		0,761 <sub>57</sub>	0,6857	11,0	52,4 <sub>3</sub>	56,2	6,7
700	850 <sub>5</sub>	-		1,591 <sub>54</sub>	1,532	3,8	45,1 <sub>4</sub>	50,2	10,2
<b>AAD (%)</b>						<b>11,8</b>			<b>5,5</b>
<b>Guaiacol</b>									
450	967 <sub>2</sub>	979	1,2	0,051 <sub>10</sub>	0,0472	7,4	48,6 <sub>3</sub>	52,9	8,1
500	923 <sub>4</sub>	922	0,0	0,173 <sub>11</sub>	0,1676	3,2	45,4 <sub>3</sub>	48,2	5,8
550	870 <sub>4</sub>	858	1,4	0,460 <sub>21</sub>	0,4561	0,9	41,2 <sub>3</sub>	42,8	3,7
600	802 <sub>4</sub>	782	2,6	0,986 <sub>24</sub>	1,068	7,7	36,3 <sub>3</sub>	36,1	0,5
<b>AAD (%)</b>			<b>1,3</b>			<b>4,8</b>			<b>4,5</b>
<b>p-méthoxyphénol</b>									
500	968 <sub>3</sub>	964	0,4	0,087 <sub>13</sub>	0,0641	35,7	55,4 <sub>3</sub>	55,2	0,3
550	918 <sub>3</sub>	910	0,9	0,253 <sub>13</sub>	0,2104	20,3	50,8 <sub>3</sub>	50,5	0,6
600	857 <sub>4</sub>	849	0,9	0,600 <sub>32</sub>	0,5281	13,6	45,5 <sub>2</sub>	45,0	1,0
650	777 <sub>5</sub>	779	0,3	1,283 <sub>51</sub>	1,124	14,2	38,4 <sub>3</sub>	38,5	0,3
<b>AAD (%)</b>			<b>0,6</b>			<b>20,9</b>			<b>0,6</b>

Tableau A - 19. Températures critiques, masses volumiques critiques et températures normales d'ébullition expérimentales (DIPPR) et calculées de molécules oxygénées multifonctionnelles.

	T <sub>C</sub> (K)			ρ <sub>C</sub> (kg/m <sup>3</sup> )			T <sub>b</sub> (K)		
	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)	sim.	exp.	AAD(%)
1,2-ethanediol	727	720	1,0	341	325	4,9	460	470	2,2
1,3-propanediol	727	724	0,5	322	-		485	488	0,5
1,5-pentanediol	740	-		298	-		515	512	0,5
1,5-pentanedial	693	-		292	-		463	461	0,3
1,2-diméthoxyéthane	541	536	1,0	294	333	11,7	359	358	0,2
2-méthoxyéthanol	617	597	3,4	308	289	6,4	396	398	0,4
Diéthylène glycol	760	745	2,0	332	-		508	518	1,8
1,2-propanediol	708	-		318	-		462	461	0,3
Glycérol	864	850	1,6	377	-		554	561	1,2
Catechol	789	-		360	-		519	519	0,1
Quinol	843	-		375	-		550	559	1,6
Guaiacol	759	-		346	-		477	478	0,2
p-Méthoxyphénol	773	-		347	-		506	518	2,3