

N° d'ordre : 2173

THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : **Science des Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'environnement**

Par

HADJ-KALI Mohamed Kamel

Ingénieur en Génie Chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

**APPLICATION DE LA SIMULATION MOLECULAIRE POUR LE
CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR DES NITRILES ET
POUR LA PREDICTION DES AZEOTROPES.**

Soutenue le mercredi 8 décembre 2004 à 10H devant le jury composé de :

M.	MIJOULE Claude	Président
M.	GERBAUD Vincent	Directeur de thèse
	RICHON Dominique	Rapporteur
	UNGERER Philippe	Rapporteur
	JOULIA Xavier	Membre
	LETOURNEAU Jean Jacques	Membre

Résumé en Français

La simulation moléculaire est un outil précieux pour la prédiction de propriétés thermodynamiques des molécules pour lesquelles les données sont rares. Basée sur la thermodynamique statistique, la simulation moléculaire nécessite des techniques d'échantillonnage des états du système efficaces et une description précise des interactions énergétiques au sein du système au travers d'un champ de force. Ce dernier doit être précis pour réaliser des prédictions de qualité comparable à celle des mesures expérimentales. La généralité d'un champ de force est souhaitable et est acquise en utilisant des paramètres pour des groupes chimiques qui permettent de recomposer les molécules chimiques.

Nous contribuons à l'élaboration d'un champ de force générique en optimisant des paramètres de Lennard Jones de la contribution de Van der Waals pour le groupe nitrile. Pour cela, des simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo et des simulations de la phase liquide condensée dans l'ensemble isobare – isotherme NPT sont réalisées. Le caractère polaire des nitriles nécessite de prendre en compte la contribution électrostatique au travers de charges ponctuelles issues d'une analyse de population de type MEP ou Mulliken. Les paramètres de Lennard Jones régressés avec l'analyse MEP reproduisent très bien les propriétés liquide et vapeur de l'acétonitrile, mieux qu'avec l'analyse Mulliken et les paramètres de Lennard Jones associés. Mais la transférabilité (prédiction des propriétés du propionitrile et n-butyronitrile sans ajustement des paramètres) est démontrée pour la seule analyse Mulliken. Des critères de transférabilité des paramètres pour les molécules polaires sont énoncés : cohérence des charges ponctuelles sur les séries chimiques homologues, pertinence physique des paramètres de Lennard Jones.

Une autre contribution consiste à élaborer une méthodologie de recherche des éventuels azéotropes pour des fluides de Lennard Jones. Elle combine des critères macroscopiques de Génie des Procédés et un enchaînement de simulations moléculaires dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo et un mouvement d'échange d'identité original.

Résumé en Anglais

Application of molecular simulation for the calculation of liquid – vapour equilibria of nitriles and for the prediction of azeotropes

Molecular simulation is invaluable for the prediction of thermodynamic properties for molecules for which the data are rare. Based on statistical thermodynamics, molecular simulation requires efficient sampling techniques of the system states and a precise force field that describe the energy interactions within the system. The precision of a force field conditions that of the predictions which can be closed to that of experimental measurements. Generic force fields are acknowledged by using parameters for chemical groups which compose the chemical molecules.

We contribute to the development of a generic force field by optimizing Lennard Jones parameters in the Van der Waals contribution for the nitrile group. Simulations of liquid - vapor equilibria using Gibbs ensemble Monte Carlo and simulations of the condensed liquid phase using NPT simulations are carried out. The polar character of nitriles requires the electrostatic contribution through atomic charges to be considered, two population analysis MEP and Mulliken are compared. The set of Lennard Jones parameters regressed with MEP charges reproduces accurately the liquid and vapor properties of acetonitrile, better than with Mulliken charges and their associated Lennard Jones parameters. But the parameter transferability (prediction of properties of propionitrile and n-butyronitrile without adjustment of the parameters) is effective only for Mulliken charges. Criteria of parameter transferability for polar molecules are stated: coherence of the atomic charges in homologous chemical series, physical relevance of the Lennard Jones parameters.

The second contribution consists in a methodology for the search of possible azeotropes for Lennard Jones fluids. It combines macroscopic criteria of chemical engineering and a sequence of Gibbs ensemble and a novel identity exchange movement developed within the Grand Canonical ensemble formalism.

Discipline : **Génie des Procédés**

Mots Clés : **Simulation Moléculaire, Equilibre liquide – vapeur, Nitrile, Azéotrope**

Laboratoire : **Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, Toulouse, France**

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (CNRS, UMR 5503) sous la direction de Joël Bertrand au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés dirigé par Xavier Joulia.

C'est en premier lieu à Joël Bertrand, son directeur, que je dois exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour tous ses efforts qui nous ont permis d'intégrer au plus vite les nouveaux locaux et de tourner une nouvelle page.

Je remercie ensuite Xavier Joulia, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieur en Arts Chimiques et Technologiques, de m'avoir accueilli dans son équipe depuis mon stage de DEA et donc depuis mon arrivée ici en France, où j'ai retrouvé une vraie nouvelle famille. Puissent-ils tous, des permanents aux doctorants, trouver ici mes remerciements les plus sincères.

C'est un grand honneur pour moi de remercier le Professeur Dominique Richon, de l'École des Mines de Paris, d'avoir accepté de juger ce travail et d'y apporter sa touche particulière.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Jean Jaques Letourneau, Maître Assistant à l'École des Mines d'Albi, pour avoir accepté notre invitation et de pouvoir le compter parmi les membres de jury.

J'exprime également ma gratitude au Professeur Philippe Ungerer, de l'Université de Paris-Sud d'Orsay et Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole, qui a accepté de mettre sa compétence exceptionnelle en simulation moléculaire, et celle de son équipe, à notre service tout au long de cette thèse et en faisant partie du jury. J'ai une pensée particulière à Marie Lagache et tous les membres du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, permanents et doctorants, qui m'ont accueilli de la meilleure des manières durant un stage très enrichissant.

Je dois également avouer que j'ai pris du plaisir à travailler, pour les calculs de chimie quantique, avec Corinne Dufaure, Jérôme Roques et le Professeur Claude Mijoule, membres du Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse. Je suis encore doublement reconnaissant au Professeur Claude Mijoule d'avoir, d'une part, accepté de faire partie de ce jury et, d'autre part, de son accueil chaleureux de chaque fois et de sa disponibilité aux moments les plus difficiles.

Si je laisse Vincent en dernier, c'est parce qu'il m'est vraiment difficile de le remercier comme il se doit ; car si ce travail de recherche s'est achevé dans le terme convenu et si ce manuscrit a vu le jour à temps, c'est en grande partie dû à son implication maximale, du début à la fin, et sur tous les plans. L'avoir eu comme directeur de thèse a été l'une des clés de la réussite de ce travail.

Enfin, mes derniers mots sont adressés à mon épouse, pour son soutien, plus important qu'elle ne le croit, et pour sa patience durant la rédaction de ce manuscrit.

Je dédie ce travail :

*A ma petite Tasnim, à Mouna et Khawla,
Mohamed Amine, Sabir, Isshaq, et Abderrahmane ;
Ainsi qu'à toute ma famille.*

Chapitre I.	Introduction générale	I-1
Chapitre II.	Notions théoriques	II-1
A.	Thermodynamique statistique.....	II-1
1.	Introduction	II-1
2.	Moyenne	II-1
a.	Mesure expérimentale : la moyenne temporelle.....	II-1
b.	Prédiction numérique : la moyenne d'ensemble.....	II-2
3.	Notion d'ensemble statistique.....	II-2
a.	Exemple préliminaire	II-2
b.	Le concept d'ensemble statistique	II-3
i.	L'ensemble canonique NVT ou $NV\beta$	II-4
ii.	L'ensemble microcanonique NVE.....	II-9
iii.	L'ensemble isobare isotherme NPT	II-10
iv.	L'ensemble grand canonique μVT	II-10
c.	Relation entre équation d'état et thermodynamique statistique	II-11
B.	Simulation moléculaire : Techniques d'échantillonnage	II-13
1.	Introduction	II-13
2.	La méthode de Monte Carlo	II-13
a.	Introduction.....	II-13
b.	Les générateurs de nombres aléatoires.....	II-14
c.	Exemple illustratif	II-15
d.	Echantillonnage uniforme.....	II-16
e.	Sample mean integration : échantillonnage aléatoire	II-18
f.	Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre.....	II-19
g.	Algorithme de Metropolis.....	II-20
3.	Dynamique moléculaire	II-22
a.	Introduction.....	II-22
b.	Équations du mouvement.....	II-23
c.	Discrétisation. Algorithme de Verlet	II-24
d.	Thermostats T et P	II-26
4.	Ergodicité	II-27
5.	Monte Carlo ou dynamique moléculaire ?	II-28
6.	Les techniques de calcul	II-29
a.	Moyenne, fluctuations et fonctions de corrélation	II-29
b.	Erreur statistique	II-30

c.	Effets de bord et interaction à longue distance	II-30
d.	Traitement des interactions à longues distance	II-32
e.	Le biais configurationnel.....	II-33
f.	Démarrer une simulation	II-33
C.	Simulation moléculaire : Champs de force	II-35
1.	La mécanique quantique	II-35
a.	Différentes approximations.....	II-35
b.	L'Hamiltonien généralisé et les méthodes ab-initio.....	II-37
c.	Les méthodes semi-empiriques	II-38
d.	Théorie de la fonction de la densité	II-39
e.	Analyse de population	II-39
i.	Analyse de Mulliken	II-40
ii.	Analyse MEP (Molecular Electrostatic Potential).....	II-41
iii.	Analyse NBO (Natural Bond Orbitals).....	II-41
2.	La mécanique moléculaire.....	II-42
a.	Les énergies intramoléculaires – énergie liantes	II-44
b.	Les énergies intermoléculaires – énergie non-liantes à longue portée	II-45
i.	Interaction électrostatique	II-45
ii.	Interaction de polarisation	II-46
c.	Les énergies intermoléculaires – énergie non-liantes à courte portée	II-46
i.	Interaction de Van der Waals.....	II-46
ii.	La liaison d'hydrogène	II-49
d.	Modèles de champ de force	II-50
i.	Modèle All Atom (AA).....	II-50
ii.	Modèle United Atom (UA)	II-50
iii.	Modèle Anisotropic United Atom (AUA).....	II-50
e.	Optimisation du potentiel de Lennard-Jones avec le modèle AUA	II-51
i.	Calcul des dérivées par différence finie	II-53
ii.	Calcul des dérivées par la méthode des fluctuations	II-53
f.	Choix du champ de force	II-54
D.	Equilibres liquide – vapeur.....	II-55
1.	Conditions thermodynamiques des équilibres liquide – vapeur	II-55
a.	Degré de liberté	II-55
b.	La règle de phase.....	II-55
c.	La formule de Clapeyron et expressions dérivées	II-56
d.	La condition d'équilibre liquide – vapeur	II-56

2.	Modèles thermodynamiques de calcul des équilibres liquide-vapeur	II-57
a.	Les équations d'état	II-59
i.	L'équation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants	II-60
ii.	Les équations d'état dérivées du développement du viriel	II-61
iii.	Les équations d'état cubique	II-62
b.	Les modèles de coefficients d'activité	II-66
i.	Les grandeurs d'excès	II-66
ii.	La relation de Gibbs – Duhem	II-66
iii.	Les modèles semi-prédictifs.....	II-67
iv.	Les modèles prédictifs de contribution de groupes.....	II-69
c.	Autres modèles de prédiction des équilibres entre phase	II-70
d.	Les règles de mélange	II-70
3.	Calcul des équilibres liquide vapeur par simulation moléculaire	II-73
a.	Les méthodes de simulation directe.....	II-73
i.	La simulation des deux phases à interface explicite.....	II-73
ii.	La simulation dans l'ensemble de Gibbs	II-74
iii.	Biais configurationnel	II-76
iv.	Approche du point critique	II-77
b.	Les méthodes de simulation indirecte.....	II-79
i.	La méthode d'insertion d'une particule test	II-79
ii.	La méthode d'intégration de Gibbs-Duhem	II-81
iii.	Pseudo-ensembles	II-82
iv.	« Semigrand ensemble »	II-83
E.	Conclusion	II-84

Chapitre III. Développement d'un champ de force pour les nitriles III-1

A.	Introduction	III-1
B.	Détermination d'un potentiel générique pour le groupe nitrile	III-2
1.	Utilité des potentiels génériques.....	III-2
2.	Méthodologie d'optimisation des paramètres	III-3
3.	Choix de la molécule de référence	III-4
4.	Résumé de la méthodologie d'obtention d'un potentiel générique	III-6
C.	Calculs quantiques préliminaires	III-7
1.	Optimisation de la géométrie.....	III-7
a.	Acétonitrile.....	III-8
b.	Propionitrile.....	III-9

c.	n-butyronitrile.....	III-10
2.	Charges ponctuelles.....	III-11
3.	Constantes des potentiels intramoléculaires.....	III-13
D.	Simulations moléculaires.....	III-14
1.	Détails pratiques des simulations moléculaires.....	III-14
a.	Méthodes d'échantillonnage.....	III-14
b.	Taille des systèmes, corrections et durée des simulations.....	III-14
i.	Nombre de molécules.....	III-14
ii.	Choix de la distribution statistique des mouvements de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.....	III-15
iii.	Choix des seuils de coupure des interactions longue portée.....	III-16
iv.	La sommation Ewald.....	III-16
v.	Choix du nombre de configurations échantillonnées.....	III-17
vi.	Choix de la conformation semi-flexible ou flexible.....	III-17
c.	Liste des simulations.....	III-18
d.	Initialisation des paramètres énergétiques du champ de force.....	III-18
e.	Type d'analyse des résultats.....	III-19
2.	Simulations moléculaires.....	III-20
a.	Charges ponctuelles MEP.....	III-20
i.	Optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile avec les charges MEP.....	III-20
ii.	Calcul des propriétés d'équilibre liquide – vapeur et monophasiques.....	III-21
iii.	Estimation du point critique avec les charges MEP.....	III-25
iv.	Transférabilité du potentiel basé sur les charges MEP.....	III-26
v.	Discussion sur les paramètres de Lennard-Jones optimisés avec les charges MEP.....	III-28
vi.	Conclusion sur les simulations avec les charges MEP.....	III-29
b.	Charges ponctuelles Mulliken.....	III-30
i.	Optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile avec les charges Mulliken.....	III-31
ii.	Calcul des propriétés d'équilibre liquide – vapeur et monophasiques.....	III-32
iii.	Estimation du point critique avec les charges Mulliken.....	III-34
iv.	Discussion sur les paramètres de Lennard-Jones optimisés avec les charges de Mulliken.....	III-34
v.	Transférabilité du potentiel basé sur les charges Mulliken.....	III-35
vi.	Conclusion sur les simulations avec les charges Mulliken.....	III-40
E.	Conclusions sur la détermination d'un potentiel générique.....	III-41

Chapitre IV.	Prédiction des azéotropes par simulation moléculaire	IV-1
A.	Introduction	IV-1
B.	Développement de la méthodologie.	IV-2
1.	Travaux antérieurs.....	IV-2
2.	Mouvement de changement d'identité de particule et l'ensemble Grand Canonique	IV-4
3.	Propriétés des azéotropes.....	IV-7
C.	Description de l'algorithme	IV-7
D.	Résultats.....	IV-9
1.	Détails des calculs	IV-9
2.	Première étape : recherche préliminaire des azéotropes.....	IV-11
3.	Deuxième étape : détermination précise de l'azéotrope	IV-11
E.	Discussion et conclusions.....	IV-14
Chapitre V.	Conclusion générale et perspectives	V-1
Références		
Annexe I.	Outils de calcul en mécanique statistique	Annexe I-1
AI.1	L'approximation de Stirling	Annexe I-1
AI.2	Distribution binomiale et multinomiale	Annexe I-1
Annexe II.	Passage des moyennes statistiques aux propriétés thermodynamiques	Annexe II-3
Annexe III.	Code de calcul GIBBS	Annexe III-5
AIII.1	Description générale du code de calcul utilisé.....	Annexe III-5
AIII.2	Organigramme simplifié.....	Annexe III-6
AIII.3	Fichiers d'entrée	Annexe III-7
AIII.3.a.	molecule.dat	Annexe III-7
AIII.3.b.	control.dat.....	Annexe III-8
AIII.3.c.	potparam.dat.....	Annexe III-9
Annexe IV.	Analyse de population complémentaire.....	Annexe IV-10

Chapitre I. Introduction générale

La connaissance des équilibres entre phases est importante pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide – liquide. Lorsque les données sont absentes, des modèles thermodynamiques peuvent les générer, comme des modèles de coefficient d'activité et des équations d'état présentés dans le chapitre II. Cependant, dès l'instant où les interactions sont non négligeables, les constituants en présence se comportent de façon non idéale et les modèles thermodynamiques nécessitent des paramètres empiriques d'interaction binaire régressés à partir de données expérimentales existantes et souvent incomplètes. La conséquence de cette régression empirique est que la valeur prédictive de tels modèles est faible. C'est un inconvénient sérieux sachant l'énorme différence entre le nombre de constituants chimiques référencés dans les Chemical Abstract Series (plus de 15 millions) et le nombre de données d'équilibre de phase (à peine 30 000) disponibles dans les bases de données les plus complètes.

Des modèles thermodynamiques macroscopiques à qualités prédictives ont aussi été proposés : ASOG, UNIFAC seuls ou associés à une règle de mélange complexe type PSRK, MHV2 ou Wong Sandler. Ils emploient le concept intéressant d'additionner des contributions chimiques de groupe pour prédire la valeur des paramètres d'interaction binaire. Mais la précision des données obtenues est inégale, à moins que des sous-groupes secondaires voire ternaires soient définis, gâchant l'intérêt de la méthode du fait de l'introduction de plus de complexité : Modified UNIFAC, etc,

Cet état de fait est une incitation pour l'arrivée de nouvelles méthodes permettant de prévoir des propriétés physico-chimiques avec une grande précision. Parmi ces nouveaux outils, la simulation moléculaire a émergé comme un outil complémentaire pour construire les passerelles entre les détails microscopiques d'un système (atomes, interactions énergétiques, distribution des molécules, etc.) et les propriétés macroscopiques d'intérêt pour le Génie des Procédés (état physique, coefficients de transfert, propriétés d'équilibre, etc.). Ces passerelles sont désormais possibles grâce d'une part aux concepts de thermodynamique statistique qui est, par ailleurs, à l'origine de la majorité des modèles thermodynamiques employés en Génie des Procédés, et d'autre part à l'augmentation continue de la puissance des ordinateurs qui a permis, en quelques années, de réduire considérablement les temps de calcul de plusieurs jours à quelques heures.

Comportant beaucoup d'analogies avec la vraie expérimentation de laboratoire, la simulation moléculaire réalise fondamentalement des expériences numériques directement sur les systèmes modèles qui visent à générer un grand nombre de configurations sur lesquelles des propriétés sont moyennées et égalisées à leur valeur macroscopique grâce au premier principe de la thermodynamique statistique. Outre cette fonction de production de données physico-chimiques précises qui est l'objectif principal de la thèse, la simulation moléculaire est et sera de plus en plus dans le futur une source de connaissance des

phénomènes se déroulant à l'échelle moléculaire [Chen et Mathias, 2002 ; De Pablo et Escobedo, 2002 ; Sandler 2003].

Le chapitre II rappelle les concepts essentiels de la thermodynamique statistique, les techniques d'échantillonnage et les modèles de mécanique moléculaire employés en simulation moléculaire. La relation avec les modèles thermodynamiques macroscopiques est aussi présentée ainsi que les principales classes de modèles représentant les équilibres liquide – vapeur en Génie des Procédés.

On recense généralement trois verrous scientifiques pour l'application de la simulation moléculaire en Génie des Procédés [Gerbaud, 2003] :

- (i) la modélisation détaillée des interactions ; particulièrement entre composés polaires, éventuellement des électrolytes ; pour dépasser les modèles moléculaires actuels qui s'appliquent aux corps peu polarisés comme les hydrocarbures linéaires et les modèles thermodynamiques macroscopiques non extrapolables et trop peu universels.
- (ii) l'élaboration de méthodologies théoriques permettant le calcul direct des propriétés qui intéressent le Génie des Procédés. En effet, les méthodes de simulation moléculaire actuelles permettent d'obtenir des propriétés d'ensemble (courbe d'équilibre liquide – vapeur) mais c'est presque toujours un point particulier (azéotrope, température de rosée, coordonnées critiques, ...) qui manque en Génie des Procédés.
- (iii) L'intégration des mécanismes moléculaires dans des modèles multiéchelles applicables pour l'étude de systèmes macroscopiques et de leurs propriétés.

Le chapitre III s'attaque au premier verrou en définissant une démarche pour déterminer des paramètres énergétiques de Lennard Jones, epsilon (ϵ) et sigma (σ), génériques pour le groupe $C\equiv N$ des nitriles. On appelle nitriles les composés comportant le groupe *cyano* ($C\equiv N$) lié à une chaîne alkyle ou phényle ($R-C\equiv N$). Ce sont des molécules polaires d'intérêt industriel certain :

- Solvants industriels sélectifs dans des procédés divers comme l'extraction des cires et des graisses,
- Intermédiaires de synthèse pour des produits pharmaceutiques et des pesticides,
- Intermédiaires pour la fabrication de fibres textiles (l'acrylonitrile).

Pour cela, nous avons appliqué la méthodologie proposée par Ungerer *et al.* [2000] et appliqué sur les n-alcanes pour l'obtention des paramètres epsilon (ϵ) et sigma (σ) des n-alcanes¹. Les résultats montrent qu'il est possible de régresser ces paramètres pour le groupe $C\equiv N$ sur une molécule nitrile de référence, l'acétonitrile, et de les employer avec succès pour prédire, sans aucun nouvel ajustement, les propriétés d'autres nitriles. La qualité des prédictions en terme de précision est remarquable et confirme le potentiel de la simulation moléculaire pour la prévision de propriétés thermodynamiques précises. Cependant, une

¹ Notons, cependant, que l'utilisation du modèle AUA (Anisotropic United Atom) pour la détermination des paramètres énergétiques des groupements CH_2 et CH_3 des n-alcanes nécessite l'optimisation d'un troisième paramètre delta (δ) qui définit la distance entre le carbone et le centre de force du groupement chimique étudié. Pour les nitriles, $\delta=0$.

attention particulière doit être portée à l'obtention des charges ponctuelles utilisées dans l'évaluation de la contribution électrostatique de l'énergie d'interaction. En effet, les deux jeux de charges électrostatiques utilisés dans ce travail sont issus d'une analyse de population différente : l'analyse Mülliken classique et l'analyse MEP basée sur le calcul de la surface de potentiel. Les résultats obtenus permettent d'énoncer les critères d'obtention d'un jeu de paramètres de Lennard Jones transférable et montrent l'attention qu'il faut porter à l'étude préliminaire de mécanique quantique.

Le chapitre IV répond au deuxième verrou en proposant une méthodologie pour la prédiction des azéotropes de mélanges binaires. Au-delà de leur signification de non idéalité du mélange, l'importance des azéotropes est reconnue puisqu'elle conditionne directement la faisabilité et la conception des procédés de distillation. En particulier, essentielle est la capacité de prévoir si un mélange donné forme un ou plusieurs azéotropes et de calculer les conditions appropriées de composition, température et pression qui y sont associées. La méthodologie est basée sur la combinaison, d'une part, de propriétés macroscopiques des azéotropes fréquemment utilisées en Génie des Procédés par l'introduction de la constante d'équilibre K_i définie comme le rapport des fractions molaires du constituant i en phase vapeur et en phase liquide, et d'autre part, de propriétés de thermodynamique statistique permettant d'échantillonner correctement un système moléculaire possédant un azéotrope en progressant le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur. Cette progression s'effectue par une succession de simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé et de mouvements de changement d'identité. Se basant sur la fonction de partition de l'ensemble grand canonique, on démontre que la probabilité d'acceptation du mouvement de changement d'identité est égale au produit des deux mouvements classiques d'insertion et de destruction. Appliqués dans ce travail à des fluides simples de Lennard Jones, les résultats sont concluants et des pistes pour l'étendre aux fluides réels sont proposées.

Le chapitre V est consacré à la Conclusion générale.

Chapitre II. Notions théoriques

Ce chapitre présente des notions théoriques sur la thermodynamique statistique et sur la simulation moléculaire (méthodes d'échantillonnage et champs de forces). Un accent particulier est porté sur tout ce qui concerne la simulation des équilibres liquide – vapeur dont la modélisation à l'échelle macroscopique fait l'objet d'une partie complémentaire en fin de chapitre. On trouvera des compléments dans diverses références bibliographiques [Mc Quarry, 1976 ; Allen et Tildesley, 1987 ; Frenkel et Smit, 1996 ; Dugas, 2000 ; Leach, 1999] mais aussi dans un site web dédié du « Computational Molecular Science and Engineering Forum » présentant des matériaux pédagogiques en ligne (<http://www.ecs.umass.edu/che/am3/AIChEcour.html>).

A. *Thermodynamique statistique*

1. Introduction

La thermodynamique statistique est la discipline fondamentale de la thermodynamique utilisée en Génie des Procédés. En connaître les principes, les hypothèses et les théories permet de mieux comprendre les modèles macroscopiques et leurs limites mais permet aussi de comprendre l'intérêt et le potentiel de la simulation moléculaire.

2. Moyenne

a. Mesure expérimentale : la moyenne temporelle.

Lorsqu'on mesure une propriété macroscopique M , par exemple la température, la valeur obtenue est le résultat des mouvements chaotiques et des collisions d'un très grand nombre de molécules (l'exemple du mouvement brownien). Ainsi, si cette propriété était observée sur une très petite échelle de temps (par exemple 10^{-8} s), on remarquerait que c'est une quantité fluctuante. En pratique, cependant, le temps de mesure macroscopique est si grand (de l'ordre de 1 ms à 10 s) par rapport à l'échelle de temps des fluctuations que celles-ci ne sont pas observées et que la valeur de la propriété paraît constante. En d'autres termes, les valeurs des propriétés macroscopiques que l'on mesure sont des moyennes temporelles d'un très grand nombre d'états dégénérés du système [Prausnitz, 1999].

Formalisons ce concept en désignant par Γ une configuration particulière du système étudié à un instant donné, et en supposant qu'on peut écrire la valeur instantanée de la propriété M comme une fonction $M(\Gamma)$. Etant donné que le système évolue pendant le moment de la mesure, la valeur de M change et la valeur macroscopique de la propriété M observée expérimentalement est égale à la moyenne temporelle de $M(\Gamma)$ prise sur un long intervalle de temps :

$$M_{obs} = \langle M \rangle_{temps} = \langle M(\Gamma(t)) \rangle_{temps} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} M(\Gamma(t)) dt \quad (\text{II-1})$$

Où les crochets $\langle \rangle$ indiquent qu'il s'agit d'une moyenne et τ le temps d'observation.

b. Prédiction numérique : la moyenne d'ensemble.

Dans les années 1880, Boltzmann et Gibbs ont proposé une approche conceptuelle nouvelle du problème du calcul de la valeur moyenne d'une grandeur physique. A cause de la complexité de l'évolution en fonction du temps de la propriété thermodynamique $M(\Gamma(t))$, Gibbs a suggéré de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne sur un ensemble statistique de configurations. Les configurations qui sont des ensembles de positions et de moments des constituants du système sont distribués selon une densité de probabilité $\rho(\Gamma)$ qui représente le système à un instant donné.

De son coté, Boltzmann a quantifié cette densité en stipulant que la probabilité p de trouver un système, microscopique ou macroscopique, en équilibre à une température T dans une configuration s d'énergie E_s , est donnée par la relation :

$$p_s = Cte \times \exp(-\beta E_s) \quad (\text{II-2})$$

Où la grandeur $\beta = 1/(k_B T)$, appelée facteur de Boltzmann, est probablement la façon la plus naturelle d'exprimer le concept de température puisqu'elle souligne l'inaccessibilité d'une température absolue nulle : lorsque T tend vers 0, β devient infini, ce qui implique une probabilité nulle, k_B étant la constante universelle de Boltzmann égale à $1,38066 \times 10^{-23}$ J/K. Nous allons revenir sur l'origine de ces paramètres et la manière de les obtenir dans le paragraphe concernant les ensembles statistiques usuels. Notons juste ici que c'est cette distribution de probabilité qui est à l'origine de la théorie cinétique des gaz.

3. Notion d'ensemble statistique

a. Exemple préliminaire

Pour faciliter la compréhension des notions « d'ensemble » et de « moyenne d'ensemble », considérons l'exemple suivant. Dans une boîte (qui représente le système réel) se trouvent six balles de même taille mais de couleur différente : une blanche, deux rouges et trois vertes. Sans voir, on tire une balle au hasard, on note sa couleur et on la remet dans la boîte. Si on répète cette opération plusieurs fois, par exemple 1000 fois, on va trouver que le nombre total de balles blanches, rouges et vertes tirées va apparaître dans les proportions 1 : 2 : 3 respectivement. Imaginons, maintenant, qu'on dispose de mille boîtes identiques à la boîte précédente, chacune contenant les mêmes type et nombre de balles : ces mille boîtes représentent un **ensemble**. Si on tire cette fois, instantanément, une balle de chaque boîte et on note sa couleur, la proportion du nombre total des balles blanches, rouges et vertes obtenues respectera de nouveau le rapport 1 : 2 : 3 respectivement [Prausnitz, 1999].

Cet exemple illustre que le résultat d'une expérience répétée sur une seule boîte est identique à celui obtenu avec seulement une expérience sur un ensemble de plusieurs boîtes.

Un tel ensemble, nommé ensemble statistique, est une construction intellectuelle censée représenter à un instant donné les différentes configurations qui, dans le système réel, n'apparaîtraient qu'au cours du temps. Cet ensemble est composé d'un grand nombre de systèmes, tous construits de la même manière, chacun d'eux étant différent et étant une réplique du système réel figé dans l'un des états dégénérés accessibles. S'il y a n états accessibles, il y aura n systèmes dans l'ensemble de telle sorte que chaque état quantique accessible au cours du temps par le système réel est représenté dans l'ensemble par un système dans cet état quantique stationnaire.

b. Le concept d'ensemble statistique

Un ensemble statistique est une collection virtuelle ou mentale d'un nombre A très grand de systèmes construits de façon à être la réplique au niveau thermodynamique du système étudié.

Considérant un système quelconque, son état thermodynamique peut être décrit à l'échelle macroscopique par quelques propriétés macroscopiques comme la température T , la composition x et le volume V . A l'échelle microscopique, une description aussi simple est impossible à cause du grand nombre d'états quantiques possibles ayant les mêmes propriétés macroscopiques fixées : une mole contient $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules et donc le nombre de positions et de moments qui définissent une configuration est incommensurable. Pourtant, notre but est de calculer des propriétés thermodynamiques comme l'énergie et l'entropie de ce système à partir de la connaissance des configurations à l'échelle moléculaire du système et à partir de la forme fonctionnelle d'un potentiel d'interaction moléculaire.

Grâce aux travaux de Maxwell, Boltzmann et en particulier ceux de Gibbs qui est le premier à avoir introduit le concept d'un ensemble statistique, on énonce le postulat suivant :

« Afin de calculer la valeur de n'importe quelle propriété thermodynamique mécanique (par exemple la pression), on calcule sa valeur dans chacun des états quantiques en cohérence avec les quelques paramètres nécessaires pour spécifier le système au sens macroscopique et on fait la moyenne en attribuant le même poids à chaque état quantique possible ».

Autrement dit, la moyenne sur l'ensemble statistique de cette propriété mécanique est égale à la moyenne temporelle macroscopique et donc correspond à la propriété thermodynamique macroscopique que l'on cherche [Diu *et al.*, 1989 ; Allen et Tieldesley, 1987].

$$\overline{X(\Gamma(t))}_{\text{temps}} = \langle X \rangle_{\text{ensemble}} = X \quad \text{postulat n}^{\circ}1 \quad (\text{II-3})$$

Quatre des ensembles statistiques les plus classiques ont été nommés :

- L'ensemble NVE (« microcanonique »),
- L'ensemble NVT (« canonique »),

- L'ensemble NPT (« isobare - isotherme »),
- L'ensemble μVT (« grand canonique »)

Tout système étudié en mécanique statistique doit l'être dans un ensemble statistique afin d'appliquer le postulat n°1. Les notations NVE , NVT , NPT , μVT signifient que respectivement, le nombre de moles N + le volume V + l'énergie E ; le nombre de moles N + le volume V + la température T ; le nombre de moles N + la pression P + la température T ; le potentiel chimique μ + le volume V + la température T ; sont constants pour chacune des configurations du système.

L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble "historique" de la mécanique statistique. Mais ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux dans lesquels NVT ou NPT sont constants.

Nous allons commencer tout d'abord par présenter les fondements théoriques de l'ensemble canonique, qui est l'un des ensembles les plus utilisés en thermodynamique statistique, avant de déduire directement les équations fondamentales des autres ensembles.

i. L'ensemble canonique NVT ou $NV\beta$

Considérons un système expérimental avec comme variables thermodynamiques indépendantes N , V et T . On peut alors construire l'ensemble statistique d'un tel système de la manière suivante : on enferme chaque configuration dans un volume V par des parois conductrices de chaleur mais imperméables au passage des molécules dont le nombre N reste constant. L'ensemble est ensuite placé dans un bain thermostaté à température T qui devient celle de toutes les configurations à l'équilibre. Puis, l'ensemble statistique de A configurations est intégralement entouré d'une isolation thermique qui le place comme un système isolé de volume AV , de nombre de molécules AN et d'une énergie totale ξ .

Soient $E_1(N, V)$, $E_2(N, V)$, ... les valeurs propres d'énergie des états quantiques du système classées telles que : $E_{j+1} \geq E_j$. Il est important de comprendre que chaque énergie E_i est répétée selon sa dégénérescence. Nous pouvons spécifier l'état de l'ensemble statistique en entier en disant que a_1, a_2, a_3, \dots configurations occupent les états $1, 2, 3, \dots$ respectivement avec les énergies E_1, E_2, E_3, \dots . Ainsi, on décrit chaque configuration de l'ensemble en écrivant :

N° de l'état	1,	2,	3,	...	m,	...
L'énergie	E_1 ,	E_2 ,	E_3 ,	...	E_m ,	...
Nombre d'occupation	a_1 ,	a_2 ,	a_3 ,	...	a_b ,	...

Le nombre d'occupation représente le nombre de systèmes de l'ensemble dans cette configuration.

En particulier, l'ensemble $\{a_j\}$ des nombres d'occupation est appelé *la distribution*. Souvent on dénote l'ensemble $\{a_j\}$ par a .

Ces nombres d'occupation doivent satisfaire deux conditions :

$$\sum_j a_j = A \quad (\text{II-4})$$

$$\sum_j a_j E_j = \xi \quad (\text{II-5})$$

Puisque l'ensemble canonique a lui aussi été isolé du milieu extérieur, on peut lui appliquer le principe d'équiprobabilité qui stipule alors que toutes les distributions des nombres d'occupation a_1, a_2, a_3, \dots satisfaisant les deux dernières équations ((II-4) et (II-5)) sont équiprobables et doivent être affectées du même poids lors de l'évaluation d'une grandeur moyenne.

Le nombre de façons qu'une distribution particulière des a_j , $W(a) \equiv W(a_1, a_2, a_3, \dots)$, peut être réalisée et arrangée en groupes, tel que a_1 systèmes soient dans le premier, a_2 dans le second, etc., ... est égal à :

$$W(a) = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{A!}{\prod_k a_k!} \quad (\text{II-6})$$

Pour une distribution particulière, (a_j/A) est la fraction des configurations de l'ensemble canonique se trouvant dans l'état énergétique j (c'est-à-dire ayant l'énergie E_j). La probabilité totale p_j qu'un système occupe l'état quantique j est obtenue en faisant une moyenne de (a_j/A) sur toutes les distributions permises auxquelles nous avons appliqué *le principe de probabilité égale*. Ceci signifie qu'on exige que chacun des états quantiques soit représenté un nombre égal de fois dans l'ensemble, puisqu'on ne dispose d'aucune information pour préférer un système à un autre. Une interprétation de ce principe permet d'énoncer que :

« Tous les états quantiques accessibles et distincts d'un système fermé d'énergie fixée (NVE , microcanonique) sont équiprobables »

La probabilité p_j est donnée alors par :

$$p_j = \frac{\overline{a_j/A}}{1} = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) \cdot a_j(a)}{\sum_a W(a)} \quad (\text{II-7})$$

Connaissant la probabilité de trouver un système aux variables N, V et T fixées dans le $j^{\text{ème}}$ état quantique, on peut calculer la moyenne de l'ensemble canonique de n'importe quelle propriété mécanique par :

$$\overline{M} = \sum_j M_j p_j \quad (\text{II-8})$$

Où M_j est la valeur de la propriété M au $j^{\text{ème}}$ état quantique.

Cependant, les sommations impliquées dans l'équation (II-7) sont difficiles à calculer mathématiquement parce qu'il existe un nombre infini d'états quantiques accessibles, et donc, en pratique, les équations (II-7) et (II-8) sont trop compliquées pour être utilisées.

Mais le fait de pouvoir faire tendre A vers l'infini permet d'utiliser les résultats des théorèmes mathématiques qui s'appliquent pour les grands nombres. En effet, il est facile de montrer que les coefficients multinomiaux, comme $W(a)$, sont extrêmement aigus (présentent un pic) autour de leur valeur maximale si toutes les variables a_j sont très grandes. Ce résultat démontré avec une seule contrainte (l'équation (II-4)) dans Mc Quarry [1976] est général. Disposant d'une autre contrainte (l'équation (II-5)), le pic maximal de $W(a)$ ne sera plus un unique point où tous les a_j sont égaux mais un ensemble de points " a_j^* " dont l'étendue sera très petit. Soit $a^* = \{a_j^*\}$ cette distribution.

Par conséquence, la valeur de $W(a)$ dans l'équation (II-7) sera complètement négligeable pour n'importe quel ensemble de valeur a_j autre que a^* . Ceci permet de remplacer la sommation de l'équation (II-7) pour toutes les distributions par un seul terme évalué pour a^* :

$$\hat{p}_j = \frac{\overline{a_j}}{A} = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) \cdot a_j(a)}{\sum_a W(a)} \underset{(a_j) \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{A} \frac{W(a^*) \cdot a_j^*}{W(a^*)} = \frac{a_j^*}{A} \quad (\text{II-9})$$

Où a_j^* est la valeur de a_j dans cette distribution qui maximise $W(a)$ et qui représente *la distribution la plus probable*.

En comparant les équations (II-7) et (II-9), on obtient :

$$\hat{p}_j = \frac{\overline{a_j}}{A} = \frac{a_j^*}{A} \quad (\text{II-10})$$

Ainsi, pour calculer les probabilités nécessaires pour l'évaluation des moyennes d'ensemble, on a besoin de déterminer la distribution a^* qui maximise $W(a)$ sous les deux contraintes (II-4) et (II-5). On définit ainsi un problème d'optimisation d'une fonction à plusieurs variables soumises aux contraintes (II-4) et (II-5).

En appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, l'ensemble des valeurs a_j qui maximise $W(a)$ est obtenu par la résolution de l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left(\ln W(a) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right) = 0 \quad (\text{II-11})$$

Avec α et β les multiplicateurs de Lagrange correspondants.

Comme $W(a)$ est une fonction monotone, on peut maximiser $\ln W(a)$ au lieu de $W(a)$ et utiliser ainsi la formule de Stirling rappelée en annexe. La résolution de l'équation (II-11) donne :

$$-\ln a_j^* - \alpha - 1 - \beta E_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots \quad (\text{II-12})$$

D'où :

$$a_j^* = \exp(-(\alpha + 1)) \times \exp(-\beta E_j) \quad j = 1, 2, \dots \quad (\text{II-13})$$

L'équation (II-13) nous donne la distribution la plus probable en fonction de α et β . Cependant, on peut exprimer α en fonction de β en faisant la sommation de l'équation (II-13) sur tous les j et en appliquant la contrainte (II-4) pour obtenir :

$$\exp(\alpha + 1) = \frac{1}{A} \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (\text{II-14})$$

Ainsi, la probabilité de trouver le système dans l'état quantique j donnée par l'équation (II-9) devient :

$$p_j = \frac{a_j^*}{A} = \frac{\exp(-\beta E_j(N, V))}{\sum_j \exp(-\beta E_j(N, V))} \quad (\text{II-15})$$

Par exemple, en substituant ce résultat dans l'équation (II-8), avec l'énergie E_j prise comme propriété mécanique, on obtient l'expression de l'énergie moyenne \bar{E} dans l'ensemble canonique qui, d'après le postulat de Gibbs, correspond à l'énergie thermodynamique E :

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V) \exp(-\beta E_j(N, V))}{\sum_j \exp(-\beta E_j(N, V))} \quad (\text{II-16})$$

La pression P^j est une autre propriété mécanique importante. Lorsque le système se trouve dans l'état j , $dE_j = -P_j dV$ est le travail fourni par le système quand son volume augmente de dV , tout en maintenant constant le nombre de particules. La pression est alors donnée par :

$$P_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \quad (\text{II-17})$$

La pression moyenne \bar{P} dans l'ensemble canonique est donnée par :

$$\bar{P} = \sum_j p_j P_j = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \exp(-\beta E_j)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} \quad (\text{II-18})$$

De même, en appliquant le postulat n° 1, \bar{P} correspond à la pression thermodynamique P .

¹ On notera la pression par le symbole P et la probabilité par le symbole p .

Le dénominateur des équations (II-16) et (II-18) apparaît à travers toutes les moyennes dans l'ensemble canonique. Cette quantité est appelée la fonction de partition de l'ensemble canonique qu'on distinguera par la notation :

$$Q_{NVT} = Q(N, V, T) = Q(N, V, \beta) = \sum_j \exp(-\beta E_j(N, V)) \quad (\text{II-19})$$

Ainsi, la connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à l'ensemble de ses grandeurs thermodynamiques. Par exemple, en dérivant l'équation (II-19) par rapport à ses variables et en appliquant la définition d'une grandeur moyenne donnée par l'équation (II-8), on obtient :

$$d(\ln Q_{NVT}) = -\bar{E}d\beta \quad (\text{II-20})$$

On transforme cette relation pour faire apparaître les multiplicateurs de Lagrange plutôt que leurs dérivées, ce qui donne :

$$d(\ln Q_{NVT} + \beta \bar{E}) = \beta d\bar{E} \quad (\text{II-21})$$

Cette expression peut être comparée à l'expression générale de l'entropie \bar{S} , qui peut être obtenue par la relation thermodynamique fondamentale :

$$d\bar{E} = Td\bar{S} - Pd\bar{V} + \sum \mu_i d\bar{N}_i \quad (\text{II-22})$$

Dans les conditions de l'ensemble canonique (à température T , volume V et nombre de particules N constants), cette dernière relation (l'équation (II-22)) se réduit à :

$$d\bar{S} = \frac{d\bar{E}}{T} \quad (\text{II-23})$$

Selon le postulat de Boltzmann, les équations (II-21) et (II-23) sont reliées par une constante k_B , ce qui permet d'écrire :

$$\bar{S} = k_B (\ln Q_{NVT} + \beta \bar{E}) \quad (\text{II-24})$$

L'analogie entre les équations (II-21) et (II-23) permet d'identifier le multiplicateur de Lagrange β en fonction de la température du système, en effet :

$$d\bar{S} = \frac{d\bar{E}}{T} \text{ et } d\bar{S} = k_B d(\ln Q_{NVT} + \beta \bar{E}) = k_B \beta d\bar{E} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{II-25})$$

k_B est la constante de Boltzmann.

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

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} = \overline{E} - T\overline{S} \quad (\text{II-26})$$

La démonstration que nous venons de présenter est celle donnée par Mc Quarry pour un système monophasique monoconstituant [McQuarry, 1976]. C'est ce développement qui est à l'origine de toutes les équations utilisées en simulation moléculaire. Ungerer a présenté dans sa thèse [Ungerer, 1999] une adaptation de cette approche pour le cas général diphasique multiconstituant en fixant toutes les variables thermodynamiques intensives (température, pression et potentiels chimiques) constantes, ce qui a permis d'écrire l'expression générale de la fonction de partition et de déduire par la suite les résultats connus non seulement pour les ensembles classiques (NVT , NPT) mais aussi pour l'ensemble de Gibbs introduit par Panagiotopoulos en 1987 que nous décrirons plus en détail plus loin.

Nous passons ensuite rapidement en revue les principaux ensembles utilisés en mécanique statistique. L'obtention de la fonction de partition correspondante à chacun de ces ensembles nécessitant un développement similaire, nous nous limiterons ainsi à citer uniquement l'expression mathématique et quelques caractéristiques pour chacun des ensembles statistiques classiques. Nous supposons qu'à la limite thermodynamique (pour un système de taille infinie) et loin du voisinage où se produit les transitions entre phases, les différents ensembles conduisent à des propriétés thermodynamiques moyennes identiques. Autrement dit, l'énergie calculée est égale quelque soit l'ensemble utilisé.

ii. L'ensemble microcanonique NVE

Soit un système de volume V , contenant N molécules d'un même constituant et ayant une énergie E . C'est un système isolé avec N , V et E fixés. L'ensemble correspondant de A configurations aura un volume total AV , contiendra AN molécules et aura pour énergie totale $\xi = AE$. Bien que toutes les configurations de l'ensemble soient identiques du point de vue de la thermodynamique macroscopique NVE , elles ne le sont pas à l'échelle moléculaire.

L'ensemble NVE est appelé l'ensemble microcanonique et il est utile pour des discussions théoriques. Pour des applications plus pratiques cependant, on ne considère pas les systèmes isolés, mais ceux pour lesquelles la température est fixée au lieu de l'énergie, comme pour l'ensemble canonique NVT ou l'ensemble isotherme-isobare NPT .

Dans l'ensemble NVE , le potentiel thermodynamique associé à la fonction de partition Ω_{NVE} est l'entropie S :

$$S = k_B \ln \Omega_{NVE} \quad (\text{II-27})$$

iii. L'ensemble isobare isotherme NPT

L'ensemble NPT est largement utilisé dans les simulations de type Monte Carlo notamment parce qu'il permet une comparaison directe avec des résultats issus d'expérimentations réelles qui sont fréquemment réalisées à température et pression contrôlées. La fonction de partition Δ_{NPT} de cet ensemble est donnée par l'expression :

$$\Delta_{NPT} = \sum_j \sum_V \exp(-\beta(E_j + PV)) = \sum_V \exp(-\beta PV) \times \mathcal{Q}_{NVT} \quad (\text{II-28})$$

Notons que la quantité qui apparaît dans l'exponentielle de cette fonction, lorsqu'on évalue la moyenne, donne l'enthalpie thermodynamique $\bar{H} = \bar{E} + P\bar{V}$. Dans cet ensemble, le volume V rejoint la liste des quantités microscopiques (les coordonnées et les vitesses) décrivant les états quantiques du système. Le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble NPT est l'énergie libre G . En effet, on peut montrer facilement que :

$$G = -k_B T \ln \Delta_{NPT} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (\text{II-29})$$

iv. L'ensemble grand canonique μVT

Pour quelques applications, il est commode de travailler dans un ensemble où les systèmes peuvent échanger non seulement de l'énergie mais aussi de la matière (exemple au chapitre IV). Un ensemble similaire est appelé **ensemble grand canonique** qui correspond à un nombre important de systèmes ouverts de volume constant, en équilibre interne et pouvant échanger de l'énergie et de la matière (les molécules) avec le milieu extérieur.

Pour décrire l'état thermodynamique d'un tel ensemble, il est pratique d'utiliser comme variables caractéristiques indépendantes la température T , le volume V et les potentiels chimiques μ_1, μ_2, \dots des constituants 1, 2, ... du système. La fonction de partition est donnée alors par la relation :

$$\mathcal{Q}_{\mu VT} = \sum_j \sum_N \exp(-\beta(E_j - \mu N)) = \sum_N \exp(\beta \mu N) \times \mathcal{Q}_{NVT} \quad (\text{II-30})$$

Le potentiel thermodynamique associé à cet ensemble est le produit $-PV$ étant donné que :

$$-PV = -k_B T \ln \mathcal{Q}_{\mu VT} \quad (\text{II-31})$$

Il est possible de construire beaucoup d'autres ensembles, mais ils ne sont pas tous intéressants pour la simulation moléculaire. En effet, considérons l'exemple de l'ensemble statistique μPT où les paramètres constants sont toutes des variables intensives ; dans ce cas, les quantités extensives correspondantes sont sujettes à des fluctuations, ceci signifie que la taille des systèmes peut augmenter sans limite. D'autre part, le vecteur potentiel chimique μ , la pression P et la température T du système sont reliés par une équation d'état, et donc, même si l'expression de cette équation était connue, ces trois variables ne sont pas

indépendantes. Pour toutes ces raisons, la simulation dans un ensemble μPT ou d'autres ensembles présentant les mêmes caractéristiques n'est pas pratique. C'est pourquoi, la majorité des ensembles usuels en simulation moléculaire nécessite la spécification, d'au moins, une variable extensive (généralement le volume V ou le nombre de particule du système N) afin de pouvoir contrôler la taille du système étudié. Notons enfin que les couples typiques de variables intensives et leurs variables extensives conjugués sont : (T, E) , (P, V) et (μ, N) ce qui nous permet de retrouver, par combinaison directe, le choix des variables caractéristiques des ensembles classiques.

c. Relation entre équation d'état et thermodynamique statistique

La base théorique sur laquelle repose toute la thermodynamique est la mécanique statistique. Par conséquent, la mécanique statistique a été utilisée comme point de départ pour le développement de plusieurs équations d'état succinctement résumées comme étant de la forme $f(P, V, T) = 0$.

En effet, comme nous l'avons décrit un peu plus loin, c'est dans la fonction de partition d'un ensemble donné que se concentrent toutes les informations concernant le système étudié. De ce fait, lorsqu'on fixe la température T , le volume du système V et le nombre de particules N comme variables caractéristiques indépendantes (c'est-à-dire lorsqu'on travaille dans l'ensemble canonique), toutes les informations décrivant le système sont contenues dans la fonction de partition canonique ayant pour expression :

$$Q_{NVT} = \sum_j e^{-E_j(N,V)/k_B T} \quad (\text{II-19})$$

Le potentiel thermodynamique caractéristique de cet ensemble est l'énergie libre d'Helmholtz, dont on rappelle l'expression :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (\text{II-26})$$

Ainsi, une fois la fonction de partition Q_{NVT} ou, similairement, l'énergie libre du système F connue en fonction des variables caractéristiques N , V et T , toutes les autres propriétés thermodynamiques seront accessibles [Sandler, 1994] ; en particulier, l'équation d'état sera donnée par la relation :

$$P(N, V, T) = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{II-32})$$

D'autre part, l'expression de la fonction de partition peut être précisée en séparant les contributions cinétique et potentielle à l'énergie du système et en remplaçant les sommations discrètes par des intégrales, ce qui permet d'écrire la fonction de partition sous la forme :

$$Q_{NVT} = \frac{q_i(T)^N}{N!} Z_{NVT} \quad (\text{II-33})$$

Où $q_i(T)$ représente la fonction de partition moléculaire qui traduit les contributions vibratoire, rotationnelle, électronique et nucléaire. Pour de petites molécules, $q_i(T)$ n'est fonction que de la température et donc n'affecte pas l'équation d'état volumétrique. L'intégrale de configuration Z_{NVT} ,

$$Z_{NVT} = \int \cdots \int e^{-U(r_1, r_2, \dots, r_N)/kT} dr_1 dr_2 \cdots dr_N \quad (\text{II-34})$$

est le facteur de Boltzmann de l'énergie d'interaction U intégrée sur toutes les positions des particules.

Si nous considérons un système idéal où les particules n'interagissent pas entre elles, U prendra la valeur 0 et on obtiendra immédiatement $Z = V^N$, ce qui, introduit dans l'équation (II-32), donne l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$\frac{P}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{q_i(T)^N}{N!} V^N \right) \right)_{T,N} = \left(N \frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_{T,N} = N/V \quad (\text{II-35})$$

En multipliant cette équation par le nombre d'Avogadro N_A , on obtient l'expression classique de l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad \frac{P}{k_B T} = \rho \quad \text{équation d'état du gaz parfait} \quad (\text{II-36})$$

Où ρ est la densité moléculaire. La constante des gaz parfaits R est égale au produit de la constante de Boltzmann $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K et du nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ entités. Il s'agit d'une illustration remarquable de la façon dont une hypothèse microscopique très simple (pas d'énergie d'interaction) permet de dériver une équation macroscopique importante.

Ce comportement est approché par tous les gaz réels aux faibles densités. À de plus fortes densités, les particules se rapprochent et interagissent de façon non négligeable. Dans ce cas, l'intégrale de configuration Z_{NVT} n'est plus seulement égale à V^N . Deux approches peuvent alors être employées pour caractériser le comportement non idéal des fluides loin de la zone des faibles densités :

- L'équation d'état du viriel décrit les déviations du comportement idéal par un développement limité en série de Taylor de la densité moléculaire :

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B(T)\rho^2 + C(T)\rho^3 + \dots \quad \text{équation du viriel} \quad (\text{II-37})$$

Dans cette équation, $B(T)$ est le second coefficient du viriel et est associé aux interactions entre paire de molécules, $C(T)$ est le troisième coefficient du viriel et est associé aux interactions entre triplets de molécules, etc.

- À l'exception des cas de gaz rare ou présentant une infime déviation par rapport au comportement idéal, l'intégrale de configuration des fluides ne peut être évaluée exactement.

Du fait que la mécanique statistique ne fournit pas de solution exacte pour les fluides réels, plusieurs méthodes d'approximations et des modèles d'interaction sont employés dont la théorie des états correspondants, la théorie de perturbation et d'autres méthodes d'approximation de la fonction de partition comme la théorie de Van der Waals généralisée. Ils permettent alors de dériver des équations d'états spécifiques, par exemple l'équation de Van der Waals.

B. Simulation moléculaire : Techniques d'échantillonnage

1. Introduction

La simulation moléculaire est basée sur des concepts de thermodynamique statistique et de mécanique moléculaire. La qualité des résultats de simulation moléculaire dépend du type de système modèle employé, de l'utilisation de modèles de mécanique moléculaire décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires et aussi de la qualité de l'échantillonnage statistique des configurations du système modèle. L'échantillonnage de l'ensemble statistique des configurations du système est réalisé principalement au moyen de deux techniques : la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Ces deux techniques sont présentées dans ce sous-chapitre.

2. La méthode de Monte Carlo

a. Introduction

Une fois que la modélisation relative à un système physique donné a été choisie, la deuxième étape du travail consiste à déterminer les propriétés statistiques du modèle en effectuant une simulation. Si l'on s'intéresse aux propriétés statiques du modèle, nous avons vu au sous-chapitre précédent que le calcul de la fonction de partition du système se ramène au calcul d'une intégrale ou d'une somme discrète de configurations de la forme :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U_i) \quad (\text{II-38})$$

Où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système.

En prenant $N=10$ points pour chaque coordonnée d'espace et avec $M=100$ particules évoluant dans un espace à $D=3$ dimensions, le nombre de configurations accessibles est alors égal à $N^{D.M}=10^{300}$, ce qui rend impossible le calcul complet de la somme dans l'équation (II-38). Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les intégrales multidimensionnelles.

Une technique utilisée est la méthode dite de Monte Carlo avec un algorithme d'« échantillonnage d'importance ». L'expression « méthode Monte Carlo » est très générale et concerne toutes les méthodes stochastiques basées sur l'utilisation des nombres aléatoires et des probabilités statistiques pour la résolution des problèmes. Elles sont utilisées dans des domaines aussi variés que l'économie, la physique nucléaire ou la régulation de la circulation dans le trafic.

L'utilisation de la méthode Monte Carlo pour modéliser les problèmes de physique nous permet d'étudier des systèmes complexes en générant aléatoirement un grand nombre de configurations parmi l'infinité des configurations que peut occuper un système.

b. Les générateurs de nombres aléatoires

Les générateurs de nombres aléatoires sont au cœur de toutes les simulations de Monte Carlo, non seulement pour générer de nouvelles configurations mais aussi pour décider de l'acceptation ou du rejet de n'importe quel mouvement effectué. On les retrouve également dans l'initialisation des simulations de Dynamique Moléculaire présentées après pour attribuer les vitesses initiales aux différentes molécules du système.

Le prototype d'un générateur de nombres aléatoires doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Cependant, pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire une infinité de critères : la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme. De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles.

Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Dans les premiers temps de l'informatique, les générateurs utilisaient une représentation des nombres sur 8 bits, impliquant des périodes très courtes et des résultats systématiquement faux pour les simulations Monte Carlo.

C'est pourquoi, lors des simulations nécessitant un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages. Mais d'autres qualités sont nécessaires, comme l'absence de corrélation entre les séquences de nombres ; l'initialisation correcte du générateur reste un point encore trop souvent négligé.

Il existe deux grands types d'algorithmes pour obtenir des générateurs de nombres aléatoires. Le premier type est basé sur la congruence linéaire :

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \times \text{mod}(m) \quad (\text{II-39})$$

mod étant la fonction modulo. Ce type de relation génère une suite « pseudo-aléatoire » de nombres entiers compris entre 0 et $(m-1)$. m donne la période du générateur. Par conséquent, il suffit de diviser x_{n+1} par m pour obtenir des nombres aléatoires compris entre 0 et 1, puisque x_{n+1} ne peut excéder la valeur de m . Parmi les générateurs utilisant cette relation, on trouve les fonctions **randu** d'IBM, **ranf** du Cray, **drand48** sur les machines Unix, **ran** de Numerical Recipes (Knuth), etc. Les périodes de ces suites de nombres vont de 2^{29} (randu IBM) à 2^{48} (ranf).

La deuxième classe de générateurs est basée sur le déplacement de registre à travers l'opération « ou exclusif ». Un exemple est donné par le générateur de Kirkpatrick et Stoll.

$$x_n = x_{n-103} \oplus x_{n-250} \quad (\text{II-40})$$

Sa période est grande, 2^{250} , mais il nécessite de stocker 250 mots. Le générateur avec la période la plus grande est sans doute celui de Matsumoto et Nishimura connu sous le nom MT19937 (Mersenne Twister generator). Sa période est de 10^{6000} ! Il utilise 624 mots par générateur et il est équidistribué dans 623 dimensions !

c. Exemple illustratif

Pour illustrer l'application d'une méthode d'échantillonnage basée sur des nombres aléatoires dans le but de calculer une propriété macroscopique, prenons l'exemple du calcul de la valeur de π .

La Figure II-1.a représente un cercle unitaire inscrit sur un carré. On pourrait examiner ce problème en terme du cercle complet et du carré, mais il est plus facile de traiter le problème en considérant uniquement le quart, comme le montre la Figure II-1.b.

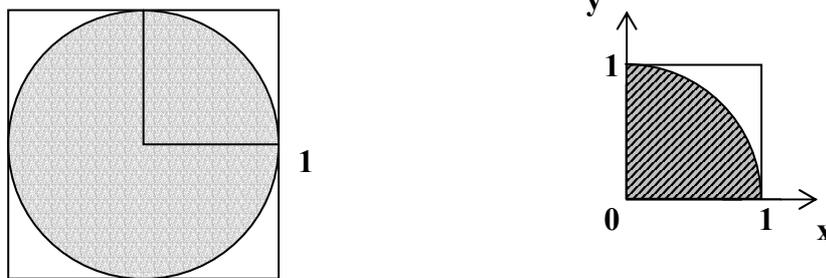


Figure II-1 : Calcul de π par la méthode Monte Carlo.

Une personne tente de placer un grand nombre de fois un objet dans le quart du cercle. A chaque tentative, les coordonnées (x,y) de l'objet sont déterminées par deux nombres aléatoires indépendants choisis à partir d'une distribution uniforme entre 0 et 1. La distance r entre chaque objet et l'origine est calculée par la relation : $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Si cette distance est inférieure ou égale à 1, l'objet a atterri sur la zone hachurée et la tentative est comptée, sinon, l'essai est rejeté.

Si on note ' n ' le nombre d'essais inscrits à l'intérieur du quart de cercle sur ' N ' tentatives exécutées, la valeur de π peut être calculée par l'expression :

$$\pi = \frac{4 \times \text{la surface du quart de cercle hachurée}}{\text{la surface du carré}} = \frac{4 \times n}{N} \quad (\text{II-41})$$

L'application d'une technique de Monte Carlo faisant appel à un générateur de nombres aléatoires pour cet exemple consiste à la génération de ' $2N$ ' nombres aléatoires compris entre 0 et 1 à l'intérieur d'une distribution uniforme qui seront affectés au couple de coordonnées (x,y) .

Cet exemple est facile à comprendre ; en simulation moléculaire, par contre, nous sommes face à des problèmes d'évaluation de moyennes et d'intégrales beaucoup plus complexes pour un nombre très élevé de configurations. C'est pourquoi l'application des méthodes de Monte Carlo pour la simulation moléculaire a fait l'objet d'un travail particulier aboutissant à des techniques spécifiques (l'algorithme de Métropolis, les biais statistiques, ...) dont nous présentons, ci-dessous, les principes théoriques.

d. Echantillonnage uniforme

Tout d'abord considérons l'exemple le plus simple, celui d'une intégrale unidimensionnelle :

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (\text{II-42})$$

Cette intégrale peut être réécrite sous la forme :

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (\text{II-43})$$

Où $\langle f(x) \rangle$ représente la moyenne de la fonction sur l'intervalle $[a, b]$.

En choisissant aléatoirement et uniformément N points le long de l'intervalle $[a, b]$, et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, on obtient une estimation de l'intégrale par l'expression :

$$I \approx \frac{(b - a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (\text{II-44})$$

La Figure II-2 illustre le principe de l'échantillonnage uniforme.

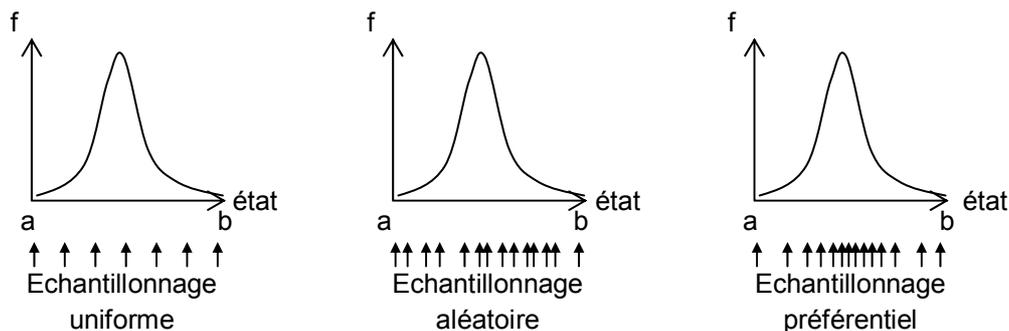


Figure II-2. Illustration des échantillonnages uniforme, aléatoire et préférentiel

Pour appliquer cette approche à l'estimation de la valeur de π , il suffit de considérer l'équation du cercle dans le domaine de travail, c'est à dire pour x compris entre $a = 0$ et $b = 1$:

$$f(x) = (1 - x^2)^{1/2} \quad (\text{II-45})$$

Une estimation de la valeur de π par cette fonction donne la valeur de 3,14169, pour 10^7 tentatives, soit quatre chiffres significatifs.

Considérons l'exemple d'évaluation de l'intégrale de configuration Z_{NVT} pour un système de N molécules disposées dans un cube d'arête L [Allen et Tildesley, 1987].

$$Z_{NVT} = \int \exp(-\beta U) dr \quad (\text{II-46})$$

Pour approcher cette intégrale par cette méthode à l'aide d'une distribution uniforme, on procède selon les étapes suivantes :

- On génère $3N$ nombres aléatoires dans le domaine $-L/2$ et $+L/2$.
- Pris par triplet, ces nombres spécifient les coordonnées des N molécules à l'intérieur du cube.
- On calcule l'énergie du système grâce à un champ de force qui est fonction des positions des différentes particules dans la configuration obtenue.
- Cette procédure est répétée N_{max} fois ($N_{max} \gg 10^6$), ce qui permet d'estimer l'intégrale de configuration par la relation :

$$Z_{NVT} = \frac{V}{N_{max}} \sum_{n=1}^{N_{max}} \exp(-\beta U(n)) \quad (\text{II-47})$$

Hélas, cette évaluation de l'intégrale de configuration n'est pas envisageable pour le calcul des propriétés thermodynamiques d'un système moins idéal vu le très grand nombre de configurations d'un système qui ont une probabilité d'existence ou encore un facteur de Boltzmann quasi nul à cause d'une énergie trop élevée du fait du recouvrement énergétique entre les particules. Ces configurations peu probables sont innombrables et donc longues à calculer et pourtant n'interviennent pas ou peu dans le calcul des grandeurs moyennes.

La convergence de cette méthode peut être estimée en calculant la variance σ^2 de la somme I . Or, on a :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle f(x_i) \rangle - \langle f(x_i) \rangle \right) \left(\langle f(x_j) \rangle - \langle f(x_j) \rangle \right) \quad (\text{II-48})$$

Les points étant choisis indépendamment, les termes croisés qui qualifient la corrélation s'annulent, et on obtient

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\langle f(x_i)^2 \rangle - \langle f(x_i) \rangle^2 \right) \quad (\text{II-49})$$

La dépendance en $1/N$ donne une convergence a priori assez lente, mais il n'y a pas de modifications simples pour obtenir une convergence plus rapide. On peut à l'inverse modifier de façon importante l'écart type. Pour cela, il paraît clair que si la fonction $f(x)$ ne prend des valeurs significatives que sur des petites régions de l'intervalle $[a,b]$, il est inutile de calculer la fonction en des points où sa valeur est très faible.

e. Sample mean integration : échantillonnage aléatoire

Si par contre, on travaille avec une distribution aléatoire non uniforme (Figure II-2) avec un poids $\rho(x)$, l'intégrale se réécrit :

$$I = \int_a^b \frac{f(x)}{\rho(x)} \rho(x) dx \quad (\text{II-50})$$

Si $\rho(x)$ est toujours positif, on peut définir $du = \rho(x) dx$ avec $u(a) = a$ et $u(b) = b$, et on a alors une estimation de l'intégrale qui est donnée par

$$I = \int_a^b \frac{f(x(u))}{\rho(x(u))} du \quad (\text{II-51})$$

$$I \approx \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x(u_i))}{\rho(x(u_i))} \quad (\text{II-52})$$

Avec la distribution de poids $\rho(x)$, de manière similaire, la variance de l'estimation devient alors

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\left\langle \left(\frac{f(x(u_i))}{\rho(x(u_i))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{f(x(u_i))}{\rho(x(u_i))} \right) \right\rangle^2 \right) \quad (\text{II-53})$$

En choisissant la fonction de poids $\rho(x)$ proportionnelle à la fonction $f(x)$, la variance s'annule. Cette merveilleuse astuce n'est possible que dans un problème à une dimension. En dimension supérieure, le changement de variables dans une intégrale multiple fait intervenir la valeur absolue d'un jacobien et on ne peut donc pas trouver de manière intuitive le changement de variable à effectuer pour obtenir une fonction de poids satisfaisante.

Pour des intégrations unidimensionnelles simples, la technique de Monte Carlo n'est pas compétitive avec les méthodes numériques de type Simpson par exemple bien connue des mathématiciens pour calculer des intégrales simples. Cependant, pour les intégrales de thermodynamique statistique, de dimension $6N$ pour un système à N particules, la méthode « sample mean integration » avec un choix approprié de la fonction de distribution de densité $\rho(x)$ est la seule à fournir une solution acceptable.

Une solution au problème d'évaluation de l'intégrale de configuration Z_{NVT} , introduite dans le paragraphe précédent, consiste à ne générer que les configurations les plus stables et qui participent donc le plus à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques moyennes. C'est la stratégie adoptée par la méthode « échantillonnage préférentiel » (*importance simpling*) introduite par Metropolis [Metropolis *et al.*, 1953] (Figure II-2) et qui est employée pour la prédiction des équilibres liquide - vapeur.

f. Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre

Reprenons notre problème de mécanique statistique : nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la moyenne d'une grandeur A et non pas directement par la fonction de partition. Cette moyenne s'écrit dans le cas de l'ensemble canonique sous la forme :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z_{NVT}} \quad (\text{II-54})$$

Où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système.

On rappelle, d'autre part, que :

$$p_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z_{NVT}} \quad (\text{II-55})$$

définit la probabilité d'avoir la configuration i à l'équilibre (p_i est toujours positif et $\sum_i p_i = 1$). Si l'on était capable de générer des configurations avec un même poids p_{eq} , la moyenne de A serait estimée par :

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_i^N A_i \quad (\text{II-56})$$

Où N est le nombre de points calculés ; on serait alors ramené au calcul de la section précédente.

L'astuce imaginée par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 consiste à générer une dynamique stochastique Markovienne stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre p_{eq} .

Avant d'expliciter ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations i , on introduit un temps t prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel du système. On appelle $p(i, t)$ la probabilité du système d'être dans la configuration i au temps t .

Reprenons maintenant les termes de la dynamique choisie : dynamique stochastique signifie que le passage d'une configuration à une autre est le choix d'une procédure aléatoire et Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration j à l'instant $t+1$, sachant que le système était dans la configuration i à l'instant t , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant t); cette probabilité conditionnelle est notée $w(i \rightarrow j)$. L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maîtresse suivante :

$$p(i, t+1) = p(i, t) + \sum_j (w(j \rightarrow i)p(j, t) - w(i \rightarrow j)p(i, t)) \quad (\text{II-57})$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant $t+1$, la probabilité du système d'être dans l'état i est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état i et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état i puisse aller vers n'importe quelle autre configuration.

A l'instant initial $t = 0$, le système est placé dans une configuration initiale i_0 , ce qui signifie que, quel que soit le choix de cette configuration, le système ne satisfait pas $P(i) = \rho_i$ qui est la condition recherchée. ρ_i étant la densité de probabilité de la configuration i .

Afin que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution (II-57), on obtient l'ensemble des conditions suivantes :

$$\sum_j w(j \rightarrow i) \rho_j = \rho_i \sum_j w(i \rightarrow j) \quad (\text{II-58})$$

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par :

$$w(j \rightarrow i) \rho_j = w(i \rightarrow j) \rho_i \quad \text{micro-réversibilité} \quad (\text{II-59})$$

Cette relation, (II-59), est connue sous le nom de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, (ou état d'équilibre si le processus n'a pas engendré une brisure d'ergodicité), la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre i vers un état j est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre j vers un état i . Ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé simultanément que la solution du système d'équations (II-58) est unique et que l'équation (II-59) est la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes de Monte Carlo reposent sur cette solution.

L'équation (II-59) peut être aisément réécrite sous la forme :

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp(-\beta(U_j - U_i)) \quad (\text{II-60})$$

Cela implique que les inconnues $w(i \rightarrow j)$ que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de l'intégrale de configuration Z_{NVT} si difficile à évaluer, mais uniquement du facteur de Boltzmann relié à l'énergie de chaque état qui peut être calculée.

g. Algorithme de Metropolis

Le choix du processus Markovien stationnaire pour satisfaire l'ensemble des équations (II-59) est l'une des solutions. Afin d'obtenir des solutions des équations (II-59) ou, en d'autres termes d'obtenir la matrice de transition ($w(i \rightarrow j)$), notons que le processus stochastique élémentaire dans un algorithme de Monte Carlo est la succession de deux étapes :

- A partir d'une configuration i , on tire au hasard une configuration j , avec une probabilité « a priori » d'essayer d'aller de l'état i à l'état j $\alpha(i \rightarrow j)$.
- Cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité d'acceptation $\pi(i \rightarrow j)$. Ainsi, on a

$$w(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j) \cdot \pi(i \rightarrow j) \quad (\text{II-61})$$

Dans l'algorithme original de Metropolis (et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo), on choisit une fonction symétrique $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$. Dans ce cas, les équations (II-60) s'expriment comme :

$$\frac{\pi(i \rightarrow j)}{\pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U_j - U_i)) \quad (\text{II-62})$$

La solution choisie par Metropolis *et al.* [1953] est :

$$\begin{aligned} \pi(i \rightarrow j) &= 1 && \text{si} && U_j \leq U_i \\ \pi(i \rightarrow j) &= \exp(-\beta(U_j - U_i)) && \text{si} && U_j > U_i \end{aligned} \quad (\text{II-63})$$

Ainsi, dans la méthode de Metropolis la nouvelle configuration j est toujours acceptée si son énergie est plus faible que celle de l'état original i . Sinon, c'est à dire si l'énergie de cette nouvelle configuration est plus grande, le déplacement est accepté suivant l'équation (II-63) en comparant le facteur de Boltzmann relatif à la transition $\exp(-\beta\Delta U_{i \rightarrow j})$ (avec : $\Delta U_{i \rightarrow j} = (U_j - U_i)$) à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 : si le facteur de Boltzmann est supérieur au nombre aléatoire, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, le déplacement est refusé et le système restera à son état initial. Ceci revient à dire qu'on accepte n'importe quel déplacement avec la probabilité :

$$\pi(i \rightarrow j) = \min(1, \exp(-\beta\Delta U_{i \rightarrow j})) \quad (\text{II-64})$$

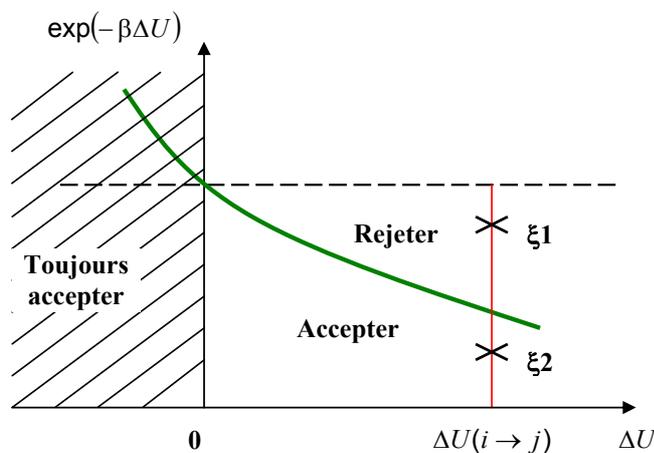


Figure II-3 : Critère d'acceptation de la méthode de Metropolis

La Figure II-3 illustre le critère d'acceptation d'une transition de l'état i à l'état j par la méthode de Metropolis où ξ_i est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.

Cependant, le calcul d'une moyenne ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre, c'est à dire quand $p \approx p_{eq}$. Ainsi dans une simulation de Monte Carlo, il y a généralement deux périodes : la première, où partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre ; la seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et où le calcul des moyennes est réalisé. En l'absence de critère précis, la durée de la première période n'est pas facilement prévisible. Une des techniques consisterait à suivre l'évolution de l'énergie instantanée du système et à considérer que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur quasi-stationnaire.

3. Dynamique moléculaire

a. Introduction

La limitation intrinsèque de la simulation de Monte Carlo provient du fait qu'on ne considère pas la dynamique "réelle" du système. Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations du mouvement de la mécanique newtonienne pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques du système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Cette méthode permet aussi de calculer à partir de corrélations spatiales les grandeurs statiques d'équilibre comme dans une simulation Monte Carlo afin d'être comparées directement à l'expérience.

Pour des systèmes atomiques en dehors de la région critique, cela est suffisant, mais ça se révèle limitant pour des édifices moléculaires plus complexes (molécules biologiques). En se basant sur un potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions énergétiques, le temps obtenu à partir d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système est :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \quad (\text{II-65})$$

m étant la masse d'une particule, σ son diamètre, et ε l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction.

Le temps τ représente le temps pour un atome de se déplacer sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Par exemple, pour l'argon, on a $\sigma=3 \text{ \AA}$, $m=6.63 \times 10^{-23} \text{ kg}$ et $\varepsilon=1.64 \times 10^{-20} \text{ J}$, ce qui donne $\tau=2.8 \times 10^{-14} \text{ s}$. Pour une intégration numérique des équations du mouvement, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps τ , typiquement $\Delta t = 10^{-15} \text{ s}$, voire plus petite. Le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique est typiquement de l'ordre de 10^5 à 10^7 , ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va

jusqu'à 10^{-8} s. Pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont très inférieurs à 10^{-8} s et la Dynamique Moléculaire est un bon outil d'étude.

b. Équations du mouvement

Au cours d'une simulation de Dynamique Moléculaire, on détermine l'évolution du système au cours du temps. Soit X_{obs} une propriété macroscopique d'un système de N particules que l'on souhaite étudier. A un instant t donné, le système est dans un état correspondant à un point de l'espace des phases caractérisé par $6N$ coordonnées : $3N$ coordonnées de position et $3N$ coordonnées de quantité de mouvement. La valeur instantanée $X(t)$ de X_{obs} peut être exprimée en fonction de ces $6N$ coordonnées. Le principe de la Dynamique Moléculaire est de résoudre numériquement les équations de mouvement du système étudié. On obtient alors une trajectoire dans l'espace des phases. Pour chaque point de cette trajectoire, il est possible de calculer la valeur de $X(t)$ et la grandeur X_{obs} mesurable expérimentalement peut être assimilée à la moyenne temporelle de $X(t)$:

$$X_{obs} = \langle X(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} X(t) dt \quad (\text{II-1})$$

τ étant le temps d'observation.

La Dynamique Moléculaire est une technique utilisée pour résoudre l'équation classique de mouvement de Newton pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel. Pour une particule de masse m_i constante se déplaçant avec une vitesse v_i et soumise à des forces f_i , l'équation simplifiée s'écrit :

$$\sum \vec{f}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (\text{II-66})$$

Les forces f_i agissant sur la particule de masse m_i sont égales à la dérivée du potentiel $U(r)$ agissant sur la particule. Dans la direction x :

$$f_x(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right) \frac{dU(r)}{dr} \quad (\text{II-67})$$

Ainsi, soumise à un potentiel de Lennard-Jones 12-6 de la forme : $U_{vdW} = 4\varepsilon \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$, la

force sera égale à $f_{x,vdW} = \frac{48 \cdot \varepsilon \cdot x}{r^2} \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$

Pour simuler un milieu infini, on utilise dans une simulation des conditions aux limites périodiques. Le calcul de la force interagissant entre deux particules i et j se fait souvent entre l'image de j la plus proche de i (voir le paragraphe sur les techniques de calcul).

Comme dans le cas d'une simulation de Monte Carlo, le calcul de la force agissant sur la particule i nécessite a priori le calcul de $(N-1)$ forces élémentaires provenant des autres particules. L'utilisation d'un potentiel tronqué dans l'espace permet alors de limiter le calcul de la force aux particules entourant la particule i dans une sphère dont le rayon est celui de la troncature du potentiel.

c. Discrétisation. Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est possible *a priori*, mais comme nous allons le voir par la suite, il est important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps (l'ensemble statistique est ici l'ensemble microcanonique, NVE). L'algorithme proposé par Verlet est historiquement l'un des premiers introduit et il reste encore l'un des plus utilisés actuellement.

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système constitué de N particules identiques et nous appelons r , un vecteur à $3N$ composantes: $r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i désigne le vecteur position de la particule i . L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f(r(t)) \quad (\text{II-68})$$

En faisant un développement de Taylor, on a :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II-69})$$

et de manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II-70})$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(r(t))}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II-71})$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Cet algorithme a l'avantage de ne pas utiliser les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions, vitesses qui requiert de calculer la dérivée des trajectoires $r(t)$. On peut toutefois déterminer les vitesses *a posteriori* de la manière suivante :

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (\text{II-72})$$

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire est liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution du programme peut aussi être déterminante. Notons que l'essentiel

du temps de calcul dans une Dynamique Moléculaire est consommé dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal.

La précision du calcul pour l'algorithme de Verlet est approximativement donnée par

$$\Delta t^4 \times N_t \quad (\text{II-73})$$

Où N_t est le nombre de pas d'intégration de la simulation. Le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par $\Delta t \times N_t$. Il pourrait sembler intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées des coordonnées à des ordres plus élevés mais dans ce cas, la quantité d'information à garder en mémoire augmente rapidement. Ainsi, l'algorithme de Verlet est particulièrement compact, ne nécessitant que 9 vecteurs de N éléments ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z$ et les nouvelles forces F_x, F_y, F_z), là où un algorithme type Gear basé sur des équations analogues à l'équation (II-69) en nécessite 15 ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z, \ddot{r}_x, \ddot{r}_y, \ddot{r}_z$ et les nouvelles accélérations (3N) et nouvelles forces (3N)).

Les algorithmes d'ordres plus élevés, comme celui de Gear, ont tendance à fournir une dynamique aux temps courts de meilleure qualité, mais l'énergie totale du système tend à ne pas rester constante aux temps longs. L'algorithme de Verlet possède au contraire la vertu de conduire à une faible dérive de l'énergie totale aux temps longs. Or étudier le plus longtemps la dynamique du système est précisément ce que l'on cherche avec la Dynamique Moléculaire.

Une symétrie particulièrement importante, contenue dans les équations de Newton du système, est la symétrie par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de Verlet satisfait cette symétrie. En effet, en changeant $\Delta t \rightarrow -\Delta t$, l'équation (II-71) reste inchangée. La conséquence de cette propriété est que si, à un instant t de la simulation, on inverse le cours du temps, la trajectoire de la Dynamique Moléculaire revient sur ses pas. En pratique, les erreurs d'arrondi accumulés dans la simulation limitent la réversibilité quand le nombre de pas d'intégration devient important. En revanche, on peut, en utilisant cette propriété de l'algorithme, tester l'importance des erreurs d'arrondi, en inversant le temps dans la simulation pour des temps de plus en plus grands.

Signalons un algorithme, apparenté à celui de Verlet, connu sous le nom d'algorithme « Leap frog » (algorithme saute-mouton) basé sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Si on définit les vitesses pour les temps $t + \Delta t/2$ et $t - \Delta t/2$:

$$v(t + \Delta t/2) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (\text{II-74})$$

$$v(t - \Delta t/2) = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{II-75})$$

On obtient :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \Delta t/2) \times \Delta t \quad (\text{II-76})$$

Et, de manière similaire,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t + \Delta t/2) \times \Delta t \quad (\text{II-77})$$

En utilisant l'équation (II-71), on obtient la relation :

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \frac{f(t)}{2m} \Delta t + O((\Delta t)^3) \quad (\text{II-78})$$

Puisqu'il est aussi basé sur l'équation (II-71), cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique est calculée aux temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses).

L'initialisation de la simulation en Dynamique Moléculaire se fait en fixant la position de départ des molécules et en leur donnant une vitesse initiale. Les équations de Newton impliquent ensuite une conservation de l'énergie au cours du temps. C'est donc naturellement dans l'ensemble microcanonique (c'est-à-dire à nombre de molécule N , à volume V et énergie E constants) que s'effectue une simulation en Dynamique Moléculaire.

d. Thermostats T et P

Toutefois, l'ensemble microcanonique n'est pas toujours représentatif des systèmes que l'on souhaite modéliser. On peut avoir besoin de travailler non plus à volume constant mais à pression constante. De plus expérimentalement, les systèmes sont plutôt en contact avec un thermostat et donc à température fixée plutôt qu'à énergie fixée.

En effet, si l'on part d'un système qui n'est pas à l'équilibre et que l'on fait une simulation dans l'ensemble microcanonique, la stabilisation du système va s'accompagner d'un changement important de la température. Une façon simple de réguler la température du système est de multiplier, après chaque pas de calcul, les vitesses par un pas correctif $\sqrt{T/T_c}$, où T désigne la température thermodynamique que l'on souhaite imposer au système et T_c la température cinétique calculée à partir des vitesses.

$$T_c(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (\text{II-79})$$

N_f étant le nombre de degré de liberté, égal à $(3N-3)$ pour un système de N particules avec une énergie totale constante.

Cependant, il existe différentes méthodes qui permettent de travailler dans d'autres ensembles que l'ensemble microcanonique, mais l'une des difficultés de la Dynamique Moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante est de maintenir T et ou P constant en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer. En effet, dans un ensemble canonique NVT , comment imposer une température précise à un système dont les particules s'agitent et créent de ce fait un échauffement ? La solution trouvée est de considérer que le système est plongé dans un large bain thermostaté.

Le thermostat d'Andersen consiste à choisir périodiquement une particule du système choisie au hasard et à lui attribuer une vitesse répondant à une loi de distribution de Boltzmann. Cela revient à considérer que périodiquement, une particule du système choisie au hasard entre en collision avec une particule imaginaire du bain thermostaté. Les inconvénients de cette méthode sont que l'énergie totale n'est plus conservée et que la fonction d'auto corrélation de la vitesse qui sert à calculer le coefficient de diffusion n'est plus exacte puisque certaines vitesses instantanées sont modifiées.

Le thermostat de Nosé-Hoover propose un autre formalisme dans lequel les simulations sont réalisées sur la réunion de l'ensemble statistique et du bain thermostaté. L'énergie s'échange librement entre l'ensemble statistique et le bain qui dispose d'une certaine inertie thermique permettant de contrôler la température au sein du système modélisé. Une méthode similaire permet d'imposer la pression du système en couplant le système modèle avec un large volume tampon.

4. Ergodicité

Dans les différents ensembles statistiques que nous avons présentés au cours de la partie A, les moyennes ont un sens purement statique, et sont définies sur l'ensemble des états accessibles au système. Ceci ne correspond pas à la moyenne que l'on effectue dans une expérience, dans une simulation de Dynamique Moléculaire, ou dans une simulation de Monte Carlo. Dans ces trois situations, on réalise une série de mesures ou de simulations durant des intervalles de temps finis ou sur un nombre de configurations finis et on détermine la moyenne sur ces mesures ou simulations.

Pour être plus concret, considérons, dans un liquide simple, la densité locale moyenne obtenue par Dynamique Moléculaire. La densité instantanée dépend des coordonnées r de toutes les particules du système. Lorsque le temps évolue, les coordonnées atomiques changent (selon l'équation de mouvement de Newton), et donc la densité autour d'un atome donné va changer aussi.

$$\overline{\rho(r)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_i)} \int_{t_i}^t dt' \rho(r, t') \quad (\text{II-80})$$

Où i est un indice qui parcourt un ensemble de conditions initiales et t_i , le temps initial correspondant. Dans la mesure où l'ensemble des conditions initiales contient des éléments compatibles avec l'ensemble statistique approprié (dans le cas de la Dynamique Moléculaire, il s'agit de l'ensemble microcanonique NVE), on obtient :

$$\overline{\rho(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t-t_1)} \int_{t_1}^t dt' \langle \rho(r, t') \rangle_{NVE} \quad (\text{II-81})$$

Comme la moyenne d'ensemble ne dépend pas de l'instant initial, il y a une équivalence entre la moyenne sur l'instant initial et la moyenne temporelle définie par l'équation (II-3) de la partie A.

$$\overline{\rho(r)} = \langle \rho(r) \rangle_{NVE} \quad \text{ergodicité} \quad (\text{II-82})$$

Cette dernière équation implique que si le système est capable d'explorer, durant le temps de l'expérience, l'espace des phases de manière à reproduire un ensemble représentatif de conditions initiales de la moyenne d'ensemble, on a équivalence entre moyenne temporelle (obtenue par Dynamique Moléculaire) et moyenne d'ensemble (obtenue par les méthodes Monte Carlo). Cette égalité est connue sous le nom du « théorème d'ergodicité ». En pratique, conjointement sur le plan expérimental et sur le plan de la simulation numérique (dans ce dernier cas, la dynamique est une dynamique fictive), l'émergence d'états métastables conduit à une brisure d'ergodicité, et il devient très difficile, voire impossible d'échantillonner correctement l'espace des phases, c'est le cas aussi pour les système solides qui ne sont pas ergodiques par principe.

5. Monte Carlo ou Dynamique Moléculaire ?

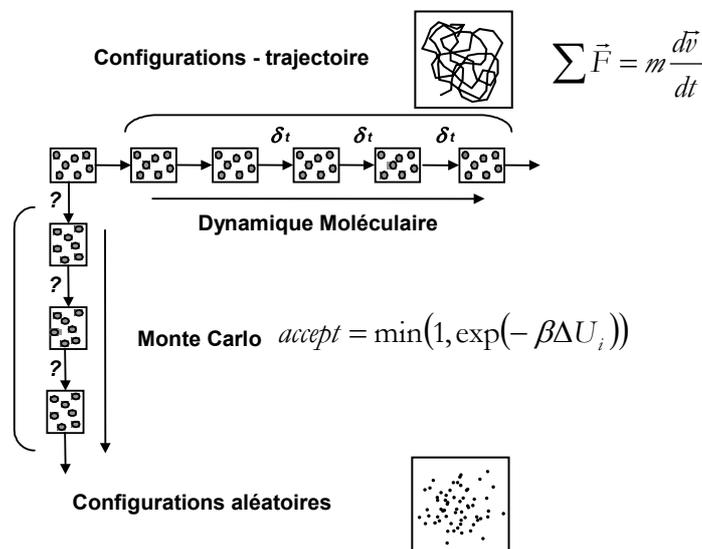


Figure II-4 : Monte Carlo et Dynamique Moléculaire.

La méthode de Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo sont deux méthodes générales de simulation moléculaire équivalentes dès lors que l'échantillonnage du système de l'ensemble statistique a été effectué correctement (Figure II-4, [Fuchs *et al.*, 1997]). Toutefois seule la méthode de Dynamique Moléculaire peut fournir directement des données de nature dynamique (coefficients de

transports) souvent évaluées à partir du déplacement moyen des molécules. La méthode de Monte Carlo est moins coûteuse en temps de calcul car elle ne nécessite pas le calcul des forces qui agissent sur les molécules et reste particulièrement adaptée à l'étude des systèmes en équilibre (phase isolée ou équilibre de phase). On choisira donc l'une ou l'autre des deux méthodes selon la nature des informations que l'on souhaite obtenir, et la nature des expériences avec lesquelles on comparera les résultats des simulations. C'est aussi l'ensemble statistique d'étude qui peut guider le choix de la méthode d'échantillonnage. La simulation numérique dans un ensemble statistique donné se prête souvent mieux à l'une des deux méthodes. C'est le cas par exemple des ensembles dans lesquels le nombre de molécules N fluctue, comme l'ensemble grand canonique, qui s'applique mieux à un algorithme de Monte Carlo qu'à une simulation de Dynamique Moléculaire.

6. Les techniques de calcul

a. Moyenne, fluctuations et fonctions de corrélation

La formule usuelle pour calculer une grandeur moyenne sur un ensemble de τ_{total} configurations :

$$\langle X \rangle_{ensemble} = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{total}} X(\tau) \quad \text{moyenne} \quad (\text{II-83})$$

Un grand nombre d'autres grandeurs peuvent être calculées à partir de la variance qui exprime les fluctuations autour de la valeur moyenne :

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{total}} \left(X(\tau) - \langle X \rangle_{ensemble} \right)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad \text{variance} \quad (\text{II-84})$$

Les fluctuations dépendent de l'ensemble dans lequel elles sont calculées. En effet, la fluctuation de l'énergie n'a pas de sens dans un ensemble NVE . Ainsi, la capacité calorifique C_V est liée à σ_E dans l'ensemble NVT ; la compressibilité isotherme κ est liée à σ_N dans l'ensemble μVT et à σ_V dans l'ensemble NPT . On peut aussi calculer des fonctions structurales comme la fonction de distribution $g(r)$ indicatrice de la structure du système et liée à la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance r .

Les coefficients de corrélations permettent d'accéder à des grandeurs décrivant l'état dynamique du système. Pour une propriété X (ex. la vitesse), la forme non normalisée du coefficient de corrélation est la suivante :

$$correl_{XX}(\tau) = \langle X(\tau) \cdot X(\tau_0) \rangle = \frac{1}{\tau_{total}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{total}} X(\tau_0) \cdot X(\tau_0 + \tau) \quad \text{corrélation} \quad (\text{II-85})$$

L'intégration des coefficients de corrélations non normalisés permet de calculer les coefficients de transfert macroscopique (coefficient de diffusion, viscosité, conductivité thermique). Leurs transformées de Fourier peuvent être comparées à des spectres expérimentaux. La deuxième égalité de l'équation (II-85) illustre comment on calcule en pratique le coefficient de corrélation pour un ensemble de τ_{total} configurations. Les formules sont détaillées dans les livres cités en tête de ce chapitre.

b. Erreur statistique

La simulation moléculaire est une expérience numérique. Par conséquent, les résultats sont sujets à des erreurs systématiques et statistiques. Les erreurs systématiques doivent être évaluées puis éliminées. Elles ont pour causes des effets de taille, une mauvaise génération aléatoire, un mauvais équilibrage (voir plus loin). Les erreurs statistiques interviennent puisqu'une majorité des propriétés calculées sont des moyennes sur le nombre de configurations certes important mais fini.

Dans l'hypothèse où une grandeur suit une loi de Gauss, l'erreur statistique associée à la valeur moyenne est l'écart type, racine de la variance, multiplié par un facteur dépendant de l'indice de confiance attendu.

Cependant, l'échantillonnage grand mais fini des configurations induit une corrélation entre les τ_{total} configurations stockées qui persiste pendant un certain nombre de configurations successives. Une façon de tenir compte de ce problème est d'introduire un facteur d'inefficacité statistique s qui évalue le nombre de configurations successives qui sont corrélées. Pour cela, on découpe les τ_{total} configurations en n_b blocs de τ_b configurations : $\tau_{total} = n_b \cdot \tau_b$.

On calcule sur l'ensemble des τ_{total} configurations la moyenne de la propriété $\langle X \rangle_{total}$ (équation II-86) et sa variance $\sigma^2(X)_{total}$ (équation II-87). Sur chaque bloc sont calculées la moyenne de la propriété $\langle X \rangle_b$ et sa variance $\sigma^2(\langle X \rangle_b)$. En sélectionnant plusieurs valeurs de τ_b de plus en plus grandes, on peut calculer l'inefficacité statistique s :

$$s = \lim_{\tau_b \rightarrow \infty} \frac{\tau_b \cdot \sigma^2(\langle X \rangle_b)}{\sigma^2(X)_{total}} \quad (\text{II-86})$$

Alors, l'erreur statistique $\sigma^2(\langle X \rangle_{total})$ associée à la moyenne $\langle X \rangle_{total}$ sur l'ensemble des τ_{total} configurations est calculée :

$$\sigma(\langle X \rangle_{total}) = \sqrt{\frac{s}{\tau_{total}}} \cdot \sigma(x)_{total} \quad (\text{II-87})$$

c. Effets de bord et interaction à longue distance

Les cellules, ou boîtes, utilisées dans des simulations de Monte Carlo ou de Dynamique Moléculaire sont de taille finie. Pour limiter les effets de bords, on applique les conditions périodiques aux limites. Chaque cellule est répliquée dans les trois dimensions, en gardant la même position relative pour chaque

particule (Figure II-5). Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte originale, ses images périodiques dans chaque boîte avoisinante se déplace exactement de la même manière. Ainsi, si l'un des mouvements aura pour effet de déplacer l'une des particules en dehors de la boîte centrale, celui-ci aura pour effet secondaire de déplacer l'une de ses images à l'intérieure de la cellule centrale ; le nombre totale de particules reste ainsi inchangé. Il n'est pas nécessaire, non plus, de stocker les coordonnées de toutes les particules images dans une simulation (un nombre infini !), mais uniquement celles de la boîte centrale.

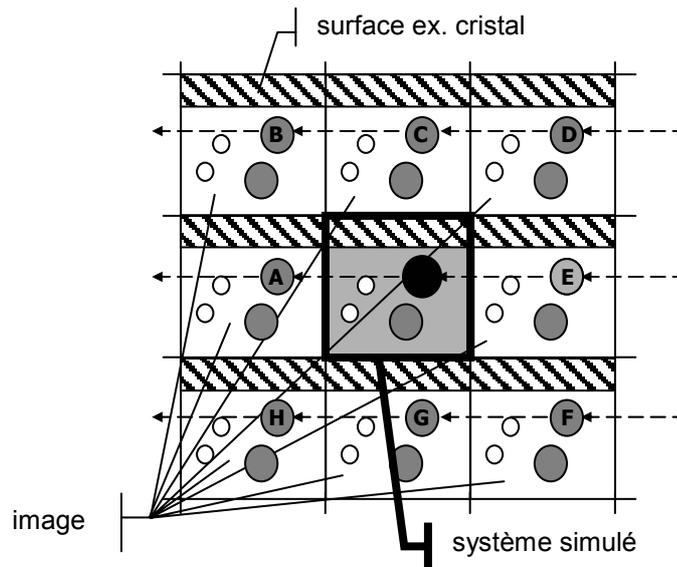


Figure II-5 : Système périodique bi-dimensionnel avec une interface solide.

Plusieurs précautions doivent être prises, parmi lesquelles :

- L'énergie de la particule noire de la Figure II-5 doit être calculée à partir des interactions avec toutes les particules, y compris les particules images.
- Le système périodique sera représentatif de la phase modèle si la taille de la boîte centrale est suffisante et que les effets de bords sont atténués.

La contribution énergétique des interactions avec des particules images sera d'autant plus importante que le potentiel a une portée longue. C'est le cas pour les interactions coulombiennes et différentes techniques existent, simples comme un rayon de coupure ; distance au-delà de laquelle l'interaction est supposée nulle ; ou complexes (sommation d'Ewald). Dans le cas d'un rayon de coupure, il faut inclure des corrections à longue distance.

Dans l'exemple de la Figure II-5 où l'on a fait volontairement figuré une interface cristalline, les effets de bord peuvent être importants : l'interaction de la particule noire avec la surface hachurée est la somme sur toutes les boîtes images de l'interaction avec la surface par-dessous mais aussi par-dessus ! En outre, il faudra prendre en considération le fait que l'arrangement des particules au voisinage de la surface sera certainement différent de celui au sein du fluide homogène.

d. Traitement des interactions à longues distance

Les interactions entre centres de force ne sont pas calculées pour toute la boîte de simulation. Dans la plupart des simulations moléculaires, on impose un rayon de coupure r_c pour le calcul explicite des interactions ; ceci signifie que lorsqu'on calcule l'énergie d'interaction d'un centre de force i , on ne considère que les particules dont la distance par rapport à ce centre est inférieure à r_c , les interactions entre centres de force situés à une distance supérieure à r_c ne sont pas prises en compte. On introduit alors une correction longue distance pour corriger cette approximation. Pour les interactions autres que les interactions électrostatiques et d'induction, on suppose qu'au-delà de r_c , les centres de force sont répartis uniformément, ce qui permet d'évaluer cette correction par l'expression :

$$E_{corr} = 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad (\text{II-88})$$

Avec ρ la densité du système étudié et $U(r)$ le potentiel d'interaction.

Cette méthode ne peut pas être appliquée à l'évaluation de l'énergie électrostatique pour laquelle cette intégrale ne converge pas. Plusieurs méthodes sont alors envisageables pour l'évaluation de l'énergie coulombienne à longue distance dont la sommation Ewald.

La sommation Ewald permet de calculer de manière exacte l'énergie d'interaction électrostatique d'une distribution périodique de charge ponctuelle. Une charge ponctuelle q_i est représentée par une fonction Dirac δ_i à laquelle on ajoute une distribution de charge $\rho_i^{écran}$ qui agit comme une atmosphère ionique et qui fait écran à l'interaction entre charges voisines. Cette distribution a la forme d'une fonction gaussienne et est centrée sur la charge ponctuelle :

$$\rho_i^{écran} = q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (\text{II-89})$$

La densité $\rho_i(r)$ correspondant à la charge ponctuelle initiale q_i peut s'écrire :

$$\rho_i(r) = [\delta_i(r) + \rho_i^{écran}(r)] + [-\rho_i^{écran}(r)] \quad (\text{II-90})$$

La densité s'exprime donc comme la somme de deux termes : $\rho_{1,i}(r) = \delta_i(r) + \rho_i^{écran}(r)$ et $\rho_{2,i}(r) = -\rho_i^{écran}(r)$. La contribution à l'énergie électrostatique n'est pas calculée de la même façon pour ces deux termes. Le terme $\rho_{1,i}(r)$ correspondant aux charges écrantées converge rapidement dans l'espace direct, alors que la convergence de la contribution due à $\rho_{2,i}(r)$ est lente dans l'espace direct mais peut s'écrire comme une série de Fourier rapidement convergente dans l'espace réciproque.

Plus de détails techniques sur cette méthode et sa mise en œuvre dans le code de calcul utilisé dans ce travail sont disponibles dans la thèse de Bourasseau [2003] et le rapport de stage de Nicolas [2000] du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Paris-sud.

e. Le biais configurationnel

Le fait de simuler des molécules flexibles implique la prise en compte des interactions intramoléculaires qui requiert des mouvements de Monte Carlo permettant la relaxation interne des molécules. Lorsque le mouvement consiste à insérer une molécule dans une phase dense, la probabilité d'un tel mouvement réalisé de façon aléatoire est quasi nulle du fait du peu d'espace libre. Une parade consiste à introduire un biais statistique en considérant que la probabilité « a priori » d'essayer d'aller de l'état i à l'état j $\alpha(i \rightarrow j)$ n'est plus symétrique, mais biaisée. L'équation (II-60) devient :

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \frac{\alpha(i \rightarrow j) \cdot \rho_j}{\alpha(j \rightarrow i) \cdot \rho_i} \quad (\text{II-91})$$

et l'équation (64) devient :

$$\pi(i \rightarrow j) = \min \left(1, \frac{\alpha(i \rightarrow j) \cdot \rho_j}{\alpha(j \rightarrow i) \cdot \rho_i} \right) \quad (\text{II-92})$$

Particulièrement utile pour assurer une insertion de molécule dans une phase dense avec une bonne probabilité, le biais configurationnel sera détaillé dans le paragraphe relatif à la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs.

f. Démarrer une simulation

Après avoir choisi un ensemble statistique, la configuration initiale consiste à définir une boîte, en général cubique, dans laquelle sont placées les particules, non pas aléatoirement afin d'éviter les chevauchements probables, mais selon un réseau périodique. Ensuite, on associe à chaque particule les paramètres du champ de force qui lui correspond pour pouvoir évaluer l'énergie du système. Enfin, dans le cas de la Dynamique Moléculaire, on attribue (par exemple selon une distribution statistique de Boltzmann) des vitesses initiales à chaque particule afin de résoudre l'équation de Newton.

Puis la simulation est lancée. Elle consiste en une phase d'équilibrage et une phase de production.

La phase d'équilibrage a pour but d'amener le système d'une configuration initiale à une configuration représentative du système à partir de laquelle on peut effectuer un échantillonnage respectant la condition de micro-réversibilité : distribution aléatoire des molécules et des vitesses au sein d'un système avec des conditions thermodynamiques imposées (celle de l'ensemble statistique dans lequel sont réalisées les simulations). En Dynamique Moléculaire dans un ensemble à température T fixée, cela peut consister à chauffer graduellement ou par paliers le système jusqu'à la température T puis à attendre que l'énergie potentielle, que la pression, que la densité soient stabilisés, comme en Monte Carlo.

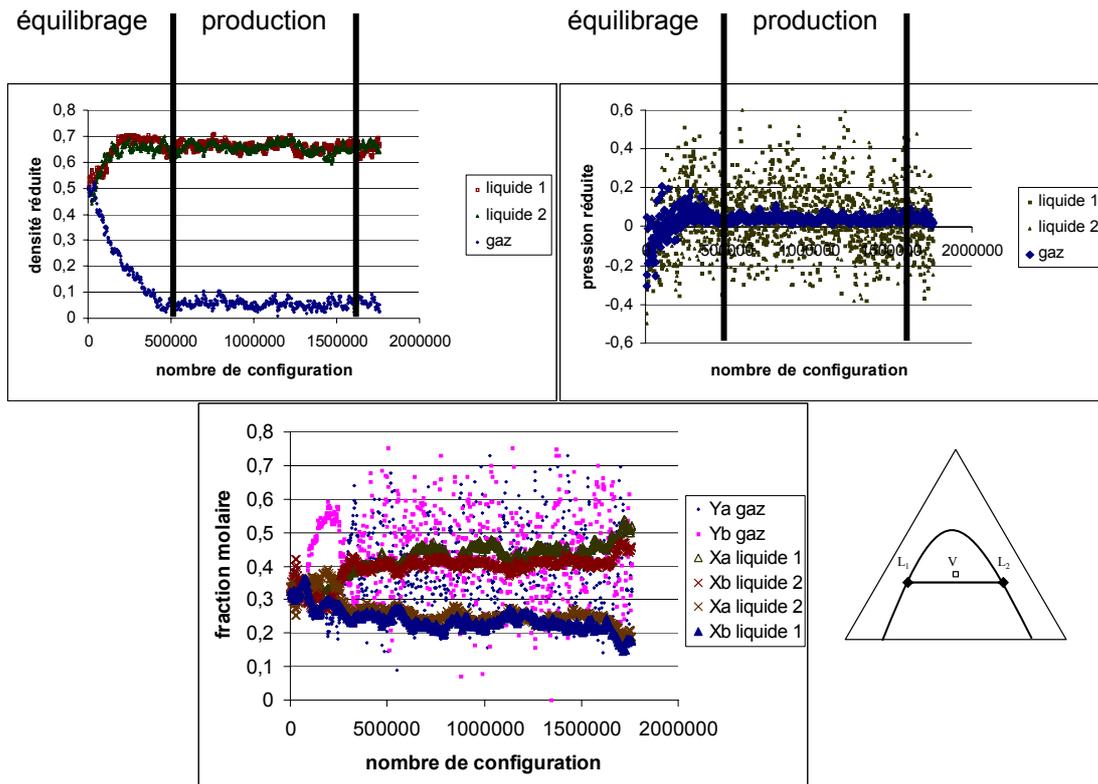


Figure II-6 : Evolution de quelques grandeurs caractéristiques lors de la simulation d'un équilibre liquide – liquide – vapeur pour un fluide modèle de Lennard-Jones

La phase de production va consister à enregistrer les caractéristiques du système pendant un grand nombre de configurations afin de calculer *in fine* les propriétés macroscopiques à partir de moyennes, de fluctuations ou de coefficients de corrélation. Typiquement en Dynamique Moléculaire, une phase de production dure quelques dizaines de nanosecondes, correspondant à quelques dizaines de millions de pas d'intégration. En Monte Carlo, une phase de production correspond à quelques dizaines de millions de configurations.

La Figure II-6 présente l'évolution de la densité, de la pression et des fractions molaires lors de la simulation d'un équilibre liquide – liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs (voir description après) pour des particules modèles de Lennard-Jones (les seules interactions prises en compte sont celles de Van der Waals par un potentiel de Lennard-Jones). Le système comprend trois boîtes de configuration initiale identique (même taille, nombre de molécules et positions). On constate que la pression liée au volume des boîtes s'est équilibrée avant la densité et les fractions molaires. Les valeurs de la densité montrent bien l'existence de deux boîtes « denses » correspondant aux liquides et d'une boîte de faible densité correspondant à la vapeur. Cette simulation est cependant inexploitable car on constate une dérive dans l'évolution des fractions molaires qui peut être lié au choix de la configuration initiale, en l'occurrence une taille de boîte et un nombre de molécules insuffisants, couplé à une mauvaise évaluation des corrections pour les forces à longue portée. Or un critère de succès d'une simulation dont il faut s'assurer est

l'indépendance des valeurs macroscopiques calculées lors de la phase de production vis-à-vis de la configuration initiale.

En conclusion de la partie B, plusieurs techniques d'échantillonnages des configurations du système existent : la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Toutes deux requièrent le calcul de l'énergie d'interaction ; la Dynamique Moléculaire afin d'en dériver les forces qui s'exercent sur les particules du système ; la méthode de Monte Carlo afin de calculer le critère d'acceptation ou de rejet d'une configuration. La section suivante présente une revue des principales contributions aux champs de forces permettant de calculer les énergies d'interaction intra et intermoléculaires.

C. Simulation moléculaire : Champs de force

1. La mécanique quantique

a. Différentes approximations

Les principes de la mécanique quantique ne peuvent pas être mis en œuvre pour des systèmes représentatifs d'une phase car le temps calcul est proportionnel au mieux à $N_{\text{électron}}^{1,5}$ [Leach, 1996]. Pourtant, leur utilité est réelle en mécanique moléculaire pour le calcul de l'énergie d'interaction :

- pour l'obtention des charges atomiques ponctuelles, intervenant dans le calcul des interaction colombiennes.
- pour l'obtention des dipôles et autres multipôles permanents intervenant dans le calcul des autres interactions électrostatiques.
- pour la régression des constantes de rappels associées aux différents modes vibratoires des molécules (élongation, pliage, torsion).

Tout système est considéré sous la forme de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Les calculs de mécanique quantique fournissent les propriétés nucléaires et électroniques du système et l'énergie totale vraie du système. L'énergie totale est reliée à la fonction d'onde générale $\Psi(r,t)$ dépendante des coordonnées et du temps au moyen de l'équation de Schrödinger généralisée :

$$H \cdot \Psi = i\hbar \cdot \frac{d\Psi}{dt} \quad (\text{II-93})$$

avec : $\hbar = h/2\pi$

Où H est l'Hamiltonien, un opérateur mathématique décrivant les interactions du système sous forme de contributions cinétiques et potentielles. $\Psi(r,t)$ est interprétée comme une amplitude de probabilité de

présence et son carré $|\Psi(r,t)|^2$ est donc la densité de probabilité de présence de la particule, égale à l'unité lorsque sommée sur tout l'espace.

Si l'on suppose que $\Psi(r,t)$ s'écrit comme le produit d'une fonction $\psi(r)$ et $f(t)$, on peut montrer que l'équation générale de Schrödinger se décompose en deux équations, dont l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \cdot \psi(r) = E \cdot \psi(r) \quad (\text{II-94})$$

C'est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur H . Les énergies possibles sont donc les valeurs propres de H et les conditions aux limites ne permettent à E , l'énergie totale du système, de ne prendre que certaines valeurs (quantification).

Cette équation a une solution analytique pour un système à un seul électron, c'est-à-dire pour le seul atome d'hydrogène H ou d'hélium He^+ ! Tout autre système nécessite des techniques approximatives pour être étudié avec un compromis inévitable entre le souhait d'obtenir des résultats rapidement et des résultats avec une grande précision.

On distingue trois grands niveaux d'approximation selon que l'on évalue les interactions entre les électrons plus ou moins finement qui conduisent aux méthodes suivantes dans l'ordre d'approximation croissant :

- *ab-initio* (Hartree-Fock, CI)
- champ moyen (DFT Théorie de la fonction de la densité)
- semi-empirique

Parmi les méthodes *ab-initio*, les méthodes CI (interaction de configurations) sont celles qui obtiennent les meilleurs résultats mais sont extrêmement lentes. Les valeurs de l'énergie qu'elles calculent ont une précision comparable à celles généralement mesurées expérimentalement. Les solutions des méthodes CI sont obtenues en minimisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes associées à l'état fondamental du système et à tous les états excités. Cependant, leur application au-delà de quelques dizaines d'atomes devient impossible même avec un super ordinateur.

Pour des systèmes de quelques centaines d'atomes, d'autres approximations ont été développées, parmi lesquelles le modèle appelé Self Consistent Field Molecular Orbital (SCF-MO). Il utilise le concept d'orbitale atomique qui représente la fonction d'onde d'un électron se déplaçant au sein d'un potentiel généré par les noyaux et d'un potentiel effectif moyen généré par les autres électrons du système. Les meilleures fonctions d'onde de ce type sont calculées sans aucun paramètre empirique. Elles sont appelées des fonctions d'onde Hartree-Fock et résolvent l'équation de Schrödinger pour une configuration électronique donnée (ex. l'état fondamental). Elles peuvent alors servir pour les calculs CI.

A l'autre extrémité de l'échelle des approximations des méthodes SCF, on trouve les modèles semi-empiriques d'électron π . La théorie des orbitales moléculaires de Huckel est la plus simple : les calculs peuvent se faire sur une feuille de papier. Des modèles semi-empiriques plus fins existent et permettent d'obtenir avec une bonne précision des énergies d'ionisation, des géométries optimales avec des valeurs précises des longueurs de liaisons et des angles de valence, des surfaces d'énergie potentielle. Cependant, elles présentent le désavantage de ne pas calculer directement les fonctions d'ondes mais essayent de remplacer les différentes intégrales par des paramètres empiriques.

Entre les deux niveaux d'approximation, on trouve les méthodes du champ moyen dont la populaire DFT théorie de la fonction de la densité.

b. L'Hamiltonien généralisé et les méthodes ab-initio

L'objectif de toutes les méthodes de mécanique quantique numérique est de déterminer la structure électronique du système. Pour cela, il leur faut résoudre l'équation de Schrödinger (II-94) dans laquelle l'opérateur Hamiltonien H est égal à (les termes noyau – noyau sont omis) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-95})$$

où Z_α est le nombre atomique et aussi la charge sur le noyau α , r_i donne la position de l'électron par rapport à l'origine, R_α est la position du noyau par rapport à l'origine, ∇^2 est le laplacien. La sommation sur i et j réfère aux électrons et la sommation sur α réfère aux noyaux. Le $j > i$ évite de compter deux fois les interactions entre les électrons. Le terme associé au laplacien est celui de l'énergie cinétique du nuage électronique, les deux autres termes noyau – électron et électron – électron étant liés à l'énergie potentielle.

La méthode Hartree Fock a été la première à proposer une façon de résoudre l'équation (II-94) avec l'Hamiltonien de l'équation (II-95). Pour cela, elle utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui postule que les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, ceux-ci s'ajustent instantanément à tout mouvement des noyaux ou inversement, que les noyaux paraissent figés. Ainsi, on peut séparer les mouvements électroniques et nucléaires. La fonction d'onde électronique ne dépend que des positions des noyaux et pas de leur énergie cinétique.

De plus, chaque fonction d'onde multiélectronique ψ peut être écrite comme le produit de fonctions d'onde mono électroniques ϕ_i . Cela implique que chaque électron se déplace dans un champ moyen dû aux noyaux et aux autres électrons. Cela caractérise ainsi les méthodes SCF.

Afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, il faut que ψ soit antisymétrique et on l'écrit alors sous la

forme d'un déterminant, $\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_N \end{vmatrix}$. Les fonctions d'ondes mono électroniques ϕ_i et les

énergies associées ε_i sont calculées en résolvant N équations de Schrödinger associées à chaque électron :

$$h_{i,\text{effectif}} \cdot \phi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \cdot \phi_i(\mathbf{1}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_C(\mathbf{1}) + V_{X_i}(\mathbf{1}) \right] \cdot \phi_i(\mathbf{1}) \quad \text{Équation de Fock} \quad (\text{II-96})$$

où V_C est le potentiel de Coulomb et V_{X_i} est le terme d'échange d'interaction discuté après et qui prend en compte tous les termes d'échanges entre les électrons et ôte l'interaction entre un électron et lui-même. Alors, un électron est soumis à un potentiel généré par tous les autre électrons et uniquement eux.

Les fonctions d'onde solutions de cette équation peuvent être exprimées sous forme de fonctions analytiques approximatives appelées les orbitales de Slater mais c'est une approximation gaussienne analytique de ces orbitales qui est le plus souvent employée. Selon le degré d'approximation gaussienne, on obtient différents 'basis set'. Ainsi la base STO-3G signifie qu'une combinaison de 3 fonctions gaussiennes est utilisée pour décrire chaque orbitale atomique. Des noms comme 6-311++G(3df,3pd) ou 6-311++G** décrivent des bases encore plus détaillées [voir Leach, 1996].

c. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques dérivent de la théorie de Huckel. La fonction d'onde ϕ_i est calculée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ :

$$\phi_i = \sum_v c_{iv} \cdot \chi_v \quad (\text{II-97})$$

En substituant cette expression dans l'équation (II-96), on obtient :

$$\sum_v c_{iv} \cdot (h_{i,\text{effectif}} - \varepsilon_i) \cdot \chi_v = 0 \quad (\text{II-98})$$

En multipliant par χ_μ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient :

$$\sum_v c_{iv} \cdot (h_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad (\text{II-99})$$

Les méthodes semi-empiriques consistent à paramétrer de manière plus ou moins importante $h_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$.

$$\text{Où : } h_{\mu v} = \int \chi_\mu \cdot h_{i,\text{effectif}} \cdot \chi_v dv \quad (\text{II-100})$$

$$\text{Et : } S_{\mu v} = \int \chi_\mu \chi_v dv \quad (\text{II-101})$$

$S_{\mu v}$ est appelé l'intégrale d'overlap (de chevauchement). On détermine alors les énergies ε_i en annulant le déterminant de l'équation (II-99) :

$$|h_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}| = 0 \quad (\text{II-102})$$

Ensuite, chaque énergie ε_i est substituée dans l'équation (II-99) pour déterminer les coefficients c_{iv} appropriés utilisés pour reconstruire la fonction d'onde mono électronique ϕ_i par l'équation (II-97).

Pour les méthodes semi-empiriques, les termes $h_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont remplacés par des paramètres empiriques afin de faciliter la résolution du déterminant de l'équation (II-102). Elles donnent leur nom aux méthodes empiriques : ZDO signifie Zero Differential Overlap ($S_{\mu\nu}=0$), MINDO Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, ... Parmi les plus populaires, citons AM1, MINDO/3, MNDO, PM3 et MM2. Toutes ces méthodes sont disponibles au travers de très nombreux logiciels de calculs de mécanique quantique (ex. Hyperchem, GAUSSIAN, ...).

d. Théorie de la fonction de la densité

La résolution de l'équation de Schrödinger mono électronique implique de calculer d'innombrables intégrales qui restreignent de facto les méthodes CI et Hartree-Fock à l'étude de petits systèmes. Ainsi, les interactions entre deux électrons occupant deux orbitales atomiques ϕ_a et ϕ_b reliées chacune aux positions des deux électrons impliquent l'évaluation de 4 orbitales atomiques. Le calcul pour un système à N électrons est donc proportionnel à N^4 , soit 16 777 216 orbitales pour 64 électrons !

Pourtant, Slater a eu l'idée que « plutôt que de chercher à résoudre le problème exact Hartree-Fock de façon approximative, on pourrait chercher à résoudre un problème approximatif de façon exacte ».

Cela revient à modifier l'opérateur Hamiltonien en remplaçant le terme d'échange de corrélation V_{xi} par une des principales propriétés qui peut être déduite de la fonction d'onde mono électronique : la densité électronique ρ_i . La densité électronique totale ρ donne une image de la structure électronique de la molécule. L'énergie électronique, ε_i est une *fonctionnelle* de la densité électronique car à chaque fonction ρ_i est associée une énergie unique (théorème de Hohenberg et Kohn).

$$V_{xi} \equiv \rho^{1/3} \quad (\text{II-103})$$

Pour un système à N électrons, le problème résultant est alors proportionnel à N^2 .

La précision des résultats obtenus avec la théorie de la fonction de la densité présente un excellent compromis entre les résultats rapides mais grossiers des méthodes semi-empiriques et les résultats précis mais lents des méthodes *ab-initio* les plus sophistiquées (les méthodes CI).

e. Analyse de population

Parmi les propriétés que la mécanique quantique numérique permet de calculer, la densité électronique occupe une place de choix. Décrivant la répartition statistique des électrons du système, elle se représente sous la forme de lignes d'isodensité. Elle permet aussi de réaliser une analyse de population qui vise à partager la densité électronique en charges ponctuelles placées sur des centres atomiques réels mais aussi parfois virtuels. Rappelons cependant, que la charge atomique n'a aucune réalité physique. Pourtant bien utile dans les modèles de mécanique moléculaire, elle ne peut être estimée qu'en faisant des approximations.

i. Analyse de Mulliken

Pour construire un modèle simple pour calculer les charges que nous voulons attribuer à chaque atome de la molécule, considérons une molécule diatomique AB. Les orbitales moléculaires sont la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques χ_A et χ_B centrées sur A et B respectivement. Considérons une orbitale moléculaire ϕ_i contenant n_i électrons :

$$\phi_i = c_{iA} \cdot \chi_A + c_{iB} \cdot \chi_B \quad (\text{II-104})$$

La norme au carré de ϕ_i s'écrit :

$$\|\phi_i\|^2 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2 \cdot c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad (\text{II-105})$$

S_{AB} étant le recouvrement entre les deux orbitales atomiques. On peut considérer que c_{iA}^2 représente la probabilité de trouver un électron, situé dans ϕ_i , localisé sur l'atome A et c_{iB}^2 de le trouver localisé sur l'atome B. Le terme de recouvrement restant représente plus ou moins une probabilité de délocalisation sur A et B.

L'hypothèse de Mulliken, est de considérer que l'on peut partager cette partie restante par moitié sur chacun des atomes A et B. Les probabilités de présence de l'électron sur chacun des atomes s'écrivent alors :

$$p_{iA} = c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad \text{et} \quad p_{iB} = c_{iB}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad (\text{II-106})$$

Si on a n_i électrons sur l'orbitale moléculaire numéro i , et si l'on a N orbitales moléculaires contenant des électrons, on peut calculer la population électronique donc la charge électronique se trouvant sur chacun des atomes ; par exemple sur A :

$$q_A = -e \cdot \sum_i n_i \cdot p_{iA} \quad (\text{II-107})$$

Soit encore en généralisant :

$$q_A = -e \cdot \sum_i \sum_B n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}) \quad (\text{II-108})$$

ou en charge nette :

$$Q_A = e \cdot Z_A - e \cdot \sum_i \sum_{B \neq A} n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}) \quad \text{avec :} \quad \sum_A Q_A = 0 \quad (\text{II-109})$$

Par définition, les charges de Mulliken dépendent naturellement de la base d'orbitale atomique utilisée, les bases les plus étendues donnant parfois les valeurs les plus irréalistes. Pourtant elle reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les logiciels.

ii. Analyse MEP (Molecular Electrostatic Potential)

La surface de potentiel électrostatique (Electrostatic Surface Potential) générée par la densité électronique peut être approximée par un ensemble de valeurs selon un maillage de taille fixée. Puis les charges atomiques placées arbitrairement sur des noyaux atomiques ou même sur des centres virtuels sont trouvées par une méthode des moindres carrés de façon à reproduire exactement les valeurs du maillage. La méthode converge pourvu que la taille de la base d'orbitale atomique soit suffisamment grande. Delhomme *et al.* (1999) ont montré les écueils de cette méthode pour dériver les charges atomiques des alcanes et proposé des solutions. En effet, les charges trouvées sont issues d'une optimisation purement mathématique et peuvent n'avoir aucun sens physique, comme par exemple, trouver qu'un atome notoirement électro-négatif porte une charge positive.

iii. Analyse NBO (Natural Bond Orbitals)

C'est une analyse visant à sommer les degrés d'occupation des NAO (Natural Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires sont délocalisées sur toute la molécule et n'ont généralement aucune ressemblance avec les liaisons covalentes localisées σ ou π si employées dans les raisonnements chimiques habituels. Pourtant, le chevauchement entre des orbitales hybrides inventé par L. Pauling pour décrire les liaisons localisées a un fondement physique fort en la personne de la densité électronique.

L'analyse NBO consiste à transformer les N orbitales atomiques en N Natural Atomic Orbitals, puis à combiner les NAO en NHO (Natural Hybrid Orbitals) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant. Orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger. Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possèdent 0, 1 ou 2 électrons tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus. Les NBO fractionnelles décrivent généralement des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de « donneur π », de conjugaison, ... Cette similarité avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes, π , conjugaison, donneur, accepteur) sont à l'origine de la popularité grandissante des orbitales NBO. Elles sont calculées notamment par le logiciel GAUSSIAN.

Les charges NBO sont très peu sensibles à la base d'orbitale atomique utilisée, ce qui en fait une analyse alléchante pour comparer des travaux effectués avec des logiciels différents et des bases différentes.

In fine, les valeurs de charges ponctuelles varient énormément d'une méthode d'analyse à l'autre. Toutes sont des représentations approximatives de la densité électronique. Par conséquent, le choix d'une méthode est impossible *a priori*. D'autres critères doivent être utilisés ; reproduction d'une grandeur mesurable expérimentalement comme le moment dipolaire ou bonne prédiction de propriétés thermodynamiques par simulation moléculaire comme nous proposons de le faire.

2. La mécanique moléculaire

Le but de la mécanique moléculaire est de décrire les interactions énergétiques au sein d'un système moléculaire. Elle se différencie ainsi de la mécanique quantique où l'énergie totale du système satisfait l'équation de Schrödinger qui comporte un hamiltonien rassemblant l'ensemble des interactions (noyau – noyau, noyau – électron, électron – électron) dans le système et une fonction d'onde permettant de décrire le système dans son ensemble. Une formulation alternative plus simple de cette différence d'approche est qu'en mécanique quantique on s'intéresse au mouvement des électrons, alors qu'en mécanique moléculaire les seuls mouvements pris en compte sont ceux des noyaux. Les électrons sont simplement supposés distribués de façon optimale autour des noyaux atomiques et peuvent alors être assimilés à des charges ponctuelles. Comme conséquence, l'énergie totale en mécanique quantique est l'énergie vraie, mesurable physiquement tandis que l'énergie en mécanique moléculaire est assimilable à l'énergie potentielle du système et est relative à un état de référence : l'état d'équilibre du système au repos.

Grâce à ces hypothèses, la mécanique moléculaire permet d'étudier des systèmes de plusieurs milliers d'atomes avec un temps de calcul proportionnel à M^2 , M étant le nombre de centres considérés (atomes ou groupes d'atomes, par exemple 1 carbone), sans commune mesure avec le temps calcul nécessaire en mécanique quantique qui dépend principalement du nombre d'électron $N^{2,5}$ à N^6 (par exemple 12 électrons sur un atome de carbone $\Rightarrow 12^{2,5} \approx 498$ à $12^6 \approx 2\,985\,984$!). De plus l'énergie potentielle du système permet d'accéder par les relations thermodynamiques à de nombreuses autres grandeurs.

Les utilisations de la mécanique moléculaire se sont accentuées avec l'avènement des ordinateurs et des simulations numériques. On peut distinguer :

- la détermination de la conformation stable du système qui nécessite des techniques de **minimisation de l'énergie**. Elle permet également de calculer la variation d'énergie induite par la perturbation de cette structure, lors d'un changement de conformation, d'un changement de configuration ou de l'introduction d'une nouvelle fonction....
- la détermination de **propriétés thermodynamiques** du système qui, en application des principes de thermodynamique statistique et de techniques d'échantillonnage telles que la Dynamique Moléculaire ou la méthode de Monte Carlo, nécessite de calculer les grandeurs moyennes sur un ensemble (statistique) de configurations du système placé dans les conditions fixées de l'ensemble statistique (par exemple, NPT fixé).

En mécanique moléculaire une structure moléculaire est donc décrite comme un assemblage de billes reliées par des ressorts qui représentent explicitement les liaisons. La nécessité de formaliser les liaisons est impérative alors qu'en mécanique quantique ce formalisme est inutile et la liaison entre deux atomes découle de la probabilité élevée de trouver des électrons entre les deux atomes en question.

Les interactions énergétiques sont décrites par des fonctions de potentiel mécanistiques (d'où le nom de *mécanique* moléculaire) et sont uniquement fonction de la géométrie de la structure. Alors, les variables

mises en jeu dans l'expression mathématique du potentiel d'interaction énergétique sont les seules coordonnées internes de la structure ; ces coordonnées étant elles-mêmes définies par la seule position des noyaux entre eux :

- les longueurs de liaison entre deux atomes liés ;
- les distances entre deux atomes non liés ;
- les angles de valence entre trois atomes liés ;
- les angles dièdres entre quatre atomes successifs ;

Le modèle mathématique représentant l'énergie d'une molécule en mécanique moléculaire est appelé **champ de force**. Sous ce terme sont en fait regroupés deux éléments : d'une part l'expression des différentes fonctions contribuant au calcul énergétique et d'autre part les valeurs des différentes constantes paramétrant ces fonctions. Ces paramètres sont identifiés à partir de données expérimentales ou évalués théoriquement. L'énergie totale du système est donc une énergie potentielle multidimensionnelle décrivant les interactions intermoléculaires ou interactions liantes (impliquant des atomes reliés par des liaisons explicites) et les interactions intramoléculaires ou interactions non-liantes (impliquant des atomes non liés directement par des liaisons explicites) :

$$E_{\text{Totale}} = E_{\text{Intermoléculaire}} + E_{\text{Intramoléculaire}} \quad (\text{II-110})$$

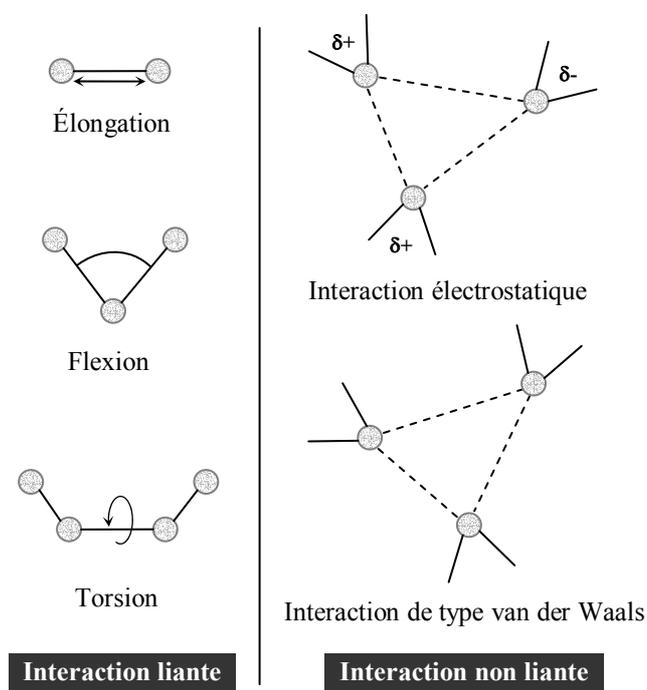


Figure II-7: les interactions intermoléculaire liantes et intramoléculaires et non liantes.

La Figure II-7 décrit les principaux potentiels des champs de force employés en mécanique moléculaire.

Par conséquent, le champ de force est un modèle du système réel que l'on veut étudier. De sa qualité descriptive dépend la qualité du résultat des simulations numériques par comparaison avec les valeurs expérimentales. L'amélioration des champs de forces, modèles de système réel, représente un enjeu majeur pour le succès des techniques de la simulation moléculaire à prédire avec précision les propriétés et le comportement de systèmes toujours plus nombreux et plus complexes.

La 'portée' d'une interaction intermoléculaire qui concerne surtout les interactions non-liantes est déterminée par l'exposant de la distance entre les particules concernées : un potentiel en $1/r$ comme le potentiel de coulomb générera une force en $1/r^2$ qui sera ressentie beaucoup plus loin (portée jusqu'à 25Å) qu'un potentiel en $1/r^6$ comme le terme dispersif du potentiel de Lennard-Jones (portée de 1 à 5Å).

a. Les énergies intramoléculaires – énergie liantes

Les interactions entre atomes liés correspondent à des énergies de déformation des liaisons, des angles de valence et aux énergies de torsion :

$$E_{\text{Intramoléculaire}} = E_{\text{élongation}} + E_{\text{pliage}} + E_{\text{torsion}} + E_{1-4} \quad (\text{II-111})$$

Le terme d'élongation $E_{\text{élongation}}$ représente l'énergie de déformation des longueurs de liaison ;

Le terme de pliage E_{pliage} représente l'énergie de déformation des angles de valence ;

Le terme de torsion E_{torsion} représente l'énergie de déformation des angles dièdres ;

Enfin, le terme E_{1-4} permet de tenir compte des interactions entre atomes séparés par plus de trois liaisons consécutives.

Les termes énergétiques représentant la déformation des liaisons et des angles de valence sont représentés par des fonctions harmoniques de Hooke.

Ainsi, l'énergie d'élongation est calculée en considérant l'ensemble des liaisons de la structure moléculaire selon la formule :

$$E_{\text{élongation}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{\text{élong}} (l - l_0)^2 \quad (\text{II-112})$$

Avec : $k_{\text{élong}}$ la constante d'élongation pour la liaison considérée ; l la longueur réelle de la liaison considérée et l_0 la longueur de référence pour la liaison considérée.

De même, l'énergie de pliage est calculée en considérant l'ensemble des angles de valences de la structure moléculaire selon la formule :

$$E_{\text{pliage}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k_{\text{pliage}} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{II-113})$$

Avec : k_{pliage} la constante de pliage pour la liaison considérée ; θ la valeur réelle de l'angle de valence considéré et θ_0 la valeur de référence pour l'angle de valence considéré.

Ce potentiel est souvent aussi exprimé sous une autre forme harmonique équivalente :

$$E_{\text{pliage}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k'_{\text{pliage}} (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (\text{II-114})$$

En effet, un développement limité à l'ordre 2 au voisinage de θ_0 montre que ces deux dernières équations sont équivalentes [Ungerer, 1999] si :

$$k'_{\text{pliage}} = k_{\text{pliage}} (\sin(\theta_0))^2 \quad (\text{II-115})$$

Enfin, le potentiel de torsion permet de rendre compte de la déformation due aux variations de l'angle dièdre entre deux liaisons séparées par une troisième. Il est généralement exprimé par un développement en série de la fonction cosinus selon les deux formes suivantes :

$$E_{\text{Torsion}} = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (\text{II-116})$$

$$E_{\text{Torsion}} = \sum_{n=0}^N C_n \cos(\omega)^n \quad (\text{II-117})$$

Dans ces expressions, V_n et C_n sont des constantes paramétriques, ω représente l'angle de torsion, γ est le facteur de phase qui représente l'angle où l'énergie de torsion passe par un minimum et n la multiplicité qui représente le nombre de points minimum de la fonction lorsque la liaison est tournée de 360° .

La détermination des valeurs de référence, longueur et angle est réalisée soit expérimentalement soit par des calculs en mécanique quantique en calculant la variation de l'énergie en fonction des différentes longueurs et angles de façon à déterminer les valeurs minimales qui deviennent les valeurs de référence et aussi les constantes harmoniques permettant de lisser la forme quadratique du diagramme d'énergie alors obtenu.

La modélisation des interactions entre les atomes séparés par plus de trois liaisons, $E_{1,4}$, est effectuée par un potentiel de Lennard-Jones, du même type que celui utilisé pour modéliser les interactions intermoléculaires de répulsion-dispersion (présentées juste après). Ce dernier terme permet d'éviter que les atomes situés en bout de chaîne viennent se superposer avec ceux de l'autre bout.

b. Les énergies intermoléculaires – énergie non-liantes à longue portée

i. Interaction électrostatique

L'interaction électrostatique entre différents centres de force d'une même molécule ou de deux molécules, peut être calculée par la loi de Coulomb comme une somme d'interactions entre des paires de charges ponctuelles q_i habituellement localisées sur les atomes :

$$E^{\text{Coulomb}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II-118})$$

Où ϵ_0 représente la permittivité du vide, et N_A , N_B le nombre de charges ponctuelles dans les deux molécules. Ces charges peuvent être déterminées par lissage des surfaces de potentiel électrostatique obtenues par des calculs *ab-initio*, ou déterminées à partir de l'électronégativité des atomes, ou ajustées de façon à reproduire un certain nombre de propriétés thermodynamiques. Dans ce dernier cas, il n'est pas certain que les charges obtenues aient une signification physique. Par exemple, si on n'impose pas aux charges de reproduire le moment dipolaire de la molécule isolée, les interactions électrostatiques ne pourront pas prendre en compte la partie induction (polarisation) de l'énergie d'interaction de manière effective. Des exemples connus utilisant ce type de potentiel sont le modèle TIP4P de Jorgensen [Jorgensen et *al.*, 1983] et le potentiel SPC de Berendsen pour la molécule d'eau [Berendsen et *al.*, 1981] pour laquelle la valeur des charges partielles et leur position sont déterminées par optimisation de l'énergie et de la structure en phase liquide. Ceci donne un dipôle effectif permanent environ 20% supérieur à sa valeur mesurée expérimentalement en phase gaz. Cette procédure permet de donner des potentiels peu coûteux en temps de calcul mais qui risquent d'être peu transférables.

ii. *Interaction de polarisation*

Le phénomène de polarisation apparaît lorsque les molécules du système sont soumises à un champ électrique extérieur. Dans ce cas, les nuages électroniques des molécules se déforment. Cette déformation du nuage électronique se traduit par l'apparition de moments induits. L'énergie de polarisation peut se décomposer en deux contributions : la première, positive, représente l'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'il se polarise (car le nuage électronique déformé ne correspond pas à une situation d'équilibre de la molécule isolée) ; la deuxième, négative, traduit la stabilisation due à l'interaction des moments induits avec les autres charges et moments multipolaires présents dans le milieu. Le système se polarise de telle sorte que la somme des deux (soit l'énergie de polarisation) est minimale. Cette énergie est représentée par une fonction de potentiel en $1/r^3$ semblable à la loi de Coulomb et a donc une portée moindre que l'interaction électrostatique en $1/r$. En pratique, ces interactions ne sont prises en compte que pour des cas particuliers. En effet, il est souvent remarqué que les forces de polarisation contribuent de manière peu importante à l'énergie totale d'interaction.

c. Les énergies intermoléculaires – énergie non-liantes à courte portée

i. *Interaction de Van der Waals*

Les interactions électrostatiques et les énergies de polarisation à elles seules ne peuvent pas tenir compte de toutes les interactions non liantes du système. Un exemple évident est celui des atomes d'un gaz rare où tous les moments multipolaires et les charges ponctuelles sont nuls. Il est cependant clair qu'il y a des interactions entre les atomes, sinon comment peut-il apparaître sous forme liquide, solide, et montrer un écart du comportement du gaz idéal ? Ces déviations du comportement d'un gaz idéal ont été quantifiées par Van der Waals au 19^{ème} siècle.

Les interactions de Van der Waals sont la combinaison de deux termes : **un terme répulsif** traduisant le recouvrement des nuages électroniques de même polarité à courtes distances et un **terme attractif** dû aux forces dispersives qui apparaissent instantanément durant les fluctuations des nuages électroniques.

En effet, les forces répulsives sont les plus locales et les plus intenses, leur portée est très courte et elles délimitent une sphère quasi impénétrable autour du noyau des atomes. L'énergie de répulsion est une fonction rapidement croissante lorsque la distance r , séparant les deux atomes, diminue. Elle est assez bien représentée par une fonction exponentielle :

$$E_{rep}^{VdW}(r) = \lambda \exp(-\alpha r) \quad (\text{II-119})$$

Ou par une loi en $1/r$ du type :

$$E_{rep}^{VdW}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad (\text{II-120})$$

Avec une valeur de n pouvant aller de 9 à 16.

Par contre, les forces de dispersion sont plus difficiles à décrire, elles proviennent des interactions entre les composantes non permanentes (c'est-à-dire fluctuantes) des charges électroniques et interviennent même si aucune des molécules ne présente de dipôle ou de quadripôle permanent. Les expressions mathématiques obtenues sont assez lourdes, mais nous pouvons retenir que l'énergie de dispersion varie en $1/r^6$ pour les termes d'origine dipolaire, en $1/r^8$ pour les termes d'origine dipôle/quadripôle, et $1/r^{10}$ pour les interactions quadripôle/quadripôle, et ainsi de suite pour les interactions entre multipôles d'ordre supérieur. Cependant, de nombreux auteurs ont limité le calcul de cette énergie non seulement aux interactions à 2 corps, mais en plus uniquement entre dipôles instantanés. Ce qui permet d'exprimer l'énergie de dispersion par relation de forme :

$$E_{disp}^{VdW}(r) = -Cte \times \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (\text{II-121})$$

La plus connue des fonctions de potentiel de type Van der Waals est la fonction de Lennard-Jones 12-6, dans laquelle les énergies de dispersion et de répulsion sont définies par une seule et même expression qui s'écrit pour les deux molécules, neutres et non polaires, i et j sous la forme :

$$E_{ij}^{VdW-LJ12-6} = E_{rep} + E_{disp} = \sum_i \sum_j 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (\text{II-122})$$

Où l'indice i représente les atomes de la première molécules et l'indice j ceux de la deuxième molécules.

Cette équation contient deux paramètres ajustables : le diamètre de collision (σ_{ij}) qui est la distance minimale d'approche entre les deux atomes i et j pour laquelle l'énergie entre deux atomes est nulle et la

profondeur du puits (ϵ_{ij}) qui représente le minimum de l'énergie potentielle, ce qui correspond à l'interaction la plus stable. La Figure II-8 donne la forme de ce potentiel en fonction de r .

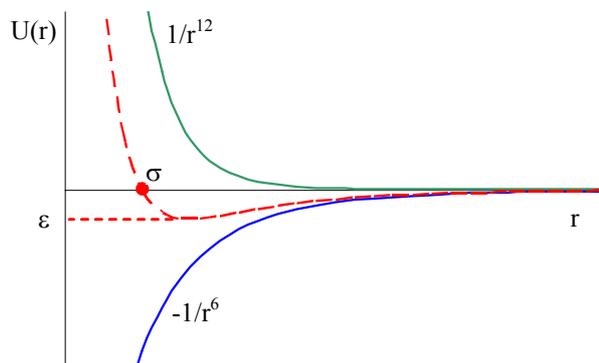


Figure II-8: Potentiel de Lennard-Jones.

Le diamètre (σ_{ij}) et le paramètre énergétique (ϵ_{ij}) s'obtiennent à partir de ceux des corps purs par des règles de mélange classiques, dont celle de Lorentz-Berthelot, qui propose une loi de mélange quadratique pour le paramètre énergétique (règle de Berthelot) et une loi de mélange arithmétique pour le paramètre géométrique (loi de Lorentz), c'est à dire :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (\text{II-123})$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (\text{II-124})$$

Les paramètres (σ_{ii}), (σ_{jj}), (ϵ_{ii}) et (ϵ_{jj}) sont les paramètres énergétiques du potentiel Lennard-Jones d'interaction entre deux atomes de type identique. Une partie de notre travail a consisté à déterminer ces paramètres pour les atomes de carbone et d'azote qui forme la liaison $\text{-C}\equiv\text{N}$ des nitriles. Nous discuterons de la méthode utilisée un peu plus loin. En effet, malgré le caractère physique illustré sur la Figure II-8, il n'existe aucune méthode de calcul direct de ces paramètres. Leur obtention passe par une régression de façon à reproduire des données expérimentales.

D'autres règles de mélanges plus complexes existent mais c'est la règle de Lorentz-Berthelot qui reste la plus utilisée, présentant l'avantage d'être simple et fournissant des résultats satisfaisants.

Ces règles de mélange simples mettent en évidence que l'étude d'un système multiconstituant comportant M centres de forces différents ne nécessite que la connaissance des $2M$ paramètres ϵ_n, σ_n correspondant et des éventuelles charges ponctuelles.

La différence est notable pour des systèmes multiconstituants avec l'approche thermodynamique de type équation d'état qui nécessite $M(M+1)/2$ paramètres d'interactions binaires pour simuler un système de M composés chimiques. Par ailleurs, contrairement aux paramètres d'interaction binaire, les paramètres ϵ_n, σ_n ne dépendent pas de la température et de la pression. Ceci se traduit effectivement par de remarquables

capacités d'extrapolation de la simulation moléculaire dans une très large plage de conditions de température et de pression pour un système donné au delà de la zone pression - température pour laquelle on dispose des données expérimentales.

Enfin, notons ici que bien que le potentiel de Lennard-Jones soit le plus utilisé pour décrire les interactions de Van der Waals, vu sa simplicité et le peu de paramètres qu'il fait intervenir ; il existe plusieurs autres formulations dans lesquelles le terme en r^{-12} , traduisant la répulsion, est remplacé par un terme en exponentielle. Parmi les potentiels adoptant ce formalisme, on retrouve le potentiel de Buckingham, appelé aussi potentiel exp-6, où les énergies de dispersion-répulsion sont exprimées par l'équation suivante

$$E_{\text{exp-6}}(r) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m}\right]\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] & \text{pour } r > r_{\text{max}} \\ \infty & \text{pour } r < r_{\text{max}} \end{cases} \quad (\text{II-125})$$

Le rayon de coupure r_{max} représente la plus courte distance pour laquelle $dE_{\text{exp-6}}(r)/dr = 0$ obtenue par résolution itérative de l'équation (II-125).

Ce potentiel semble donner des résultats légèrement meilleurs à celui de Lennard-Jones [Errington and Panagiotopoulos, 1999]. En effet, tout en étant utilisé avec un modèle *UA* (United atoms, voir plus loin), les déviations par rapport aux données expérimentales sont comparables à celle que présentent les modèles *AA* (All Atoms, voir plus loin), tenant compte explicitement des atomes d'hydrogène ; mais il nécessite un nombre plus important de paramètres (les trois paramètres ε , α et r_m).

ii. La liaison d'hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre un hydrogène globalement déficient en électron et un atome de forte densité électronique portant un doublet d'électrons libres. Le modèle électrostatique, appliqué lorsque la distance intermoléculaire est grande, n'est pas suffisant pour décrire ces interactions particulières. A plus courte distance, les phénomènes de répulsion et de délocalisation électronique interviennent.

Plusieurs champs de force tiennent compte explicitement de la liaison d'hydrogène en ajoutant au terme de Lennard-Jones 12-6 un nouveau terme souvent décrit par une expression de la forme Lennard-Jones 12-10 entre l'atome d'hydrogène donneur et l'hétéro-atome accepteur.

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^{10}} \quad (\text{II-126})$$

La majorité des champs de force considère que les liaisons hydrogènes sont implicitement décrites par le potentiel de Van der Waals Lennard-Jones 12-6 au travers des valeurs régressées des paramètres ε_{ij} , σ_{ij} .

d. Modèles de champ de force

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire les molécules [Panagiotopoulos, 2001]. Tous ces modèles peuvent être regroupés en trois grandes familles selon que tous les atomes sont explicitement pris en compte ou pas et selon la disposition des centres de force au sein de la molécule. L'agrégation d'atomes en groupe a naturellement pour conséquence la réduction du nombre de centres de force et donc du temps de calcul.

i. *Modèle All Atom (AA)*

La solution la plus réaliste du point de vue physique consiste à utiliser un potentiel de type All Atoms (AA) qui tient compte de tous les atomes. Ainsi, en ce qui concerne les hydrocarbures, les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone sont deux types de centres de force différents, et tous les atomes d'une molécule sont représentés par un centre de force. Plusieurs modèles ont été développés selon ce schéma pour prédire les propriétés des alcanes saturés et insaturés. Les modèles les plus utilisés à l'heure actuelle sont les suivants : OPLS [Jorgensen *et al.*, 1984], TRAPPE-EH [Chen et Siepmann, 1999], AMBER [Cornell *et al.*, 1995], CHARMM [Mackerell *et al.*, 1995] et COMPASS [Sun, 1998]. Tous ces modèles utilisent le potentiel de Lennard-Jones sous sa forme 12-6, mise à part le champ de force COMPASS qui utilise le potentiel 9-6. L'inconvénient de cette représentation est qu'elle implique un temps de calcul plus important que pour les modèles agrégeant les atomes en groupes et demande un effort d'identification des paramètres aussi plus important.

ii. *Modèle United Atom (UA)*

Une deuxième approche, couramment utilisée, consiste à décrire la molécule par des centres de force regroupant plusieurs atomes. Pour le cas des hydrocarbures par exemple, chaque groupement CH₃, CH₂ et CH est considéré comme un pseudo atome, et un seul centre de force situé sur l'atome de carbone représente le groupe. Il s'agit du modèle united atoms (UA). Cette représentation est plus économique que le modèle AA puisque le nombre de centre de force est divisé par deux, trois ou quatre selon les molécules. Ce type de potentiel a donné de bons résultats pour la description des hydrocarbures. Les principaux potentiels de type Lennard-Jones utilisant ce modèle sont le potentiel TRAPPE [Martin et Siepmann, 1998], et le potentiel NERD [Nath *et al.*, 1998] alors que le modèle exp-6 [Errington et Panagiotopoulos, 1999] est basé sur la forme exponentielle développée plus haut. Cependant, le modèle UA ne prend en compte que les distances entre atomes de carbone, et ne tient pas compte de la disposition des atomes hydrogène. Le modèle UA apparaît moins apte à représenter correctement les interactions entre molécules que les modèles AA, notamment à haute pression lorsque la distance entre les molécules est réduite.

iii. *Modèle Anisotropic United Atom (AUA)*

Finalement, le modèle utilisé dans notre travail est celui proposé par Toxvaerd [1990, 1997] et déjà utilisé par le laboratoire de Chimie Physique dans des travaux antérieurs. Il consiste à placer les centres de

force des pseudo atomes près du centre géométrique des groupements CH, CH₂ et CH₃. Ce potentiel nommé Anisotropic United Atom (AUA) permet d'une part de considérablement diminuer le temps de calcul par rapport au potentiel de type AA, et d'autre part de mieux différencier les groupements de type différent que ne le fait le potentiel UA, en prenant en compte l'influence des atomes d'hydrogène. Le modèle AUA donne notamment de bons résultats pour les alcanes purs à haute pression.

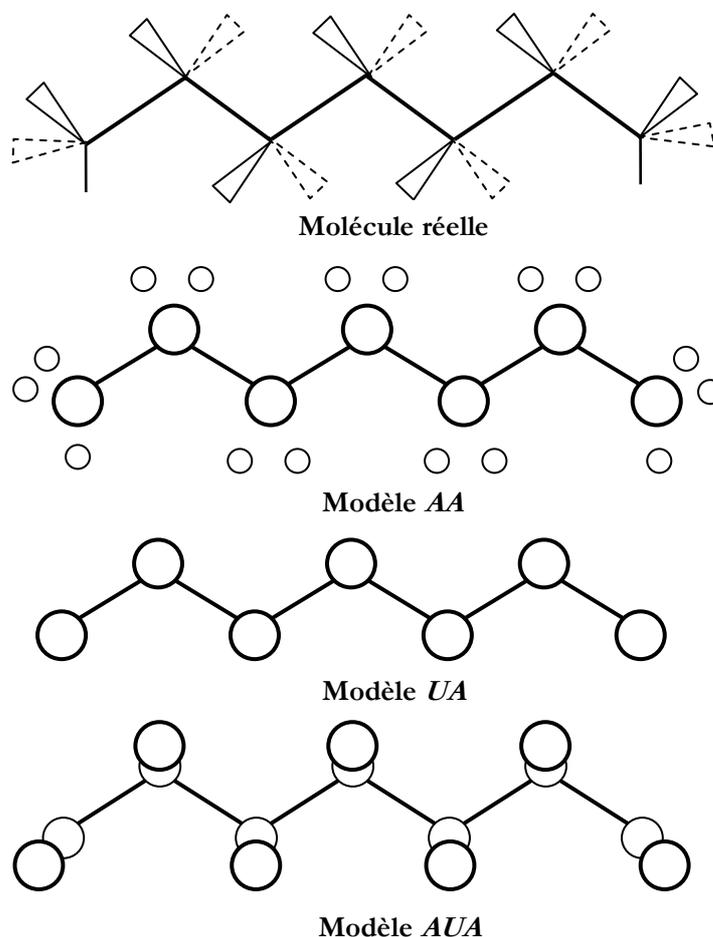


Figure II-9. Différents type de modèles de champ de force [Bourasseau, 2003].

La Figure II-9 représente les trois types de modèle moléculaire présentés au-dessus. La Table 1 présente les valeurs des paramètres de Lennard-Jones actuellement publiés pour le champ de force AUA4.

e. Optimisation du potentiel de Lennard-Jones avec le modèle AUA

L'optimisation de potentiels de type Lennard-Jones consiste à l'établissement d'un jeu de valeurs des deux paramètres énergétiques ϵ et σ intervenant dans l'expression du potentiel proposée pour décrire les interactions de type Van der Waals permettant de décrire les propriétés physicochimiques d'une molécule (ou d'une famille de molécule).

<i>groupe</i>	σ (Å)	ε/k_B (K)	δ (Å)	<i>Référence</i>
CH ₃	3,6072	120,15	0,21584	Ungerer <i>et al.</i> [2000]
CH ₂	3,4612	86,291	0,38405	Ungerer <i>et al.</i> [2000]
CH	3,3625	50,980	0,64599	Bourasseau <i>et al.</i> [2002a]
CH ₂ cycliques	3,4610	90,090	0,336	Bourasseau <i>et al.</i> [2002b]
CH ₂ oléfines	3,48	111,1	0,295	Bourasseau <i>et al.</i> [2003]
CH oléfines	3,32	90,6	0,414	Bourasseau <i>et al.</i> [2003]
C oléfines	3,02	61,9	0	Bourasseau <i>et al.</i> [2003]
>CH aromatiques	3,2464	89,415	0,407	Contreras [2002]
>C aromatiques	3,0648	42,079	0	Contreras [2002]

Table 1. Paramètres Lennard-Jones dans le champ de force AUA4

Cependant, conférer un pouvoir prédictif est plus que souhaitable pour un jeu de paramètres. Ainsi, les paramètres optimisés sur une molécule seront transférables pour d'autres de la même famille. C'est l'intérêt espéré du potentiel AUA4 que nous avons utilisé dans ce travail. En effet, Ungerer [Ungerer *et al.*, 2000] a montré qu'il était possible d'optimiser les paramètres des centres de force en se basant uniquement sur quelques données expérimentales de trois molécules alcanes, l'éthane, le pentane et le dodécane, pour les appliquer avec succès ensuite, tels quels, à la prédiction des propriétés d'équilibre de tous les alcanes linéaires de C₂ à C₂₀ et de nombreux alcanes ramifiés. Ainsi, il a pu améliorer les résultats obtenus par le potentiel précédent AUA3 pour les alcanes linéaires (groupements CH₃ et CH₂) en se basant uniquement sur trois grandeurs d'équilibre (soit $\ln(P^{sat})$, ΔH_{vap} et ρ_{liq} pour les trois groupes d'atomes CH, CH₂, CH₃) à deux températures différentes.

Pour l'optimisation des paramètres Lennard-Jones des nitriles, nous avons adopté la même procédure que proposée par Ungerer et appliquée aux alcanes. Il s'agit d'une méthode de minimisation de gradient qui consiste à optimiser simultanément les paramètres sigma σ et epsilon ε du potentiel de Lennard-Jones ainsi que le paramètre delta δ spécifique au potentiel AUA.

La méthode consiste à minimiser la fonction d'erreur adimensionnelle F , par rapport aux trois paramètres tels que les dérivées partielles de F soient nulles :

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(f_i^{cal} - f_i^{exp})^2}{s_i^2} \quad (\text{II-127})$$

Où s_i est l'incertitude statistique estimée sur la variable calculée f_i^{cal} , tandis que f_i^{exp} est la propriété associée mesurée dans les mêmes conditions de températures et de pressions.

Deux méthodes de calcul de ces dérivées ont été proposées, elles nécessitent toutes les deux de partir d'un point de départ d'optimisation, c'est-à-dire un jeu de paramètres pour lequel tous les paramètres du potentiel sont définis.

i. Calcul des dérivées par différence finie

Le calcul des dérivées par différence finie, utilisée durant ce travail, a été la première méthode proposée et utilisée par Ungerer pour l'optimisation des paramètres des alcanes, point de départ trivial pour l'établissement n'importe quel nouveau champ de force vu le vaste champ d'application de ce type de molécules.

Au cours de cette procédure, Le calcul des dérivées partielles s'effectue par différence finie :

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}} = \frac{f_i(x_j + \Delta x_j) - f_i(x_j)}{\Delta x_j} \quad (\text{II-128})$$

Où f_i est la variable thermodynamique simulée (soit $\ln(P^{sat})$, ΔH_{vap} et ρ_{liq}), x_j le paramètre à optimiser (sigma σ , epsilon ε ou delta δ), $f_i(x_j + \Delta x_j)$ représente la valeur de la grandeur f_i pour une variation de Δx_j appliquée au paramètre initial x_j en gardant les deux autres constant (x_k avec $k \neq j$).

Cette technique présente quelques inconvénients bien qu'elle a permis de donner de bons résultats pour les alcanes saturés. En effet, la précision de l'approximation par différences finies dépend de Δx_j et nécessite d'évaluer deux fois la fonction f_i . Ainsi, pour optimiser simultanément les trois paramètres AUA (sigma σ , epsilon ε et delta δ) d'un centre de force donné en utilisant deux molécules de référence et à deux températures différentes ; il faudra alors effectuer 16 simulations complètes (les quatre simulations initiales pour chaque température et pour chaque molécule, en plus des trois autres simulations par couple de température et de molécule nécessaire à l'évaluation des dérivées partielles) ; chaque simulation nécessitant de générer plusieurs millions de configurations pour permettre une moyenne statistique correcte.

ii. Calcul des dérivées par la méthode des fluctuations

Afin d'améliorer la qualité des résultats et de réduire le temps d'optimisation, une deuxième technique pour l'évaluation des dérivées partielles a été développée par Bourasseau et *al.* [2003], basée sur la méthode des fluctuations qui permet d'obtenir les dérivées partielles par l'expression générale suivante :

$$\frac{\partial \langle f_i \rangle}{\partial x_j} = \left\langle \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right\rangle - \beta \left(\left\langle f_i \frac{\partial U}{\partial x_j} \right\rangle - \langle f_i \rangle \left\langle \frac{\partial U}{\partial x_j} \right\rangle \right) \quad (\text{II-129})$$

Où $\langle f_i \rangle$ représente la moyenne de la grandeur f_i à optimiser (cette fois P^{sat} , ΔH_{vap} et ρ_{liq}) prise dans l'ensemble statistique considéré.

Cette fois, les dérivées sont considérées comme des grandeurs statistiques de l'ensemble de travail, ce qui donne plus de cohérence aux résultats obtenus. De plus, cette technique permet de réduire considérablement le nombre de simulations, puisqu'une seule et unique simulation permet l'évaluation de toutes les dérivées correspondantes à une molécule donnée pour des conditions de température et de pression données.

Plus de détails techniques concernant l'évaluation des dérivées dans différents ensembles sont disponibles dans la thèse de Bourasseau [2003] qui a appliqué cette méthode avec succès pour l'optimisation des paramètres Lennard-Jones des oléfines.

f. Choix du champ de force

Même si les principales formes fonctionnelles des potentiels (élongation, pliage, torsion, Van der Waals, Coulomb) sont présentes dans tous les champs de force cités, le choix doit être fait en connaissant le type de données expérimentales qui ont été utilisées pour régresser les paramètres de Lennard-Jones et la façon dont sont calculées et attribuées les charges ponctuelles.

Un autre débat est la prise en compte explicite de la liaison hydrogène ou implicite en l'incluant dans l'énergie de Van der Waals. Cela a des conséquences dans le choix d'un champ de force. Celui-ci comportera forcément des paramètres semi-empiriques tels que les paramètres de Lennard-Jones σ et ϵ . Il faut éviter de mélanger les paramètres de Van der Waals de champs de force qui différeraient dans la prise en compte ou non de certains termes tels que la liaison hydrogène ou une extension du terme répulsif.

Les plus anciens des champs de force (OPLS ou AMBER par exemple) ont été développés en ne tenant que des données relatives à la phase liquide dans des conditions proches de la température ambiante, et non à l'équilibre liquide – vapeur sur une large gamme de température. Actuellement, un effort considérable est en cours au niveau mondial pour étendre les domaines d'applications des champs de force isolés afin de les harmoniser.

D. Equilibres liquide – vapeur

Cette partie met en lumière quelques principes fondamentaux des équilibres liquide – vapeur (paragraphe 1) et de leur modélisation au moyen de modèles macroscopiques (paragraphe 2) et par simulation moléculaire (paragraphe 3). Les références bibliographiques des paragraphes 1 et 2 ne sont pas citées dans le texte mais se trouvent dans les excellents livres de Sandler [Sandler, 1993] et de Vidal [Vidal, 1997].

1. Conditions thermodynamiques des équilibres liquide – vapeur

Entre 1875 et 1876, J. W. Gibbs, professeur de physique mathématique de l'Université de Yale (USA), publia dans les “Transaction of the Connecticut Academy of Sciences” une série d'articles intitulés : « de l'équilibre des substances hétérogènes ». Dans ces articles, Gibbs divulguait les principes des équilibres des phases.

La plus grande partie du domaine de l'équilibre des phases est régie par deux relations théoriques fondamentales. La première est la règle de phase, qui définit l'allure générale du diagramme des phases, la seconde est la formule de Clapeyron qui détermine la pente des courbes de ce diagramme.

a. Degré de liberté

Il est nécessaire, pour définir complètement un système, d'indiquer les valeurs numériques d'un certain nombre de variables, que l'on choisit par exemple parmi la pression, la température, l'énergie interne, l'entropie et les concentrations des différentes phases. Parmi les variables, on distingue les variables extensives (qui dépendent de la masse) et les variables intensives dites variables d'état. Un équilibre entre phase ne dépendant pas des quantités réelles des diverses phases en présence, on ne tiendra compte que des variables intensives, comme la température, la pression et la concentration pour le décrire.

On peut faire varier un certain nombre de ces variables de manière indépendante, mais les valeurs des autres sont déterminées par les valeurs choisies et par les conditions thermodynamiques d'équilibre. Alors, le degré de liberté ou variance du système est défini par le nombre de variables d'état qu'on peut faire varier de manière indépendante sans modifier le nombre de phase.

b. La règle de phase

La règle de phase proposée par Gibbs fournit une relation générale entre le nombre ν de degré de liberté d'un système, le nombre de phase ϕ et le nombre de constituants C . Elle exprime qu'on a toujours pour un système non réactionnel :

$$\nu = C + 2 - \phi \quad (\text{II-130})$$

Par exemple, pour un système binaire ($C=2$) en équilibre liquide - vapeur ($\phi=2$), la règle de phase indique que la variance est égale à : $\nu=2$. Ceci signifie que l'on peut faire varier de manière indépendante deux

variables d'état sans modifier le nombre de phases. Ces variables sont en général choisies parmi la température, la pression et la composition.

c. La formule de Clapeyron et expressions dérivées

La formule de Clapeyron est une expression quantitative de la loi de Le Châtelier du déplacement de l'équilibre appliquée aux systèmes hétérogènes². Elle a été proposée par Clapeyron en 1834, et placée sur une base thermodynamique solide par Clausius en 1864. En effet, par une démonstration simple, on établit l'expression thermodynamiquement exacte de la pression à saturation sous la forme :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \text{Relation de Clapeyron générale} \quad (\text{II-131})$$

Où : ΔH est la chaleur latente correspondante au changement de phase, ΔV la variation de volume correspondante et P^{sat} la pression saturante ou pression d'équilibre.

Dans le cas de la transformation liquide - vapeur, plusieurs approximations sont possibles. Ainsi, en négligeant le volume du liquide par rapport à celui de la vapeur, et en supposant que cette dernière se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad \text{Relation de Clapeyron pour les équilibres liquide-vapeur} \quad (\text{II-132})$$

L'une des relations les plus importantes fournissant cette variation pour des températures nettement inférieures à la température critique est l'équation empirique d'Antoine, de la forme :

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{II-133})$$

Où T est la température donnée en °C et A , B , C des constantes empiriques relatives à un constituant donné. Cette relation traduit la linéarité de la dépendance entre le logarithme de la pression de vapeur saturante et l'inverse de la température corrigée par la constante C pour une plage limitée de température. Lorsque la plage de température est très grande, des corrélations plus complexes sont utilisées.

d. La condition d'équilibre liquide – vapeur

Pour chaque constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phase est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit, par définition de la fugacité, à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide – vapeur :

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{II-134})$$

² Principe de Le Châtelier : « toute modification d'un des facteurs déterminant l'état d'un système en équilibre provoque un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ».

Le problème fondamental est de relier ces fugacités aux compositions de chacune des phases. Dans ce qui suit, nous négligeons les effets dus aux forces de surface, gravité, champs électriques ou magnétiques et membranes semi-perméables. Alors, la fugacité d'un constituant dans un mélange ne dépend que de la température, de la pression et de la composition de ce mélange. On exprimera les compositions de la vapeur et du liquide par les fractions molaires, y_i et x_i respectivement.

Si la pression est faible et le mélange idéal (peu d'interactions entre les molécules présentes dans le mélange), l'équation (II-134) se simplifie en la loi de Raoult :

$$y_i P = x_i P_i^0 \quad \text{Loi de Raoult} \quad (\text{II-135})$$

où P est la pression totale, $y_i P$ représente la pression partielle du constituant i dans la phase vapeur et P_i^0 la pression de vapeur saturante du constituant i ; une fonction de la température T que l'on peut calculer par la loi d'Antoine.

2. Modèles thermodynamiques de calcul des équilibres liquide-vapeur

Comme le montre la Figure II-10 pour un certain nombre de mélanges binaires, l'hypothèse d'un mélange idéal n'est valable que dans un nombre très limité de cas (constituants similaires, par exemple : n-butane et isobutane) et peut introduire des comportements non idéaux induisant l'apparition d'azéotrope hétérogène, d'azéotrope homogène à température d'ébullition minimale ou maximale ou minimale avec démixtion dans une certaine plage de composition. Sans apparition d'azéotrope, d'autres mélanges peuvent présenter des pincements sur le diagramme composition y - x . Des phénomènes de double azéotropie ont aussi été observés expérimentalement. Tous les mélanges non idéaux décrits dans la Figure II-10 sont difficiles ou impossible à séparer par un procédé de distillation classique et requièrent des procédés de distillation complexes (Gerbaud, HDR 2003).

De façon pratique, l'écart à l'idéalité est introduit dans la loi de Raoult par des coefficients correctifs qui tendent vers 1 pour un mélange idéal. On distingue deux approches :

1. **Le modèle commun** dans lequel les deux phases sont décrites par la même équation d'état

$$\phi_i^V y_i P = \phi_i^L x_i P \quad (\text{II-136})$$

2. **Le modèle combiné** suivant lequel la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle thermodynamique.

$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (\text{II-137})$$

Où ϕ_i est le coefficient de fugacité et tend vers 1 lorsque P tend vers 0 ; et γ_i est un coefficient d'activité de la phase liquide égal à 1 pour un mélange idéal.

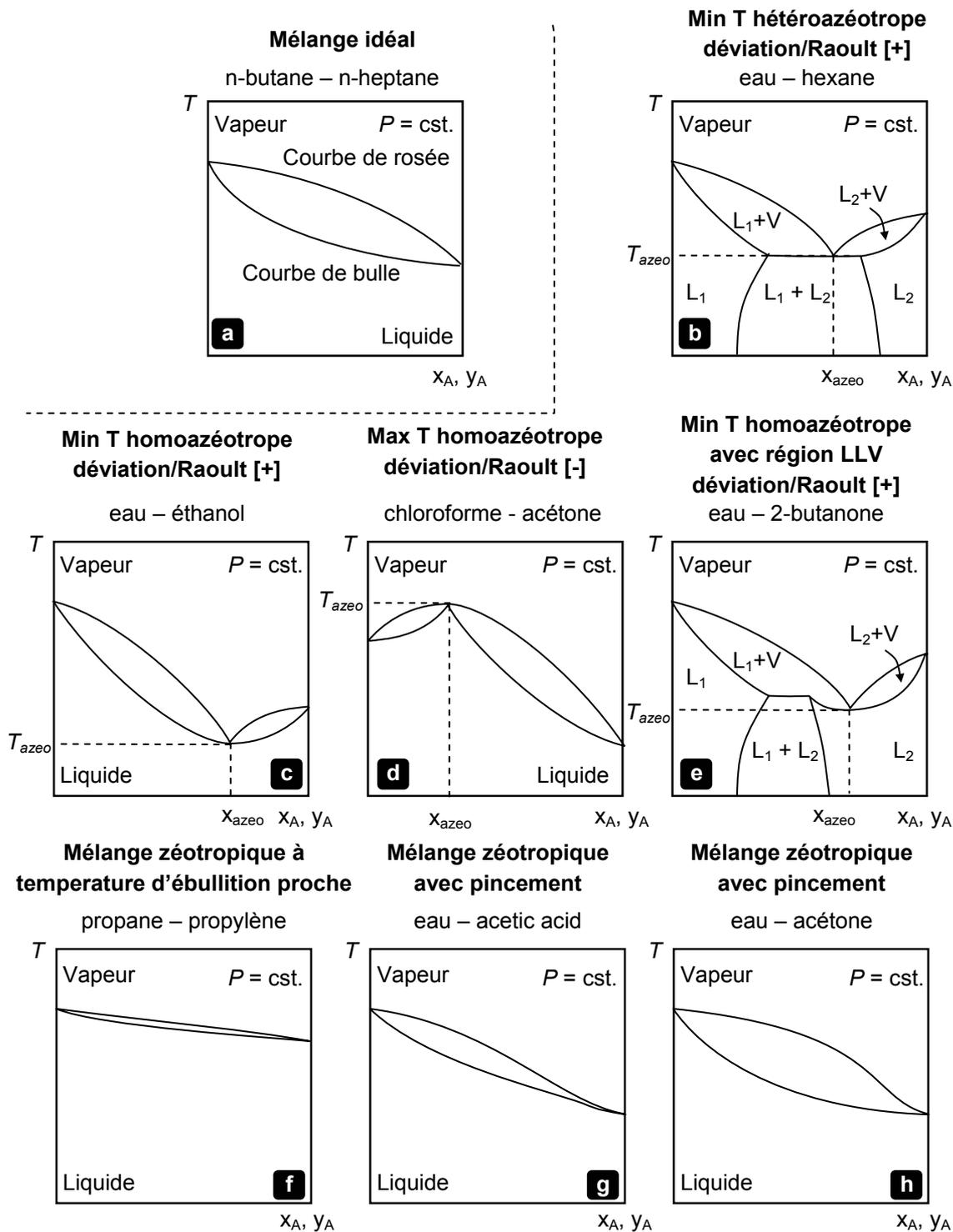


Figure II-10. Equilibres liquide – vapeur pour différents systèmes binaires non idéaux

Pour les systèmes de constituants peu polaires (hydrocarbures, ...) dans lesquels les interactions intermoléculaires sont faibles, on privilégiera le modèle commun (approche par équation d'état).

En général, les équations d'état ne décrivent pas correctement le comportement des systèmes de constituants polaires ou avec de fortes interactions (alcools, eau, nitriles, ...). On privilégiera alors l'approche combinée.

A pression faible (jusqu'à 3-5 atm), considérant que les molécules dans la phase vapeur interagissent peu, on peut faire l'hypothèse d'un gaz parfait qui implique que le coefficient de fugacité de la phase vapeur ϕ_i^V est égal à 1 et disparaît des équations (II-136) et (II-137).

a. Les équations d'état

De par leur origine historique et par la prédominance historique de la pétrochimie en Génie Chimique, les équations d'état jouent un rôle central dans la conception des unités de Génie des Procédés. Les articles foisonnent dans la littérature et les revues sont nombreuses. Sans intention d'exhaustivité, cette partie présente le développement d'équations d'état qui ont le plus marqué la discipline du Génie des Procédés.

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision permettant d'améliorer la conception des procédés de Génie Chimique tels que la distillation, l'absorption, etc.

Néanmoins, ce n'est que pour les gaz qu'on a mis ces relations sous une forme assez précise, non seulement en partant des données expérimentales concernant les paramètres P , V , T , mais aussi grâce à des considérations théoriques sur la constitution des atomes et des molécules et des interactions qui restent faibles dans le cas des gaz.

En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances pures et elle s'écrit sous la forme : $f(P, V, X, T) = 0$. Où X représente le vecteur composition (fraction molaire) ; et $X = 1$ pour un corps pur.

Toute équation d'état doit vérifier le critère suivant aux coordonnées critiques (c'est-à-dire pour $T = T_c$, $P = P_c$ et $V = V_c$) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{II-138})$$

Ceci est dû au fait que l'isotherme critique possède une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique. La Figure II-11 présente le diagramme de Clapeyron (P-V) de l'isobutane en coordonnées logarithmiques.

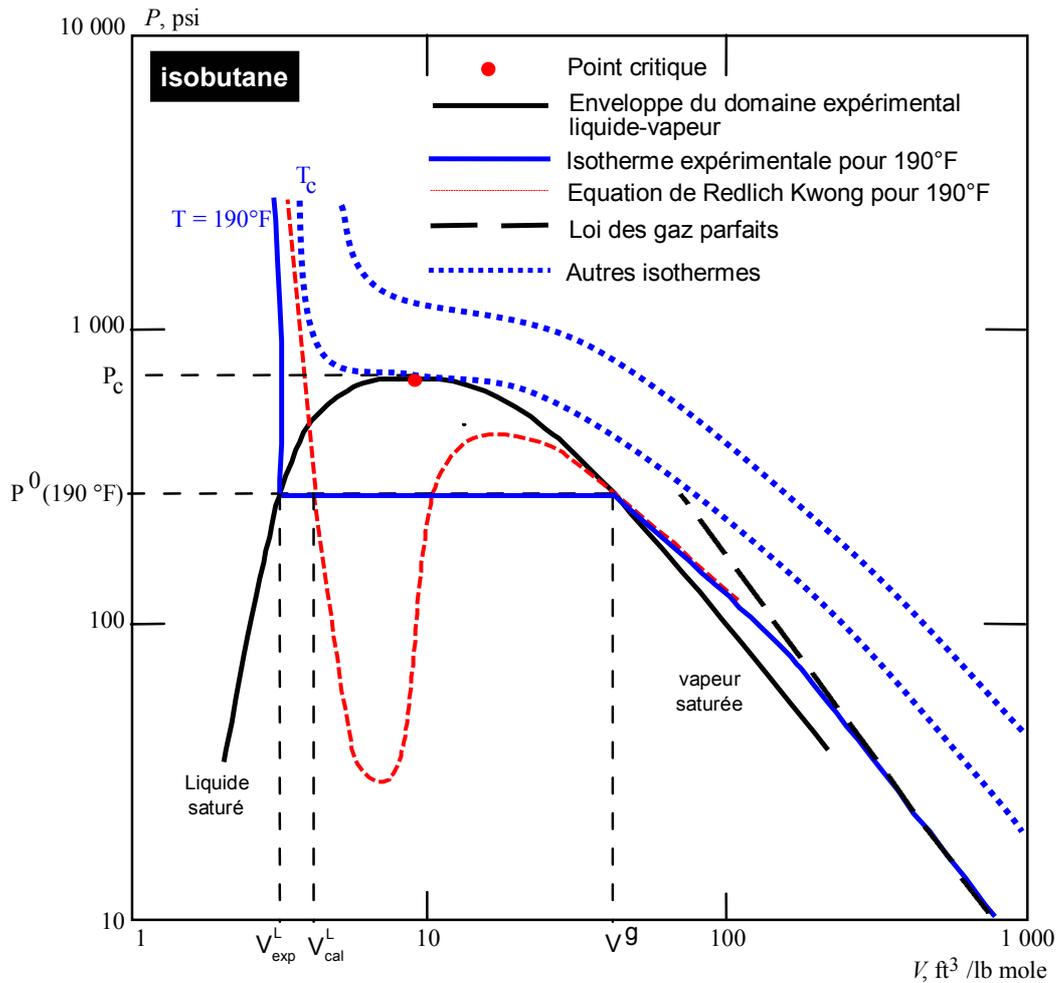


Figure II-11. Diagramme de Clapeyron de l'isobutane

i. *L'équation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants*

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfait découlant de la loi de Boyle-Mariotte :

$$Pv = RT \quad \text{loi des gaz parfaits} \quad (\text{II-139})$$

Avec v représentant le volume molaire du gaz.

Nous avons aussi vu que la thermodynamique statistique permet d'établir cette loi en séparant les contributions cinétique et potentielle de l'énergie du système et en faisant la simple hypothèse que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle.

Cette équation, comme le montre la figure II-11 pour l'isobutane, est une bonne approximation pour les basses pressions voisines de la pression atmosphérique.

Pour un gaz réel, on peut décrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait en introduisant un facteur de compressibilité Z :

$$Pv = ZRT \quad (\text{II-140})$$

Van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r définis de la manière suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{II-141})$$

Où T_c et P_c sont la température critique et la pression critique respectivement.

Alors, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r, P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z : c'est la loi des états correspondants.

Cependant, pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non sphéricité de la molécule. Plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique Z_c par Meissner et Seferian et le paramètre α_c proposé par Reidel, mais celui qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω défini par :

$$\omega = -\left(\log P_r^{sat}\right)_{T_r=0,7} - 1 \quad \text{facteur acentrique de Pitzer} \quad (\text{II-142})$$

$$\text{avec : } P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c}$$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \cdot Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (\text{II-143})$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$ exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule. Pitzer et ses collaborateurs ont réparti dans un tableau les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des coordonnées réduites T_r et P_r , alors que Edmister propose les mêmes valeurs sous forme de diagrammes.

ii. Les équations d'état dérivées du développement du viriel

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est l'équation du viriel. Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \text{équation d'état du viriel} \quad (\text{II-144})$$

Où les coefficients B, C, ... sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois, Pour un fluide pur, les coefficients du viriel ne dépendent que de la température.

On peut également définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{II-145})$$

dont les paramètres sont liés aux coefficient du viriel par des relations dont nous ne citons que les deux

premières : $B' = \frac{B}{RT}$ et $C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2}$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donnée naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression.

Au-delà de son application pratique restreinte à quelques corps purs (NH₃, CO₂, H₂O, ...) cette équation permet de démontrer la justification des règles de mélange de Van des Waals qui restent universellement utilisées pour décrire le comportement de mélanges de fluides à partir d'équations d'états de fluides purs.

iii. Les équations d'état cubique

L'équation des gaz parfaits n'est utilisable que dans un domaine de pression restreint (celui de basses pressions), pour cette raison cette équation a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \pi)(v - b) = RT \quad (\text{II-146})$$

où b appelé *covolume* représente la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la présence d'autres molécules, et π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé *pression interne*.

La première équation d'état à fournir une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases est celle de Van der Waals en 1873 qui a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où son équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{Van der Waals} \quad (\text{II-147})$$

Ou bien, $P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}$ (II-148)

Dans cette dernière équation, le premier terme associé au covolume b caractérise la répulsion et le second associé à la pression interne l'attraction. Si cette formule ne représente pas parfaitement les isothermes

d'un fluide (voir Figure II-11), elle ne conduit pas à des absurdités physiques, d'où sa validité et son application pour des calculs approximatifs.

Pour la détermination des paramètres de cette équation (et ceux des autres équations d'état du même type), il existe deux alternatives :

1. la première consiste à choisir des paramètres qui permettent de reproduire des données expérimentales, généralement la pression vapeur et la densité liquide ou vapeur. Avec l'équation de Van der Waals dont les coefficients ne dépendent pas de la température, une seule température suffit, pour les autres équations, par contre, où ces paramètres seront fonction de la température, il faudra régresser ces paramètres sur un intervalle de température.
2. la deuxième procédure, qui reste la plus recommandée, utilise la condition du point critique, donnée par l'équation (II-138), pour obtenir les valeurs de ces paramètres aux points critiques a_c et b_c ; et ensuite applique une correction qui dépendra de la température (c'est-à-dire $a(T) = a_c \times \alpha(T)$), égale à l'unité au point critique et ajusté pour permettre de mieux reproduire tout l'intervalle de température.

Hormis son caractère historique, l'équation de Van der Waals n'est pas quantitativement précise. Par exemple, elle prédit que le facteur de compressibilité critique :

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad (\text{II-149})$$

est égal à $3/8 = 0,375$ pour tous les fluides ; alors que sa valeur pour différents hydrocarbures varie de 0,24 à 0,29, et cet intervalle est plus grand si d'autres fluides non hydrocarbures sont considérés. De même, les pressions de saturation prédites sont incorrectes. A cause de ces insuffisances, de nombreux chercheurs ont tenté de modifier la forme de l'équation de Van der Waals afin d'améliorer sa précision.

Dans le but de mieux représenter les propriétés volumétriques des fluides, Redlich et Kwong ont proposé une modification empirique du terme d'attraction de Van der Waals en introduisant également une variation du paramètre a avec la température. Ceci permet d'améliorer les calculs des masses volumiques, en particulier ceux de la phase vapeur et de fournir une meilleure estimation du facteur de compressibilité critique ($Z_c = 0,333$). Par contre, les prédictions de la masse volumique liquide et les tensions de vapeurs restent médiocres.

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{\alpha \times a}{v(v+b)} \quad (\text{avec } \alpha = T^{-1/2} \text{ pour l'équation de Redlich-Kwong}) \quad (\text{II-150})$$

Exprimée en fonction du facteur acentrique, l'équation de Redlich-Kwong a une forme cubique en posant

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \text{ et } B = \frac{bP}{RT} :$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \text{Redlich-Kwong} \quad (\text{II-151})$$

La représentation de cette équation sur la Figure II-11 illustre bien les trois racines de cette équation sur l'isotherme d'équilibre liquide – vapeur : deux racines correspondent aux points de bulle et de rosée, tandis que la troisième située dans la région liquide – vapeur n'a pas de signification physique. Comme le montre également la Figure II-11, l'équation de Redlich-Kwong ne s'applique bien qu'à la phase vapeur.

Pour la phase liquide, des relations telles que celle de Rackett [Vidal, 1997] décrivent le volume liquide à saturation.

Cependant, on a remarqué que les équations d'état cubique à deux paramètres ne peuvent représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et les tensions de vapeur, et qu'il convient de choisir une priorité. C'est ce qu'a compris Soave en 1972 qui a appliqué l'équation d'état de Redlich-Kwong au calcul des tensions de vapeur des hydrocarbures en modifiant l'expression du paramètre α devenu fonction de la température et du facteur acentrique de Pitzer ω :

$$\alpha = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \times (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad \text{Soave-Redlich-Kwong} \quad (\text{II-152})$$

et sous forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \text{Soave-Redlich-Kwong} \quad (\text{II-153})$$

L'équation de Soave-Redlich-Kwong conserve la même valeur du facteur de compressibilité critique ($Z_c = 0,333$) qui reste donc trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales constatées. Cela se traduit naturellement par un écart important dans le calcul des volumes molaires, de la phase liquide en particulier. L'amélioration principale concerne la représentation des lois de tension de vapeur sauf aux faibles températures réduites.

En 1976, Peng et Robinson apportent en plus de la modification du paramètre α , une nouvelle expression pour le terme d'attraction. Le progrès est sensible pour la tension de vapeur et surtout pour le calcul des masses volumiques en phase liquide. En outre, le facteur de compressibilité critique est mieux estimé ($Z_c = 0,307$).

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{\alpha \times a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad \text{Peng-Robinson} \quad (\text{II-154})$$

Avec :

$$\alpha = \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) \times (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad \text{Peng-Robinson} \quad (\text{II-155})$$

Et sous forme cubique :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Peng-Robinson} \quad (\text{II-156})$$

Les équations de Peng-Robinson (PR) et de Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage et la simulation des réservoirs. Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de simulation relativement court et surtout qu'elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide – vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés. Par ailleurs, ces équations présentent d'importantes limitations. Par exemple, les densités liquides ne sont pas correctement évaluées, les paramètres ne sont pas adéquats pour les autres fluides non hydrocarbures, notamment les fluides polaires. De plus, quelles que soient les modifications apportées, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante la région critique.

Abbott (1979), dans une étude comparative des équations d'état cubique, a conclu que la forme la plus adéquate doit faire intervenir des paramètres supplémentaires. De nouvelles équations ont été développées, toutes convergeant vers les équations SRK ou PR lorsque des valeurs particulières sont attribuées à ces paramètres additionnels. Ce changement permet d'améliorer simultanément la qualité de prédiction de la pression de saturation et du volume molaire liquide. Par contre, le progrès au voisinage du point critique est moins marquant (par rapport à celui des équations de SRK et PR), car, comme signalé par Abbott [1979], toutes les équations d'état cubiques doivent surestimer la compressibilité critique pour qu'elles soient précises dans les autres régions.

Avant de finir cette courte synthèse sur les équations d'état cubiques, citons la méthode basée sur le concept de translation de volume (Peneloux *et al.*, 1982). Cette translation, opérée sur les équations de Van der Waals, SRK et PR, a pour effet de niveler les différences qu'elles présentaient pour le calcul des volumes molaires. Par exemple, la translation $v \rightarrow v + c$ et $b \rightarrow b + c$ appliquée à l'équation SRK donne :

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{\alpha \times a}{(v+c)(v+b+2c)} \quad (\text{II-157})$$

Où le paramètre de translation de volume c est choisi pour prédire la valeur correcte du volume molaire liquide à une température donnée. On prend généralement une température proche de la température d'ébullition, ce qui correspond à une température réduite au voisinage de 0,70. Sur la Figure II-11, le paramètre c pour l'équation de Redlich-Kwong correspondrait à la différence entre V_{exp}^L et V_{cal}^L si la température de 190°F correspondait à $T_r=0,70$. Cette procédure permet d'améliorer la densité liquide tout en ayant une incidence négligeable sur celle de la phase vapeur. D'autre part, les différences entre les propriétés thermodynamiques des phases liquide et vapeur en équilibre ne sont pas modifiées par la translation ; ainsi l'enthalpie de vaporisation reste inchangée.

En ce qui concerne leur application, les équations d'états représentent bien le comportement des constituants non ou faiblement polaires dans une large gamme de pression. Elles ne sont pas adaptées pour les constituants polaires dans lesquelles les interactions en phase liquide sont importantes et nécessite un autre formalisme comme celui des modèles de coefficients d'activité présentés après.

Enfin, pour un certain nombre de composés d'importance industrielle, tels que l'eau, l'ammoniac, les hydrocarbures légers, on dispose de données expérimentales abondantes et variées (mesures « PVT », tension de vapeur, capacités calorifiques). En s'appuyant sur ces données, préalablement soumises à une évaluation rigoureuse, on a proposé des équations d'état susceptibles de les restituer avec une excellente précision ; on peut ainsi considérer le résultat du calcul comme une donnée « quasi expérimentale ». Ces équations d'état sont souvent spécifiques, sinon d'un constituant, du moins d'un petit groupe de composés, et se prêtent mal à la représentation des mélanges, en particulier au calcul des équilibres liquide – vapeur.

b. Les modèles de coefficients d'activité

i. Les grandeurs d'excès

Lors de la présentation des équations d'état, nous avons insisté sur le fait que l'état du gaz parfait ne pouvait présenter une approximation acceptable du gaz réel qu'à basse pression. De même, en ce qui concerne les mélanges, le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés d'un mélange. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'un mélange réel et celles d'un mélange idéal sont appelés, quand il s'agit de propriétés extensives, « *grandeurs d'excès* ».

On définit alors respectivement par :

$$V^E = V - V^{id} ; S^E = S - S^{id} ; G^E = G - G^{id} \quad (\text{II-158})$$

Le volume d'excès, l'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès. Cette dernière propriété est particulièrement employée lors de l'étude des équilibres liquide – vapeur du fait qu'elle est liée aux coefficients d'activité γ_i par la relation pour un mélange de m constituants comportant n_i moles de constituant i :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II-159})$$

Différents modèles proposent des représentations de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux. Selon que ces modèles nécessitent des données expérimentales ou pas ; ils se divisent en deux catégories : les modèles semi-prédictifs et les modèles prédictifs.

ii. La relation de Gibbs – Duhem

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité γ_i pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui s'écrit pour un mélange de deux constituants :

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (\text{II-160})$$

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (II-159), on relie les coefficients d'activité individuels γ_i à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, i \neq j} \quad (\text{II-161})$$

Les équations (II-159) et (II-161) sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de G^E en fonction de la composition, appelé modèle de coefficient d'activité.

iii. Les modèles semi-prédictifs

Parmi les modèles de coefficient d'activité, on retrouve principalement :

- les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires.
- Les modèles fondés sur le concept de la composition locale introduit par G. M. Wilson en 1964. Ce concept est à l'origine des modèles qui se sont révélés les meilleurs pour la corrélation et la prédiction des déviations à l'idéalité de la phase liquide et sont intensivement utilisés dans l'industrie chimique. Il est basé sur l'établissement d'un bilan énergétique du mélange pour lequel on doit introduire des approximations et proposer une évaluation des compositions locales. Il conviendra ensuite de passer du bilan énergétique à l'enthalpie libre d'excès. Chacune de ces étapes déterminera un modèle empirique dont la valeur se jugera par son sens physique et son pouvoir de représentation des valeurs expérimentales. On retrouve principalement le modèle de Wilson proposé en 1963, le modèle NRTL (Non Random Two Liquids, proposé par Renon et Prausnitz en 1968) et le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical, proposé par Abrams et Prausnitz en 1975 et amélioré par Maurer et Prausnitz en 1978, ce modèle a été développé sur une base théorique de thermodynamique statistique)

Le modèle UNIQUAC établit une équation en deux parties, une partie *combinatoire* qui décrit la contribution entropique dominante, une partie *résiduelle* qui est due principalement aux forces intermoléculaires qui sont responsables de l'enthalpie de mélange, mesure de l'énergie dégagée à la suite du mélange de constituants purs. La part combinatoire est déterminée par la composition x_i et par la forme et la taille des molécules. Elle requiert uniquement des données relatives aux constituants purs. La part résiduelle dépend en plus des forces entre les molécules, prises en compte par l'intermédiaire de deux paramètres d'interaction binaire τ_{ij} et τ_{ji} .

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} \quad (\text{II-162})$$

$$\frac{G^E}{RT} = f_{\text{combinatoire}}(x_i, r, q) + f_{\text{résiduelle}}(x_i, q', \tau_{ij}, \tau_{ji})$$

Les paramètres r , q et q' sont des constantes moléculaires, pour chaque constituant pur, relatives respectivement à sa taille, sa surface géométrique externe et sa surface d'interaction. q' peut être différent de q , notamment pour les molécules polaires : ainsi, pour les alcools, l'interaction moléculaire est dominée par le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ susceptible de former des liaisons hydrogène. q' (0,92 pour l'éthanol) est alors plus petit que q (1,97 pour l'éthanol) puisque les autres groupes chimiques des alcools (CH_3 et CH_2 principalement) interviennent très peu dans l'interaction intermoléculaire mais comptent néanmoins pour évaluer la forme de la molécule.

Les deux paramètres d'interaction binaire τ_{ij} et τ_{ji} s'expriment en fonction des énergies d'interaction U_{ij} entre une molécule i et une molécule j , U_{ii} entre deux molécules i et U_{jj} entre deux molécules j .

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}(U_{ij} - U_{jj})N_A}{RT}\right)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}(U_{ji} - U_{ii})N_A}{RT}\right) \quad (\text{II-163})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro. Faute de pouvoir calculer systématiquement les énergies d'interactions U_{ij} , U_{ii} et U_{jj} , par exemple par des calculs de chimie quantique, τ_{ij} et τ_{ji} deviennent des paramètres ajustables qu'il faut identifier à partir de la régression de données expérimentales.

L'inconvénient des modèles semi-prédictifs réside dans la nécessité de disposer de paramètres d'interaction binaire pour prédire le comportement de mélanges de fluides. Des sources importantes existent (DECHEMA Chemical series) mais restent très insuffisantes : on trouve moins de 50 000 systèmes binaires recensés lorsque la combinatoire des plus de 15 millions de constituants chimiques existant avec d'innombrables conditions opératoires (T, P) possibles en laisse présager une ... infinité. En outre, il est avéré qu'une infinité de valeurs de paramètres d'interaction binaire peuvent représenter le même ensemble de données expérimentales. Il est donc conseillé de n'utiliser les modèles semi-prédictifs que pour interpoler des données existantes, et jamais pour extrapoler.

En termes d'application, les modèles de coefficient d'activité en général donnent des résultats mitigés à forte pression mais sont adaptés pour la prédiction des propriétés des constituants polaires non électrolytiques à faible pression. La représentation de systèmes électrolytiques est cependant possible, par exemple en ajoutant une contribution électrolytique aux termes combinatoire et résiduels de l'expression du modèle UNIQUAC.

iv. Les modèles prédictifs de contribution de groupes

Pour corrélérer les propriétés thermodynamiques, il convient souvent de considérer la molécule comme un agrégat de groupements fonctionnels. Par conséquent, quelques propriétés thermodynamiques des fluides purs peuvent être estimées par la sommation de ces contributions. L'extension de ce concept aux mélanges a été suggérée il y a déjà longtemps par Langmuir et depuis plusieurs tentatives ont été menées pour établir des méthodes de contribution de groupes pour les chaleurs de mélange et les coefficients d'activités.

Deux méthodes apparaissent particulièrement crédibles sur le plan des applications pour la détermination des coefficients d'activité quand les données expérimentales sont rares, éparpillées ou totalement absentes ; il s'agit de la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) et UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficient) qui sont similaires dans le principe mais différentes dans les détails.

En effet, pour ces deux méthodes, l'enthalpie libre d'excès molaire partielle est la somme des deux contributions, *combinatoire* et *résiduelle*. La première correspondant aux différences de taille et de la forme des constituants du mélange à travers les paramètres de volume et de surface R_k et Q_k , la seconde aux interactions entre groupes ; on écrira donc :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} \quad (\text{II-164})$$

Les différences entre ces deux méthodes, ASOG et UNIFAC, découlent des modèles qui ont été choisis pour exprimer le terme combinatoire et résiduel. Chacune proposent des tables de paramètres pour une liste de groupes chimiques. En particulier, la méthode UNIFAC a fait l'objet de publication de tables de paramètres restreintes et des tables étendues sont disponibles pour les membres du consortium UNIFAC (<http://134.106.215.86/UNIFAC/>).

Parmi les inconvénients de ces méthodes, citons :

- des incohérences structurelles qui ont conduit à publier des tables de paramètres UNIFAC différents pour la représentation des équilibres liquide – liquide et liquide – vapeur , mais aussi ont conduit à définir des groupes principaux et des groupes secondaires, et aussi des paramètres fonction de la température,
- dans les méthodes initiales seules les contributions additives sont prises en compte sans considérer les contributions liées aux interactions entre les groupes chimiques. Une conséquence est l'impossibilité de distinguer les isomères. Les méthodes avec des groupes secondaires ou décrivant la connectivité des groupes sont nécessaires.

Constantinou et Gani et leurs collègues [Constantinou et Gani, 1994 ; Constantinou *et al.*, 1996] ont fait une revue critique des méthodes de contribution de groupe et présenté une nouvelle méthode incluant groupes primaires et secondaires et son application pour la prédiction de propriétés d'équilibre.

Parmi les avantages, ces méthodes peuvent directement être incorporées aux équations d'états à travers la définition de règles de mélange complexes telles que celles de Huron-Vidal et ses modifications MHV1 et MHV2, de Wong et Sandler et de Gmehling (PSRK [Chen et *al.*, 2002]) afin de combiner les avantages des équations d'états (utilisation aux faibles et hautes pressions) et des modèles de coefficient d'activité (description de la non idéalité de la phase liquide).

Enfin, signalons que dans le cadre de la conception de nouvelles molécules pour lesquelles bien souvent aucune donnée n'est disponible, les méthodes de contribution de groupes sont employées dans les phases de recherche préliminaire et qu'ensuite, la modélisation moléculaire ou les expériences s'imposent afin d'obtenir des valeurs des propriétés plus précises pour affiner le choix des molécules [Harper et *al.*, 1999].

c. Autres modèles de prédiction des équilibres entre phase

Comme nous l'avons suggéré lors de la présentation du modèle UNIQUAC, il est possible de relier les paramètres d'interaction binaire aux énergies d'interaction entre les molécules semblables et dissemblables [Vidal, 1997]. Par conséquent, il est théoriquement possible de calculer ces énergies par simulation moléculaire. Plusieurs tentatives ont été réalisées avec un résultat convaincant par des méthodes *ab-initio* et moins convaincant par des méthodes de mécanique moléculaire.

D'autres approches existent comme les modèles de type COSMO [Klamt and Eckert, 2000] où l'on évalue le changement d'enthalpie libre lors du transfert d'une molécule en phase gaz idéale dans un solvant traité comme un continuum polarisable. Une revue récente met en évidence les avantages et les inconvénients de ces approches avec des méthodes *ab-initio* pour des systèmes d'intérêt industriel [Gerbaud, 2003 ; Sandler, 2003]. Sandler déclare que « avec les futurs développements espérés, "les modèles COSMO" remplaceront les modèles prédictifs comme UNIFAC basés sur le concept de contribution de groupe. ».

Enfin, les équation de type SAFT (Softely Associated Fluid Théory) connaissent un développement important depuis 15 ans [Müller and Gubbins, 2001]. Elles évaluent l'énergie libre de Helmholtz comme la somme de plusieurs contributions formalisant une représentation des molécules et de leur interaction : contribution de monomère, contribution de liaison de ces monomères pour former une molécule ; contribution d'association intermoléculaire entre sites d'interaction. Ce formalisme est proche de celui imaginé en mécanique moléculaire et l'un des atouts de l'approche SAFT est le fait que les prédictions d'une telle équation peuvent être confrontées à des simulations moléculaires utilisant le même formalisme.

d. Les règles de mélange

Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs.

La règle de mélange la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle où règle de Van der Waals qui permet de calculer les coefficients de mélange a_m et b_m par les deux relations :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad (\text{II-165})$$

k_{ij} et l_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire, ils expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules i et j qui constituent le mélange. Ils doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré. Généralement, l_{ij} est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme : $b_m = \sum_i x_i b_{ii}$. D'autre part, notons que $k_{ij} = k_{ji}$ et que $k_{ii} = k_{jj} = 0$.

La justification théorique de ces règles de mélange provient de l'équation d'état du viriel donnée par l'équation (II-142). En effet, la mécanique statistique montre que le second B et le troisième coefficient C du viriel ne dépendent que de la température. Dans le cas des mélanges ils s'écrivent en fonction de la composition du mélange sous la forme :

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad (\text{II-166})$$

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk}(T)$$

D'autre part, en faisant un développement limité, par exemple de l'équation de Van der Waals en puissance de (b/v) , on peut la réécrire sous la forme :

$$\frac{pv}{RT} = \frac{1}{1 + b/v} - \frac{a}{vRT} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (b/v)^n - \frac{a}{vRT} \quad (\text{II-167})$$

Ainsi, une simple identification avec l'équation du viriel, donne :

$$B(x_i, T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{II-168})$$

Notons que ces règles de mélange ne sont applicables qu'aux mélanges présentant une déviation relativement faible par rapport à l'idéalité ; car comme nous venons de le voir le développement limité n'est valable qu'à faibles densités. Cependant, jusqu'à présent, ce sont ces règles de mélange qui sont les plus utilisées à n'importe quelle densité, du moment où la mécanique statistique ne fournit pas encore suffisamment d'information valide à densités élevées pour pouvoir vérifier la crédibilité des résultats obtenus.

Liée aux équations d'état de type Van der Waals, cette règle de mélange classique ne doit s'appliquer qu'aux systèmes non polaires (même domaine d'application que les équations d'état dont elle dérive) ou dans le cas des solutions présentant une légère déviation par rapport à l'idéalité et qui peuvent être décrits par la théorie de la solution régulière. Cependant, la plupart des solutions à intérêt industriel sont polaires

ou présentent une importante déviation par rapport à l'idéalité et sont généralement décrites par les modèles de coefficient d'activité. Vidal en 1978 et plus tard Huron et Vidal en 1979 ont introduit une nouvelle génération de règles de mélange combinant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité. Cette combinaison est réalisée par le biais de l'expression de la fonction de l'enthalpie libre d'excès calculée à partir d'une équation d'état pour développer une règle de mélange qui reproduit le même résultat :

$$G^E = RT \left(\ln \phi - \sum_i x_i \ln \phi_i \right) \quad (\text{II-169})$$

Où ϕ et ϕ_i représentent respectivement les coefficients de fugacité de la solution et du constituant i pur.

Appliquées avec les modèles de Wilson et NRTL, ces règles de mélanges ont permis de décrire avec un succès des solutions fortement non idéales.

Cependant, la règle de mélange de Huron-Vidal est une collection de difficultés théoriques et calculatoires. Par exemple, elle n'est pas apte à décrire des mélanges hydrocarbures non polaires, des systèmes traditionnellement représentés par les équations d'état et la règle de mélange de Van der Waals. Ceci est particulièrement un problème lorsque le mélange contient à la fois des constituants polaires et non polaires du moment où toutes les espèces doivent être représentés par la même règle de mélange. Plus encore, bien que l'approche de Huron-Vidal permette d'accéder aux modèles de l'enthalpie libre d'excès G^E par l'intermédiaire des équations d'état, les paramètres obtenus ne sont pas les même que ceux obtenus par corrélation directe à partir des modèles de coefficient d'activité. Par conséquent, il n'était plus possible de travailler avec les tables de paramètres (par exemple, les séries de données de la DECHEMA) développées pour l'enthalpie libre d'excès G^E à basse pression.

Quelques efforts ont alors tenté de palier à ces insuffisances et ce sont les travaux de Michelsen aboutissant au model MHV2 (Modified Huron-Vidal second-order) qui ont connu le plus de succès car ils ne permettaient pas uniquement l'utilisation des tables de coefficient d'activité déjà existant mais permettaient aussi de faire des prédictions en l'absence de données expérimentales par combinaison avec la méthode de contribution de groupe UNIFAC. D'autres règles de mélange telles que celles de Wong et Sandler et de PSRK [Chen *et al.*, 2002] ont été proposées récemment.

Les approches avec les règles de mélange incorporant l'enthalpie libre d'excès permettent de combiner les avantages des équations d'états (utilisation aux faibles et hautes pressions) et des modèles de coefficient d'activité (description de la non idéalité de la phase liquide). Elles constituent un progrès important dans la qualité des données thermodynamiques d'équilibre liquide – vapeur calculées avec des modèles macroscopiques.

D'autres approches plus empiriques ont simplement rajouté au paramètre a de la règle classique de Van der Waals une variation par rapport à la composition en gardant le deuxième paramètre b inchangé, il s'agit par exemples des règles de mélange de Panagiotopoulos et Reid :

$$k_{ij} = K_{ij} - (K_{ij} - K_{ji})x_i \quad (\text{II-170})$$

et de Schwartzentruber et Renon :

$$k_{ij} = K_{ij} + l_{ij} \times \frac{m_{ij}x_{ij} - m_{ji}x_j}{m_{ij}x_{ij} + m_{ji}x_j} (x_i + x_j) \quad (\text{II-171})$$

$$\text{avec : } K_{ij} = K_{ji} \quad l_{ij} = -l_{ji} \quad m_{ij} = l_{ij} - m_{ij} \quad K_{ij} = l_{ij} = 0$$

Ce type de règle de mélange permet une bonne corrélation des mélanges binaires complexes y compris ceux extrêmement non idéaux qu'on ne pouvait traiter que par les modèles de coefficient d'activité.

3. Calcul des équilibres liquide vapeur par simulation moléculaire

Les méthodes de simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide vapeur peuvent être divisé en deux types : les méthode de calcul direct et les méthodes de calcul indirecte où le potentiel chimique est calculé pour un intervalle de conditions et l'équilibre de phase est déduit de ces valeurs. Nous présentons successivement les méthodes de calcul direct et indirect sachant que parmi celles-ci il en existe quelques unes qui s'appliquent pour la phase solide aussi.

a. Les méthodes de simulation directe

i. La simulation des deux phases à interface explicite

La méthode la plus triviale pour étudier les équilibres entre deux phases est d'accomplir la simulation avec une seule boîte, les deux phases étant séparées par une interface. Dans la procédure classique, N molécules sont placées dans une boîte rectangulaire de dimension avec des conditions périodiques limites appliquées aux directions x et y . la phase liquide est confinée au centre de la cellule avec une phase vapeur de part et d'autre par rapport à la direction z [Goujon *et al.*, 2000 ; 2002].

Cette méthode présente la caractéristique attractive d'être naturelle, dans le sens que système simulé reproduit le système diphasique expérimental. De plus, dans le principe, cette méthode peut s'appliquer aux phases liquides de n'importe quelle densité, ce que beaucoup d'autres méthodes présentées par la suite n'autorisent pas. Cependant, elle présente un nombre d'inconvénients significatifs. En effet, les simulations sont lentes car les systèmes doivent être larges et nécessitent de très longue durée de simulation pour équilibrer l'interface présente. De plus, il devient difficile de réaliser un système diphasique stable lorsque les densités des deux phases sont similaires, au voisinage du point critique. Enfin, le confinement des phases fluides entre des plaques parallèles peut influencer les valeurs de la densité et la pression d'équilibre, de telle sorte que l'on simule un fluide confiné plutôt que deux phases en équilibre.

De nos jours, cette méthode paraît plus appropriée pour l'étude de la région interfaciale et l'étude du comportement des fluides dans des systèmes poreux, mais peut devenir, dans un future proche, plus attractive pour le calcul des équilibres entre phase avec les progrès continus en puissance de calcul.

ii. La simulation dans l'ensemble de Gibbs

L'ensemble de Gibbs a été imaginé par Panagiotopoulos [Panagiotopoulos, 1987, 1988] pour simuler des équilibres liquide – vapeur. Les simulations sont effectuées dans un ensemble NVT sur deux régions microscopiques situées au sein de deux phases homogènes loin de toute interface. Chaque région est simulée avec des conditions périodiques aux frontières. Le volume total constant V est divisé entre les deux phases V_1 et V_2 , de même que les particules N_1 et N_2 , pour un total de N particules.

Les conditions d'équilibre thermodynamique entre les deux phases sont :

- Egalité des températures entre les phases,
- Egalité des pressions entre les phases,
- Egalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase.

La température du système est fixée dès le départ ; les deux conditions d'équilibre restantes sont respectivement satisfaites par deux types de déplacement aléatoires :

- Fluctuation du volume de chaque région pour assurer l'égalité des pressions ;
- Transfert des particules entre les deux régions pour assurer l'égalité des potentiels chimiques.

Cependant, l'énergie interne de chaque phase est stabilisée par des déplacements des particules par translation, rotation et changement de conformation des molécules dans chacune des deux régions.

Smit *et al.* [1989] ont prouvé que l'ensemble de Gibbs est un ensemble statistique formellement équivalent à l'ensemble canonique NVT , et que sa densité de probabilité est proportionnelle à :

$$\exp\left(\ln \frac{M!}{N_1! N_2!} + N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - \beta U_1 - \beta U_2\right) \quad (\text{II-172})$$

Avec U_i qui représente l'énergie potentielle totale de la phase i .

A partir de cette équation, on peut tirer immédiatement les critères d'acceptation des trois types de changement qui seront utilisés avec le critère de Metropolis pour générer des configurations :

1. Pour l'étape de translation (de rotation ou de changement de conformation) des particules dans l'une des deux régions, la probabilité d'acceptation est donnée par :

$$p_{\text{déplacement}} = \min(1, \exp(-\beta \Delta U)) \quad (\text{II-173})$$

2. Pour l'étape de changement de volume durant laquelle, à volume total constant, le volume de la région 1 augmente de ΔV , avec une diminution correspondante du volume de la région 2, le critère d'acceptation est donné par :

$$p_{volume} = \min\left(1, \exp\left(-\beta\Delta U_1 - \beta\Delta U_2 + N_1 \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}\right)\right) \quad (\text{II-174})$$

3. Pour l'étape de transfert de particule de la région 2 à la région 1, nous avons :

$$p_{transfert} = \min\left(1, \frac{N_2 V_1}{(N_1 + 1) V_2} \times \exp(-\beta\Delta U_1 - \beta\Delta U_2)\right) \quad (\text{II-175})$$

Cette dernière équation peut être généralisée pour des systèmes à plusieurs constituants, en remplaçant N_1 et N_2 , par respectivement N_{1j} et N_{2j} , pour l'espèce j .

La Figure II-12 montre ces différentes étapes.

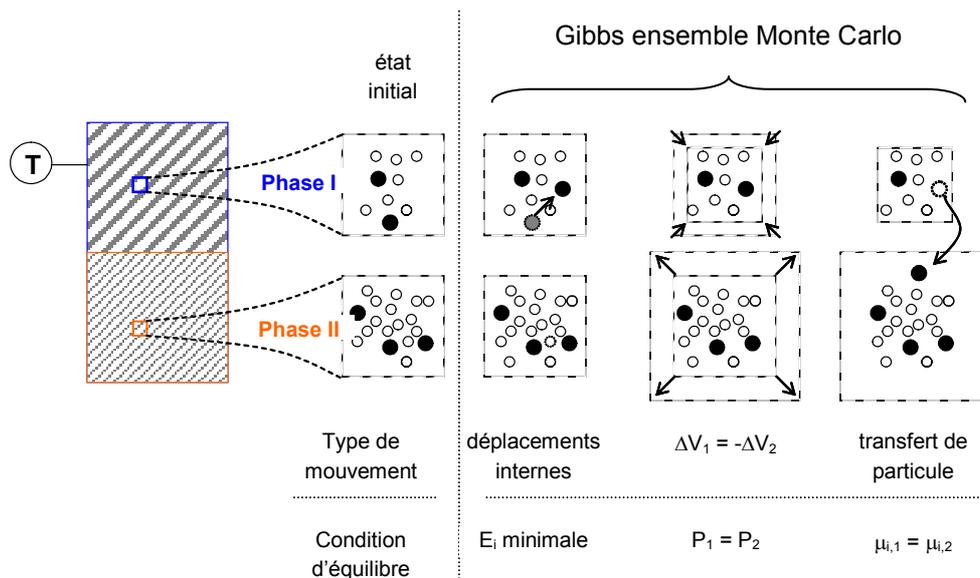


Figure II-12. Principes de la simulation dans l'ensemble de Gibbs pour le calcul d'équilibre liquide –vapeur réactif ou non.

Ces équations sont valables uniquement pour une simulation à température, volume et nombre de particule constants (Gibbs NVT). Pour des systèmes à un seul constituant pur c'est la seule possibilité, car la règle de phase exige qu'une seule variable intensive (ici la température) soit fixée indépendamment lorsque deux phases coexistent : la pression est alors un résultat de la simulation.

Pour des systèmes multiconstituants, en tenant compte toujours de la règle de phase, la pression peut aussi être spécifiée en avance, ce qui permet de réaliser des simulations à température, pression et nombre de particule constants (Gibbs NPT). Dans ce cas, la densité de probabilité du système est proportionnelle à :

$$\exp\left(\ln\frac{N!}{N_1!N_2!} + N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - \beta U_1 - \beta U_2 - \beta P V_1 - \beta P V_2\right) \quad (\text{II-176})$$

Pour Gibbs *NPT*, la seule modification de l'algorithme intervient au niveau de l'étape du changement de volume, qui se fait maintenant indépendamment dans les deux phases : en effet, si le volume de la région 1 change de ΔV_1 , et celui de la région 2 de ΔV_2 , la probabilité d'acceptation de cette étape serait donnée par :

$$\min\left(1, \exp\left(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2 + N_1 \ln\frac{V_1 + \Delta V_1}{V_1} + N_2 \ln\frac{V_2 + \Delta V_2}{V_2} - P(\Delta V_1 + \Delta V_2)\right)\right) \quad (\text{II-177})$$

Dans la pratique, il faut pondérer l'importance relative de chaque déplacement. Le moindre changement de volume par exemple doit être suivi de nombreuses translations - rotations pour rétablir la stabilité de l'énergie interne. En plus ΔV est borné en générant un nombre aléatoire uniforme ζ entre 0 et 1 et δV_{\max} un changement de volume maximal ajusté pour obtenir un pourcentage d'acceptation fixé :

$$\Delta V = \zeta \cdot \delta V_{\max} \cdot \min(V_1, V_2) \quad (\text{II-178})$$

La même procédure est appliquée pour choisir les amplitudes maximales de translation et de rotation.

Une des principales difficultés de cette méthode réside dans le transfert de particules pour obtenir l'égalité des potentiels chimiques. C'est particulièrement difficile d'insérer une particule et à fortiori une molécule polyatomique dans une phase dense comme la phase liquide. Une alternative est de casser le caractère aléatoire de cette insertion en cherchant les endroits préférentiels (des espaces libres) où on peut insérer la particule. Détruire le caractère aléatoire signifie l'introduction d'un biais statistique. Un exemple très utile est celui du biais configurationnel introduit par Smit *et al.* [1995] qui consiste à insérer segment par segment la molécule considérée.

iii. Biais configurationnel

La méthode du biais configurationnel consiste à insérer segment par segment une molécule dans une phase. Supposons que toutes les molécules ont l segments et que l'on veut transférer la molécule de la région 2 vers la région 1. L'insertion du premier segment l_1 se fait aléatoirement et on définit une fonction de pondération $w_1(l_1)$:

$$w_1(l_1) = \exp\left(\frac{-E_{1,l_1}}{k_B T}\right) \quad (\text{II-179})$$

où E_{1,l_1} est l'énergie d'interaction du segment l_1 avec le reste des molécules de la région 1.

La deuxième insertion, le segment l_2 est réalisée en sélectionnant m directions possibles et en choisissant une en fonction de l'énergie de pliage et de torsion, par exemple la $k^{\text{ème}}$ avec la probabilité :

$$p_{acc,k} = \frac{\exp\left(\frac{-E_{1,l2}^k}{k_B T}\right)}{w_1(l2)} \quad (\text{II-180})$$

où $E_{1,l2}^k$ est l'énergie d'interaction du segment $l2$ inséré dans la direction k avec le reste des molécules de la région 1 et la fonction de pondération $w_1(l2)$:

$$w_1(l2) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \exp\left(\frac{-E_{1,l2}^i}{k_B T}\right) \quad (\text{II-181})$$

Le même scénario est répété pour les autres segments. Le facteur de pondération total W_1 qui est simplement l'énergie d'interaction totale de la molécule insérée avec le reste de la région est calculé par :

$$W_1 = \prod_{j=1}^l w_1(j) \quad (\text{II-182})$$

La probabilité d'acceptation du transfert de la particule de l'équation (II-175) est alors modifiée en introduisant directement les différences d'énergie dans les facteurs de pondération :

$$p_{acc,transfert} = \min\left(1, \frac{N_2 \cdot V_1 \cdot W_1}{(N_1 + 1) \cdot V_2 \cdot W_2}\right) \quad (\text{II-183})$$

Notons que cette équation n'est valable que pour un champ de force décrit par un potentiel d'atome unifié (UA). Cependant, une formule un peu plus compliquée s'applique avec les atomes unifiés anisotropes.

iv. Approche du point critique

Nous avons vu que dans l'ensemble de Gibbs, les deux boites de simulations convergent vers deux phases différentes. Cette convergence permet en effet de minimiser l'énergie du système, alors qu'il apparaît plus coûteux de créer des interfaces. Cependant, à l'approche du point critique, l'énergie nécessaire à la création de ces interfaces, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour initier l'équilibre de phase, est considérablement réduite. Par conséquent, il est fréquent, dans ce domaine de température et de pression, de voir apparaître des interfaces au sein des deux boites et même d'observer des échanges rapides d'identité entre les deux boites. Ainsi, au cours d'une simulation dans l'ensemble de Gibbs à une température proche du point critique, une boite de simulation voit sa densité osciller entre la densité de la phase liquide et celle de la phase vapeur.

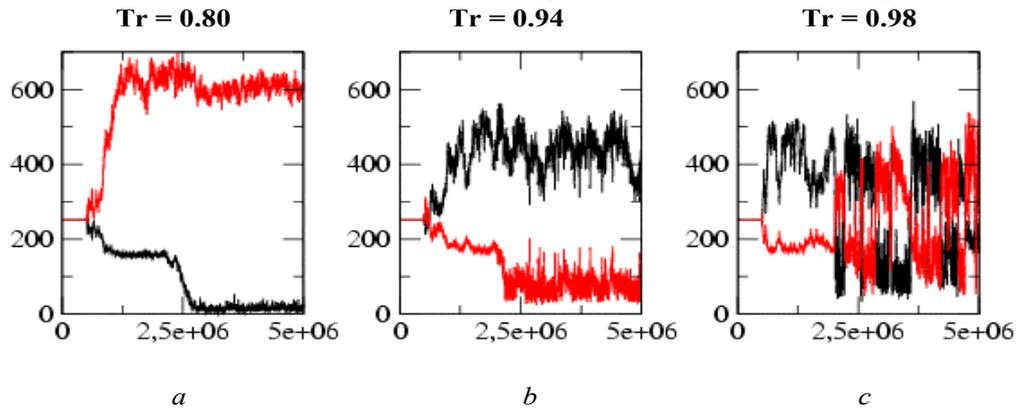


Figure II-13. Évolution de la densité de deux phases en équilibre au voisinage du point critique

La Figure II-13 illustre ce cas pour des simulations d'équilibre liquide – vapeur réalisées dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo pour un fluide de Lennard-Jones. Il est difficile dans ces conditions d'effectuer une prise de moyenne correcte sur un domaine stable de taille suffisante. Ce phénomène d'indistinguabilité des phases est d'ailleurs parfaitement observé expérimentalement.

Les différents auteurs utilisant l'ensemble de Gibbs en pris l'habitude de limiter la température de leurs simulations à une température réduite inférieure à 0,95.

Il est cependant intéressant d'obtenir les propriétés critiques des fluides étudiés ; d'une part parce que pour les molécules usuelles, les données expérimentales correspondantes sont souvent disponibles, et nous pourrions donc nous y comparer ; d'autre part, parce que pour les molécules moins bien renseignées, ou instables à haute température, ces données sont souvent inexistantes, alors qu'elles sont largement utilisées en thermodynamique classique, notamment pour les équation d'état. La simulation moléculaire présente donc un moyen pour les obtenir.

Pratiquement, on accède aux propriétés critiques par extrapolation des densités de coexistence obtenues grâce à l'ensemble de Gibbs pour des températures inférieures. La température critique est obtenue en ajustant la loi d'échelle suivante :

$$\rho_{liq} - \rho_{vap} = A \cdot (T - T_c)^\lambda \quad (\text{II-184})$$

Où λ est une constante appelée facteur d'Ising qui a été évaluée égale à 0,32 pour les alcanes. Même si une procédure a été décrite [Frenkel et Smit, 1996], aucune étude détaillée n'a été réalisée pour identifier le facteur d'Ising pour d'autres familles chimiques, notamment pour les nitriles. La valeur de 0,32 est donc fréquemment prise à titre indicatif pour évaluer les coordonnées critiques.

Puis, pour déterminer la densité critique (ρ_c), nous ajustons les paramètres de la loi des diamètres rectilignes :

$$\frac{\rho_{liq} + \rho_{vap}}{2} = \rho_c + B \cdot (T - T_c) \quad (\text{II-185})$$

Où A et B sont des constantes à identifier.

b. Les méthodes de simulation indirecte

Dans les méthodes de simulation indirecte, le potentiel chimique ou l'énergie libre des constituants purs est calculé dans la simulation pour une série de points ; l'équilibre de phase est ensuite déterminé dans l'espace d'état où les deux phases possèdent le même potentiel chimique, la même température et la même pression. La majorité des applications des équilibres entre phases sont alors plus lentes à calculer que par les méthodes de calcul directes.

Par ailleurs, les méthodes conventionnelles de Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire ne fournissent pas directement les propriétés thermiques comme l'énergie libre et l'entropie, mais donnent uniquement les valeurs des propriétés mécaniques comme la pression et l'énergie. Dans le cas des méthodes de Monte Carlo, ceci est dû au fait que l'algorithme d'échantillonnage de Metropolis utilisé est conçu pour permettre d'obtenir une moyenne sur l'énergie de configuration du système et non pas sur la fonction de partition ou sur l'énergie libre des configurations. Des problèmes similaires sont rencontrés dans les simulations de Dynamique Moléculaire. C'est pourquoi plusieurs techniques d'échantillonnage ont été proposées pour calculer de telles propriétés thermiques.

i. La méthode d'insertion d'une particule test

Le potentiel chimique est généralement calculé avec la technique proposée par Widom [Widom, 1963], dans laquelle on calcule la variation de l'énergie potentielle du système due à l'insertion d'une particule test. Cette approche est valable pour les deux méthodes de simulation moléculaire à savoir : la Dynamique Moléculaire et les simulations de type Monte Carlo, notamment la méthode de l'ensemble de Gibbs (paragraphe D.3.a.ii de ce même chapitre).

Démontrons la relation de Widom dans l'ensemble canonique NVT , sachant que le raisonnement est similaire pour les autres ensembles.

Soit un système représentant une phase de volume V , à température donnée T et contenant N particules monoatomiques de types différents. Nous avons déjà démontré que le potentiel thermodynamique équivalent à l'ensemble canonique est l'énergie libre de Helmholtz F , reliée au potentiel chimique du constituant i (dans l'une des deux phases liquide ou vapeur) par la relation thermodynamique classique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, V', N_{j, j \neq i}} \quad (\text{II-186})$$

N_i étant le nombre de particules de type i dans la phase considérée.

D'autre part, nous avons montré que le potentiel thermodynamique caractéristique de l'ensemble canonique est relié à sa fonction de partition Q_{NVT} par l'équation :

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (\text{II-26})$$

Ceci permet d'exprimer le potentiel chimique en fonction de la fonction de partition par :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V^l, V^r, N_{j, j \neq i}} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial N_i} \right)_{T, V^l, V^r, N_{j, j \neq i}} \\ &\approx -k_B T \ln \left(\frac{Q_{N'VT}}{Q_{NVT}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-187})$$

Avec : $N' = N + 1$

En séparant les contributions cinétique et potentielle à l'énergie du système dans l'expression de la fonction de partition ; en remplaçant les sommations discrètes par des intégrales et en introduisant la variation de l'énergie potentielle totale $U_{i\alpha}$ associée à l'insertion d'une molécule test α , le potentiel chimique se calcule à nouveau par l'expression :

$$\begin{aligned} \mu_i &= -k_B T \ln \frac{\int_{V^\phi=0}^{V^\phi=V} \left[\prod_i \left(\frac{q_i^\phi (N_i^\phi + 1)}{(N_i^\phi + 1)!} \right) \int \exp(-\beta(U_{ext}^\phi + U_{i\alpha})) d\xi^{\phi, 3N_i^\phi} \right] dV^\phi}{\int_{V^\phi=0}^{V^\phi=V} \left[\prod_i \left(\frac{q_i^{\phi, N_i^\phi}}{N_i^{\phi!}} \right) \int \exp(-\beta U_{ext}^\phi) d\xi^{\phi, 3N_i^\phi} \right] dV^\phi} \\ &= -k_B T \ln \left\langle \frac{q_i^\phi}{(N_i^\phi + 1)} \exp(-\beta U_{i\alpha}) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{II-188})$$

ϕ étant la phase dans laquelle la molécule est insérée, U_{ext}^ϕ son énergie potentielle intermoléculaire, ξ^ϕ les positions adimensionnelles des molécules et q_i^ϕ la fonction de partition moléculaire.

En remplaçant la fonction de partition moléculaire par son expression pour une particule monoatomique

$$q_i = \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right) \quad \text{où : } \Lambda_i = \frac{h}{(2\pi \cdot m_i \cdot kT)^{1/2}} \quad \text{représente la longueur d'onde de De Broglie pour une}$$

molécule de masse m_i , on peut exprimer le potentiel chimique sous la forme :

$$\mu_i = -k_B T \ln \left\langle \frac{V}{(N_i + 1)\Lambda_i^3} \exp(-\beta U_{i\alpha}) \right\rangle \quad (\text{II-189})$$

En choisissant comme état de référence l'état du gaz parfait correspondant à une énergie potentielle totale nulle ($U_{i\alpha} = 0$), le potentiel chimique résiduel $\mu_{\alpha r}$ ($= \mu - \mu^{id}$, avec μ^{id} représentant le potentiel chimique du gaz idéal à la même température et densité) d'un constituant α s'écrit sous la forme :

$$\mu_{\alpha r} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta U_{i\alpha}) \rangle \quad (\text{II-190})$$

Cette équation a été largement employée par les méthodes de Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire pour calculer le potentiel chimique des fluides de constituants purs et des mélanges.

Il est plus avantageux de travailler dans l'ensemble isobare – isotherme (NPT) au lieu de l'ensemble canonique. Ceci est dû au fait que cet ensemble permet des fluctuations de la densité au travers du volume du système, alors que l'ensemble canonique ne permet pas de telles fluctuations. Ceci est particulièrement important lorsqu'on travaille dans des conditions proche de la région critique. L'expression donnée par l'équation s'écrit alors sous la forme :

$$\mu_{\alpha r} = -k_B T \ln \left[\frac{\langle V \times \exp(-\beta U_{i\alpha}) \rangle}{\langle V \rangle} \right] \quad (\text{II-191})$$

ii. La méthode d'intégration de Gibbs-Duhem

Lorsqu'on dispose d'un point de la courbe d'équilibre entre deux phases, on peut déterminer le reste de cette courbe sans calculs supplémentaires de l'énergie libre du système. Kofke a proposé en 1993 une méthode numérique qui permet de réaliser cette intégration [Kofke, 1993a, 1993b]. Dans sa forme la plus simple, cette technique est équivalente à l'intégration numérique de l'équation de Clausius-Clapeyron (bien que Kofke a choisi d'appeler son approche *l'intégration de Gibbs-Duhem*).

Rappelons la dérivation de l'équation de Clausius-Clapeyron. Lorsque deux phases α et β coexistent à température T et pression P données, leurs potentiel chimique doit être le même. Si on change et la température et la pression du système d'une quantité infinitésimale dT et dP respectivement ; la différence entre le potentiel chimique des deux phases devient alors :

$$\mu_{\alpha} - \mu_{\beta} = -(S_{\alpha} - S_{\beta})dT + (V_{\alpha} - V_{\beta})dP \quad (\text{II-192})$$

Cependant, tout au long de la courbe d'équilibre $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$, ce qui donne :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\alpha} - S_{\beta}}{V_{\alpha} - V_{\beta}} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{II-193})$$

Dans la deuxième égalité, nous avons utilisé le fait qu'à l'équilibre $\Delta H = T\Delta S$ où H_{α} et H_{β} représentent respectivement les enthalpies des phases α et β . Mais puisque ΔH , T et ΔV sont toutes des propriétés qui peuvent être déterminées directement par la simulation, on peut calculer le rapport dP/dT à partir de l'équation (II-193). Kofke utilise un algorithme prédicteur-correcteur pour résoudre cette équation.

Si l'une des deux phases est une phase vapeur, il est plus pratique d'écrire cette équation sous une forme légèrement différente :

$$\frac{d \ln P}{d1/T} = - \frac{\Delta H}{P\Delta V/T} \quad (\text{II-194})$$

Kofke *et al.* ont appliqué cette méthode pour déterminer les courbes d'équilibre liquide – vapeur [Kofke, 1993a, 1993b] et d'équilibre solide – liquide pour les fluides de Lennard-Jones [Agrawal et Kofke, 1995]. Précisons que cette méthode n'est en aucun cas limitée au calcul des diagrammes d'équilibre pression – température. Cependant, bien qu'elle soit très efficace pour tracer les courbes de coexistence, elle n'est pas très robuste numériquement. En effet, les erreurs numériques dans l'intégration de l'équation (II-193) peuvent être à l'origine d'une déviation significative entre les valeurs calculées et les données expérimentales. De plus, c'est une méthode qui dépend de la qualité du point initial : une mauvaise localisation de ce dernier conduira à une estimation incorrecte de toute la courbe d'équilibre. C'est pour cette raison, qu'il est important de réaliser quelques calculs préliminaires additionnels de l'énergie libre du système pour fixer deux ou trois points supplémentaires sur la courbe d'équilibre.

iii. *Pseudo-ensembles*

La méthode d'intégration de Gibbs-Duhem représente une bonne combinaison entre la simulation moléculaire et les méthodes numériques. C'est en se basant sur ce concept que Mehta et Kofke [1995] ont proposé la méthode de l'ensemble pseudo-grand canonique dans laquelle on maintient constants le nombre de particule et la température du système, mais le volume fluctue afin d'assurer que le système converge aux valeurs imposées du potentiel chimique. L'avantage principal de cette approche par rapport aux méthodes de l'ensemble grand canonique est le fait qu'elle offre plus de flexibilité par rapport à la méthode employée pour la détermination du potentiel chimique.

Le même concept du « pseudo ensemble » a été utilisé par Camp et Allen [Camp et Allen, 1996] pour établir la méthode « pseudo Gibbs » dans laquelle le mouvement de transfert de particule est substitué par des fluctuations de volume des deux phases. Ces fluctuations ne concernent pas les fluctuations nécessaires pour établir l'équilibre mécanique (égalité des températures), mais sont plutôt désignées pour corriger la différence de potentiel chimique détectée (par exemple, par des insertions test) pour les constituants dans les deux phases.

Alors que pour ces deux exemples l'intérêt était d'éviter les mouvements difficiles d'insertion ; Escobedo et de Pablo [Escobedo et de Pablo, 1997] ont proposée une méthode alternative « pseudo *NPT* » pour éviter les fluctuations de volume directe qui peuvent s'avérer inefficaces pour l'étude des polymères. Escobedo a proposé aussi d'étendre ce concept pour le calcul des courbes de bulle et de rosée dans un pseudo-Gibbs [Escobedo, 1998]. Ungerer *et al.*, de leur part, ont repris ce concept pour l'établissement des courbes de bulles pour des mélanges de gaz rare en premier lieu [Ungerer *et al.*, 1999] avant de l'étendre par la suite aux mélanges d'alcanes [Ungerer *et al.*, 2001].

iv. « Semigrand ensemble »

Cette méthode est basée sur l'observation qu'une fois que le potentiel chimique de l'un des constituants du mélange est fixé ; le potentiel chimique de tous les autres constituants peut être imposé en réalisant des mouvements aléatoires de changement d'identité des particules.

Rappelons le résultat que nous avons démontré pour l'expression du potentiel chimique d'excès en fonction du facteur de Boltzmann correspondant au mouvement aléatoire d'insertion d'une particule test :

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle \quad (\text{II-195})$$

Supposons qu'on désire simuler le comportement d'un mélange binaire, nous devons calculer l'énergie libre de Gibbs par mole de mélange, donnée en fonction de la composition par :

$$G(x_A) = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (\text{II-196})$$

Avec $x_A (= 1 - x_B)$ représentant la fraction molaire du constituant A.

Supposons, de plus, que nous avons déjà calculé l'énergie libre de l'une des deux phases pures en utilisant l'une des techniques déjà présentée.

A première vue, il semble indispensable de répéter ce calcul pour différentes valeurs de x_A afin d'avoir la variation de l'enthalpie libre en fonction de la fraction molaire. Cependant, ce n'est pas toujours nécessaire et il suffit d'étudier directement la variation de G en fonction de x_A . En d'autres termes, nous avons besoin d'une expression microscopique pour :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G(x)}{\partial x} \right)_{T,P,N} &= \mu_A - \mu_B \\ &= (\mu_A - \mu_B)_{id} + (\mu_A - \mu_B)_{ex} \end{aligned} \quad (\text{II-197})$$

Connaissant les potentiels chimiques des constituants purs, il suffira de calculer uniquement la quantité $\Delta \mu_{ex} = (\mu_A - \mu_B)_{ex}$. On peut penser alors à utiliser la méthode d'insertion d'une particule test pour calculer séparément le potentiel d'excès des deux particules A et B et faire la différence par la suite ; ce qui est correct dans le principe mais ni précis ni optimal en terme de temps de calcul. En effet, il est possible de calculer directement $\Delta \mu_{ex}$ en évaluant le facteur de Boltzmann correspondant à un mouvement aléatoire virtuel qui consiste à choisir une particule du type B du système et de changer son identité pour qu'elle devienne du type A. Le même raisonnement que celui appliqué pour la technique d'insertion d'une particule test permet d'aboutir à :

$$\Delta \mu_{ar} = -k_B T \ln \left\langle \frac{N_B}{N_A + 1} \exp(-\beta U^{+-}) \right\rangle \quad (\text{II-198})$$

Où U^{+-} est la variation de l'énergie correspondante.

E. Conclusion

A travers ce chapitre, nous pouvons conclure que la simulation moléculaire se présente comme une troisième voie d'exploration du monde réel, intermédiaire entre expérience et théorie. La figure II-14 confronte ces trois approches possibles du réel [Allen et Tildesley, 1987], elle met aussi en évidence les deux utilisations principales de la simulation moléculaire, à savoir :

- Tester la validité du modèle d'un système réel en comparant les mesures expérimentales avec les prédictions numériques.
- Tester la validité d'une théorie basée sur le même modèle que celui qui sert à la simulation moléculaire. L'exemple le plus courant est le test des équations d'état thermodynamique.

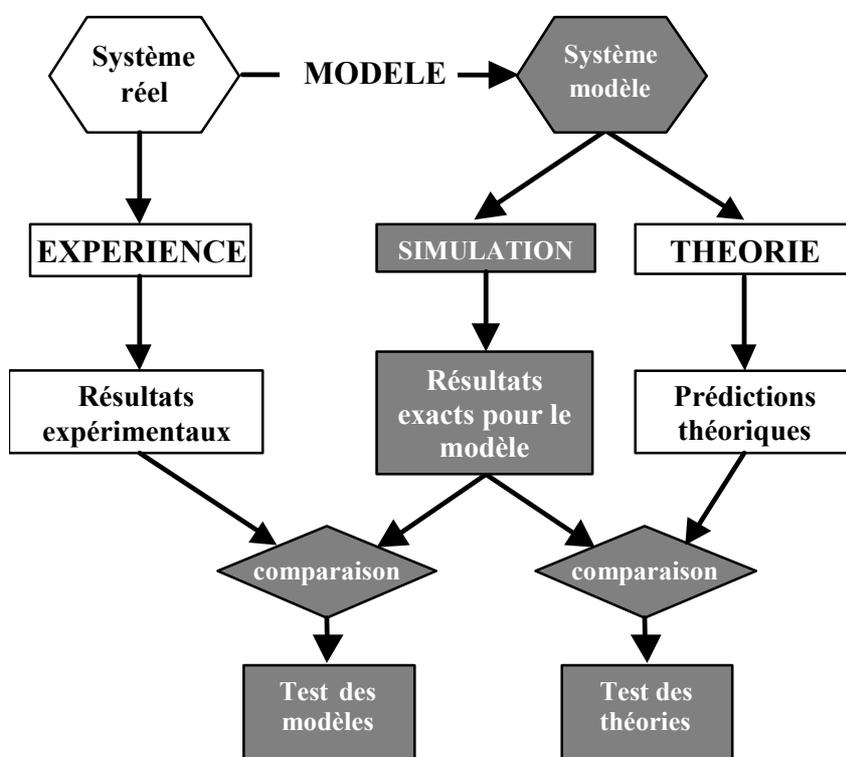


Figure II-14 : La place de la simulation moléculaire dans les différentes approches de la réalité.

Par ces deux techniques d'exploration de l'espace des phases et celui des configurations : la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo, la simulation moléculaire est une technique d'expérimentation numérique permettant d'obtenir les propriétés physico-chimiques des systèmes macroscopiques à partir de deux ingrédients indissociables :

- Une bonne description de l'échelle atomique des interactions élémentaires,
- L'application rigoureuse des principes de thermodynamique statistique.

Les interactions énergétiques élémentaires sont rassemblées dans un ‘champs de force’ qui prend en compte tout ce qui contribue à l’énergie interne du système : énergies liantes (vibration, élongation, torsion) et énergies non liantes (interaction de Van der Waals, interaction coulombienne, liaison hydrogène).

La thermodynamique statistique permet de faire le lien entre les interactions élémentaires et les propriétés macroscopiques. Partout où les phénomènes énergétiques ont une place prédominante, la simulation moléculaire mérite d’être considérée pour étudier et approfondir la connaissance des phénomènes au cœur des procédés [Gerbaud, 2003].

Un intérêt particulier a été porté dans ce chapitre à l’un de ces phénomènes : celui des équilibres liquide – vapeur, d’importance particulière pour la conception des procédés. La liste des techniques de simulation moléculaire le traitant est loin d’être exhaustive, montrant la diversité et les potentialités de cette nouvelle approche.

Chapitre III. Développement d'un champ de force pour les nitriles

Les résultats de ce chapitre ont été présentés aux congrès ESCAPE 13 à Lappeenranta, Finlande du 1 au 4 juin 2003 (simulations avec les charges MEP) et ICheap4 à Pise, Italie du 8 au 11 juin 2003 (simulations avec les charges Mulliken)

A. Introduction

Le succès de la simulation moléculaire pour la prévision des propriétés thermodynamiques précises et pour augmenter notre compréhension des systèmes chimiques complexes dépend de deux principaux ingrédients détaillés dans le chapitre II ; à savoir (i) la description précise des interactions énergétiques du système moléculaire et (ii) le développement d'algorithmes efficaces pour échantillonner l'espace des configurations du système. Au cours des années, les avancées dans les méthodes de simulation et l'accroissement des performances des ordinateurs ont permis de traiter des systèmes de plus en plus complexes : des gaz nobles et des petites molécules organiques aux polymères et aux biomolécules. À côté des méthodes anciennes et toujours efficaces telles que la Dynamique Moléculaire et les méthodes de Monte Carlo, de nouvelles méthodes d'échantillonnage ont émergées comme « histogram reweighting », l'intégration de Gibbs – Duhem et la méthode de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo pour étudier les équilibres de phase [Panagiotopoulos, 2000 ; Escobedo, 1998]. La méthode de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo est employée dans ce chapitre [Panagiotopoulos, 1987 ; Panagiotopoulos *et al.*, 1988 ; Smit *et al.*, 1989].

Cependant, la description des interactions énergétiques à l'échelle moléculaire, également appelée le potentiel d'interaction ou champ de force, n'a pas avancé au même rythme que les méthodes d'échantillonnage. Pourtant, c'est le principal challenge à affronter pour que la simulation moléculaire devienne une technique incontournable dans l'obtention de données physico-chimiques avec une exactitude équivalente à celle des meilleures expériences. La littérature scientifique et même un récent concours international pluriannuel [Case *et al.*, 2004] illustrent cette préoccupation. Par analogie avec le concept des modèles thermodynamiques prédictifs macroscopiques basés sur des contributions de groupe, une idée intelligente et efficace, qui ferait du développement de champ de force un challenge accessible dans un temps raisonnable, est de dériver des potentiels génériques pour un nombre restreint de groupes chimiques à partir desquels on pourrait construire d'innombrables constituants chimiques.

Impliqué dans ce défi, le travail présenté dans ce chapitre se concentre sur le développement d'un couple de paramètres de Lennard-Jones transférable pour le groupe de nitriles ($-C\equiv N$). C'est une contribution à l'extension de l'ensemble de paramètres du champ de la force AUA4 qui contient déjà des paramètres transférables pour les alcanes linéaires, branchés et cycliques, pour les oléfines, et pour quelques groupes contenant des atomes d'oxygène (chapitre II). Après que l'optimisation de la géométrie des molécules et le

calcul des charges ponctuelles atomiques ont été réalisés en chimie quantique avec une méthode de fonctionnelle de la densité, une méthodologie d'optimisation des paramètres de Lennard-Jones semblable à celle employée par Ungerer *et al.* [2000] est suivie.

In fine, la capacité prédictive de la méthode de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo couplée à un modèle approprié d'interaction est démontrée pour les nitriles.

B. Détermination d'un potentiel générique pour le groupe nitrile

1. Utilité des potentiels génériques

L'intérêt de la simulation moléculaire qui repose sur l'application de principes de mécanique statistique est fortement dépendant de la disponibilité de champs de force décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires. Leur développement est le seul frein à l'utilisation massive de la simulation moléculaire comme pourvoyeur de données physico-chimiques avec une précision concurrente des mesures expérimentales.

Les premiers champs de force ont été élaborés pour reproduire des données physico-chimiques de molécules isolées dans la phase vapeur, ou de molécules figées en phase solide. Une autre voie de développement a concerné les macromolécules d'intérêt biologique (protéines, acides aminés, ...) et reste d'ailleurs le fondement de la biologie moléculaire numérique. Mais la simulation des phénomènes interfaciaux et notamment des transitions entre phases a été négligée et aucun des champs de forces évoqués n'était capable de les traiter de façon correcte, ce qui a poussé au développement actif de nouveaux champs de force de type AA, AUA et UA.

Une attitude présente dans les travaux cités au-dessus mais relativement nouvelle en ce qui concerne les modèles de mécanique moléculaire est l'utilisation de champs de force génériques. L'incitation pour le développement de tels champs de force est le fait qu'en mécanique moléculaire, des atomes semblables dans différents environnements ont en principe besoin de différents paramètres de champ de force, ayant pour résultat de nécessiter de grands ensembles de paramètres qu'il est impensable de générer de façon exhaustive. Le développement d'un potentiel générique consiste à rendre le plus indépendant possible des conditions de température et de pression ainsi que de l'environnement des molécules les paramètres ajustés. On verra que ce challenge est possible et que les seuls paramètres ajustables sont les paramètres epsilon ϵ et sigma σ du potentiel de Lennard-Jones décrivant l'interaction de Van der Waals tandis que tous les autres (charges ponctuelles, constantes des potentiels harmoniques intramoléculaires) sont obtenus à partir de calculs de mécanique quantique rigoureux. En outre, les valeurs des paramètres epsilon ϵ et sigma σ du potentiel de Van der Waals doivent conserver leur signification physique, étant lié à un diamètre de collision et à un puits de potentiel.

Les champs de force génériques représentent des alternatives utiles dans les situations où il n'y a pas assez de données expérimentales pour paramétrer un champ de force pour chaque type donné de molécule. Un champ de force est généralement conçu pour prévoir certaines propriétés et sera paramétré en

conséquence. Mais il est utile d'essayer de prévoir d'autres propriétés qui n'ont pas été incluses dans le procédé de paramétrage. C'est même un des avantages intrinsèques de la simulation moléculaire. Par conséquent, la transférabilité de la forme fonctionnelle et des paramètres du champ de force est une propriété importante d'un bon champ de force. La transférabilité signifie que le même ensemble de paramètres peut être employé pour modéliser une série de molécules homologues, plutôt que de définir un nouveau jeu de paramètres pour chaque molécule individuelle.

Par exemple, nous souhaiterions pouvoir employer pour tous les nitriles linéaires le même jeu de paramètres de Lennard-Jones $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ du champ de force AUA4 et développer un couple de paramètres de Lennard-Jones pour le groupe nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$ en essayant de reproduire les nombreuses données expérimentales disponibles pour l'acétonitrile. Puis nous comptons prédire, sans autre réajustement des paramètres $-\text{C}\equiv\text{N}$, les propriétés d'autres nitriles linéaires comme le propionitrile et le n-butyronitrile.

La transférabilité est clairement importante si nous voulons employer le champ de force pour faire de vraies prédictions de données physico-chimiques. Nous verrons par ailleurs que ces prédictions atteignent une précision remarquable. Ce n'est seulement que pour quelques petites molécules qu'un travail détaillé de paramétrage est important (H_2O , H_2S ou de CO_2 par exemple), faute de pouvoir bien les décomposer en groupes chimiques génériques.

Remarque importante : quelle que soit leur source (données expérimentales ou autre champ de force réputé), les paramètres de champ de force, non développés pour le champ de force qui nous intéresse (AUA4), doivent seulement être employés comme le point de départ d'une optimisation. Ainsi, nous avons employé comme point de départ les paramètres des nitriles publiés par Allen et Tildesley [1987] à côté des paramètres $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ publiés dans le champ de force AUA4.

2. Méthodologie d'optimisation des paramètres

La méthode d'optimisation des paramètres de Lennard-Jones epsilon ε et sigma σ du groupe nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$ que nous avons employée est celle basée sur le calcul des différences finies présentée dans le chapitre II. Nous avons adopté la même méthodologie suggérée par Ungerer *et al.* [2000] pour développer le modèle AUA4 à partir du jeu de paramètres AUA3 obtenu par Toxvaerd [1990] pour les n-alcanes.

On rappelle que cette méthode repose sur un algorithme de gradient et est associée à la fonction objectif à minimiser :

$$F(\varepsilon_C, \varepsilon_N, \sigma_C, \sigma_N) = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2} \quad (\text{II-127})$$

Où s_i est une estimation de l'incertitude associée à la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la propriété $(X^{\text{mod}} - X^{\text{exp}})$, elle reflète à la fois l'incertitude expérimentale et l'incertitude

statistique. Ainsi, F est considérée comme une fonction des couples de paramètres de Lennard-Jones (ϵ_N, σ_N) et (ϵ_C, σ_C) que l'on veut optimiser.

Les valeurs expérimentales choisies sont la densité liquide ρ_{liq} , l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et le logarithme de la pression de vapeur saturante $\ln(P_{sat})$. Les incertitudes associées aux propriétés de référence sont : $s_i = 0,1$ pour $\ln(P_{sat})$, 1 kJ.mol^{-1} pour ΔH_{vap} et 10 kg.m^{-3} pour ρ_{liq} .

Leur choix est dicté par le fait que nous souhaitons prédire des équilibres liquide – vapeur :

- L'utilisation de l'enthalpie de vaporisation et de la densité liquide doit garantir une bonne extrapolation vers les températures plus basses et plus hautes que celles prises comme références. En effet, ces deux variables contrôlent la dépendance vis à vis de la température de la pression de vapeur saturante comme le montre l'équation de Clapeyron (chapitre II).
- La pression de vapeur saturante est une des caractéristiques essentielles des propriétés d'équilibre liquide – vapeur puisqu'elle décrit la courbe de rosée qui délimite la région de coexistence des deux phases en équilibre. En outre, les mesures expérimentales sont aisées et nombreuses. Ce n'est pas le cas pour la densité vapeur qui aurait pu être une variable de référence alternative.
- Enfin, la densité moléculaire liquide est fortement corrélée aux autres propriétés de la matière. Pouvoir la prédire de façon précise est un prérequis pour prétendre calculer précisément d'autres propriétés importantes comme la pression de vapeur saturante dans ce chapitre, mais aussi comme d'autres l'on fait, des propriétés mécaniques, des énergies de mélanges, viscosité ou index de réfraction. Une densité moléculaire correcte est aussi l'illustration que la conformation des molécules individuelles et leur empilement moléculaire sont bien décrits, signe d'une bonne modélisation des interactions inter et intramoléculaires.

Les gradients sont calculés après simulation par différence finie, faute de disposer de leur évaluation au cours des simulations comme cela a été fait récemment pour les oléfines [Bourrasseau *et al.*, 2003]. Chaque cycle d'optimisation consiste alors à lancer 4 simulations pour chaque température pour $[(\epsilon_N + \delta\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N + \delta\sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C + \delta\sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C + \delta\epsilon_C, \sigma_C)]$, soit 16 simulations dans notre cas (avec $\delta\sigma = 0,05 \text{ \AA}$ et $\delta\epsilon / k_B = 10\text{K}$).

3. Choix de la molécule de référence

Le composant de référence choisi est l'acétonitrile (cyanure méthylique) de formule semi développée CH_3CN . Ce choix a été fait afin de se consacrer à déterminer uniquement les paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile du fait de la disponibilité de paramètres de Lennard-Jones dans le champ de force AUA4 pour le groupe CH_3 . En outre, la faible taille de la molécule réduit au minimum tout autre effet indésirable de coordination.

Un autre critère de première importance était la disponibilité de données expérimentales fiables, qui représente le problème principal de n'importe quelle approche semblable. La recherche bibliographique a montré que la banque de données chimiques des nitriles est pauvre. Seul l'acétonitrile a été le sujet de beaucoup d'expériences qui permettent une bonne détermination de sa courbe d'équilibre liquide – vapeur et des propriétés en phase liquide pour un large éventail de valeurs de température et de pression. L'acétonitrile est aussi typique d'un liquide aprotique dipolaire dont les propriétés thermodynamiques, structurales et de dynamiques des fluides ont été étudiées. Son moment dipolaire élevé et sa constante diélectrique importante lui permettent de dissoudre les substances polaires et même ioniques et font de lui un solvant majeur en chimie et en génie chimique.

En outre, pour les nitriles, un unique article, écrit en russe de surcroît [Chakhmuradov et Guseinov, 1984], fournit des données expérimentales de pression de vapeur saturante sur une plage de température et de pression significative pour les molécules propanitrile et n-butyronitrile. C'est un des facteurs qui ont motivé le choix de la molécule d'acétonitrile comme composant de référence pour optimiser les paramètres de Lennard-Jones. Leur transférabilité qui constitue l'objectif ultime sera examinée en prédisant plusieurs propriétés du propanitrile et du n-butyronitrile.

Les valeurs expérimentales doivent être aussi précises que possible. Cela nous a amené à les extraire de plusieurs publications, en allemand [Francesconi *et al.*, 1975], anglais [Mousa, 1981 ; Kratzke et Müller, 1985 ; Warowny, 1994] et russe [Chakhmuradov et Guseinov, 1984].

Les grandeurs expérimentales de référence utilisées pour l'optimisation sont :

- $\ln(P_{sat})$, ρ_{liq} et ΔH_{vap} à 433,15 et 453,15 K
- ρ_{liq} et ΔH_{vap} à 273,15 et 298,15 K

Du point de vue de la modélisation, l'acétonitrile a été le sujet de plusieurs études de simulation :

- Bohm *et al.* ont utilisé un modèle à six sites de type All Atoms (les 3 H, C de CH₃, C et N de –C≡N) pour l'acétonitrile dans des simulations de Dynamique Moléculaire [Bohm *et al.*, 1983 ; 1984]. Ces auteurs ont prouvé que leur modèle donne une excellente description de la phase liquide.
- Jorgensen *et al.* ont employé un modèle à trois sites de centres de force de type United Atoms (CH₃, C et N) avec un potentiel intermoléculaire comprenant un terme de Lennard-Jones et un potentiel de coulomb [Jorgensen *et al.*, 1988]. Ils ont effectué des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble *NPT* à deux températures (298,15K et 343,15K) à la pression atmosphérique. Les propriétés liquides simulées (densité et enthalpie de vaporisation) étaient en accord avec les valeurs expérimentales avec des erreurs moyennes d'environ 1 à 2%. En outre, leur étude met en évidence l'importance des interactions électrostatiques sur la structure de la phase liquide. Par rapport à Bohm *et al.* la réduction du nombre de site a permis un gain de temps calcul évalué comme permettant des calculs 3-4 fois plus rapides.

- Récemment, Hloucha *et al.* ont réalisé une étude complète afin d'essayer d'établir le lien entre l'information contenue dans l'énergie d'interaction obtenue par des calculs quantiques *ab initio* et la prédiction de propriétés macroscopiques [Hloucha *et al.*, 1997 ; 2000]. Dans la dernière publication, ils ont réalisé des calculs de simulation moléculaire en utilisant un potentiel basé sur les calculs *ab initio* de Bukowski *et al.* [Bukowski *et al.*, 1999] qui a appliqué la Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) afin de calculer les énergies d'interaction pour des centaines de configurations de paires de molécules dont la paire acétonitrile – acétonitrile. Comme décrit dans leur papier original, Hloucha *et al.* [2000] ont réalisés trois régressions différentes des énergies d'interactions *ab initio* de Bukowski *et al.* [1999] pour obtenir deux potentiels de Lennard-Jones (nommés ACN1 et ACN2) et un potentiel de Buckingham modifié (nommé ACN3). Ils ont ajouté à chaque fois un potentiel coulombien multi-site. Hloucha *et al.* utilisent des charges ponctuelles régressées à partir de surfaces de potentiel électrostatique calculées au niveau *ab-initio* (QCISD/aug-cc-pVDZ). Les potentiels ACN1, ACN2 et ACN3 ont été utilisés dans des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo pour calculer le diagramme d'équilibre liquide – vapeur de l'acétonitrile. Les résultats varient fortement selon les trois modèles, le modèle ACN1 donnant les meilleurs résultats. C'est pourquoi nous comparerons plus loin nos résultats à ceux obtenus avec le modèle ACN1.

4. Résumé de la méthodologie d'obtention d'un potentiel générique

La méthodologie d'obtention d'un potentiel générique se résume ainsi :

1. Optimisation géométrique par une méthode de mécanique quantique de l'acétonitrile pour :
 - déterminer une conformation d'équilibre et des surfaces de potentiels électrostatiques.
 - déterminer les constantes des potentiels intramoléculaires décrivant, le pliage et la torsion au sein des molécules.
 - déterminer une distribution de charges ponctuelles à partir d'une analyse de population.
2. Préparation du modèle de mécanique moléculaire pour une molécule de nitrile. Les paramètres de l'étape 1 sont utilisés. Pour les paramètres du potentiel de Lennard-Jones des groupes CH₃ ou CH₂ des molécules d'acétonitrile (CH₃CN), de propionitrile (CH₃ CH₂ CN) et de butyronitrile (CH₃ CH₂ CH₂ CN), les valeurs génériques AUA4 sont utilisées. Pour le groupe nitrile -C≡N, deux couples (ϵ_N, σ_N) et (ϵ_C, σ_C) sont initialisés à partir de valeurs trouvées dans la littérature de champs de force plus anciens. Les molécules sont considérées comme flexibles. La forme générale du potentiel est la somme des contributions intramoléculaires de pliage et de torsion et des contributions intermoléculaires de Van der Waals et électrostatiques. Les longueurs des liaisons étant fixées, le potentiel intramoléculaire d'élongation étant négligé, ce qui permet d'exprimer l'énergie totale par la sommation :

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{angles}} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{W_N}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\
& + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\varepsilon_{ij} \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_k^M \sum_{l=k+1}^M \left(\frac{q_k q_l}{4\pi\varepsilon_0 r_{kl}} \right)
\end{aligned} \tag{III-1}$$

3. Simulations d'équilibres liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT pour plusieurs conditions opératoires de température (pour un corps pur, il n'est pas possible de fixer la pression, seules des simulations dans l'ensemble Gibbs Monte Carlo NVT sont autorisées par la règle de phase).
4. Répétition de l'étape 2 à 4 afin de minimiser l'écart avec des données expérimentales de références représentatives de l'équilibre liquide – vapeur : la pression de vapeur saturante $\ln(P^{sat})$, l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et la densité liquide ρ_{liq} . On minimise la somme des moindres carrés pondérés pour optimiser les valeurs des deux couples $(\varepsilon_N, \sigma_N)$ et $(\varepsilon_C, \sigma_C)$.
5. Lorsque les deux couples $(\varepsilon_N, \sigma_N)$ et $(\varepsilon_C, \sigma_C)$ sont déterminées, on teste leur caractère générique en les utilisant tels quels sans aucun autre ajustement pour prédire l'équilibre liquide – vapeur et les propriétés liquide et vapeur d'autres nitriles (propionitrile, n-butyronitrile).

C. Calculs quantiques préliminaires

1. Optimisation de la géométrie

L'optimisation de géométrie est faite avec le code DeMon [St-Amant et Salahub, 1990 ; St-Amant, 1991] et une méthode de Fonctionnelle de la Densité (DFI) de type PD86 avec une base d'orbitales atomiques TZVP. Elle vise à trouver l'énergie minimale correspondant à la conformation la plus stable de la molécule. La recherche du minimum énergétique utilise une méthode de gradient conjugué. Les résultats correspondent à la conformation stable dans le vide. Ce n'est pas un obstacle significatif pour la simulation de la molécule en phase condensée puisque dans les simulations, cette conformation est autorisée à changer comme le décrit l'énergie totale (équation (III-1)).

Les résultats sont présentés dans la Figure III-1, la Table III-1 et la Table III-2 pour l'acétonitrile, dans la Figure III-2, la Table III-3 et la Table III-4 pour le propionitrile et dans la Figure III-3 et la Table III-5 pour le n-butyronitrile.

a. Acétonitrile

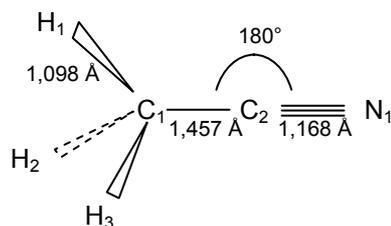


Figure III-1. Conformation stable de l'acétonitrile calculée par DFT (PD86 base TZVP).

CH_3CN	x	y	z	q_{MEP}^a	$q_{Mulliken}^a$	$q_{ab\ initio}^b$
C ₁	0,000	0,000	0,000	-0,62	-0,40	-0,464
C ₂	0,000	+1,457	+0,001	+0,47	+0,15	+0,441
H ₁	+1,030	- 0,382	0,000	+0,21	+0,16	+0,169
H ₂	- 0,514	- 0,384	+0,891	+0,21	+0,16	+0,169
H ₃	- 0,515	- 0,377	- 0,894	+0,21	+0,16	+0,169
N ₁	0,000	+2,626	- 0,001	-0,48	-0,23	-0,485
Moment dipolaire (Debye) exp. 3,92				3,98	4,01	3,95

^a analyse de population MEP et Mulliken avec une base d'orbitale atomique TZVP

^b Hloucha *et al.* [2000]

Table III-1. Coordonnées cartésiennes (en Å) et charges partielles de l'acétonitrile dans la conformation stable (calcul DFT).

Distance (Å)	Exp	MM3^a	Ce travail^b
C ₁ —C ₂	1,468	1,470	1,457 (- 0,75%)
C ₁ —H _{1,2,3}	1,095	1,108	1,098 (+0,27%)
C ₂ ≡ N ₁	1,159	1,158	1,168 (+0,77%)
Angles (deg)	Exp	MM3^a	Ce travail^b
C ₂ —C ₁ —H	109,7	110,0	110,30 (+0,55 %)
H—C ₁ —H	108,9	108,9	108,63 (- 0,25 %)
C ₁ —C ₂ ≡ N	-----	180,0	179,83

^a Goldstein *et al.* [1996]

^b calcul DFT PD 86 avec une base d'orbitale atomique TZVP

Table III-2. Distances et angles expérimentaux, optimisés par mécanique moléculaire et par DFT de l'acétonitrile.

b. Propionitrile

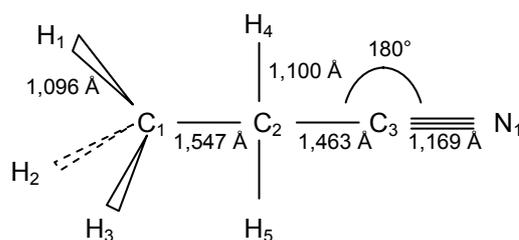


Figure III-2. Conformation stable du propionitrile calculée par DFT (PD86 base TZVP).

CH_3CH_2CN	x	y	z	q_{MEP}^a	$q_{Mulliken}^a$
C ₁	- 1,395	- 0,313	- 0,592	- 0,23	-0,31
C ₂	0,000	0,000	0,000	- 0,05	-0,25
C ₃	0,000	0,000	+1,463	+0,08	+0,13
H ₁	- 2,130	+0,439	- 0,281	+0,08	+0,12
H ₂	- 1,750	- 1,296	- 0,258	+0,08	+0,12
H ₃	- 1,345	- 0,316	- 1,687	+0,08	+0,12
H ₄	+0,741	- 0,740	- 0,340	+0,04	+0,15
H ₅	+0,359	+0,981	- 0,346	+0,04	+0,15
N ₁	- 0,019	- 0,010	+2,632	-0,12	-0,23
Moment dipolaire calculé (Debye) (exp : -)					4,09

^a analyse de population MEP et Mulliken avec une base d'orbitale atomique TZVP

Table III-3. Coordonnées cartésiennes (en Å) et charges partielles du propionitrile dans la conformation stable (calcul DFT).

<i>Distance (Å)</i>	<i>Exp</i>	<i>MM3^a</i>	<i>Ce travail^b</i>
C ₁ —C ₂	1,548	1,533	1,547 (- 0,06 %)
C ₂ —C ₃	1,474	1,473	1,463 (- 0,74 %)
C ₁ —H	-----	1,110	1,096
C ₂ —H	1,091	1,113	1,096 (+ 0,46 %)
C ₃ ≡ N ₁	1,157	1,158	1,169 (+ 0,77 %)
<i>Angles (deg)</i>	<i>Exp</i>	<i>MM3^a</i>	<i>Ce travail^b</i>
C ₁ —C ₂ —C ₃	110,3	110,5	112,48 (+ 1,97 %)
C ₃ —C ₂ —H _{4,5} ____	109,3	108,15	
C ₁ —C ₂ —H _{4,5}	-----	110,0	110,70
C ₂ —C ₁ —H _{1,2,3}	-----	111,5	110,58
H ₄ —C ₂ —H ₅	109,2	107,3	106,38 (- 2,58 %)
C ₂ —C ₃ ≡ N	-----	180,0	178,93

^a Goldstein *et al.* [1996]

^b calcul DFT PD 86 avec une base d'orbitale atomique TZVP

Table III-4. Distances et angles expérimentaux, optimisés par mécanique moléculaire et par DFT du propionitrile.

c. n-butyronitrile

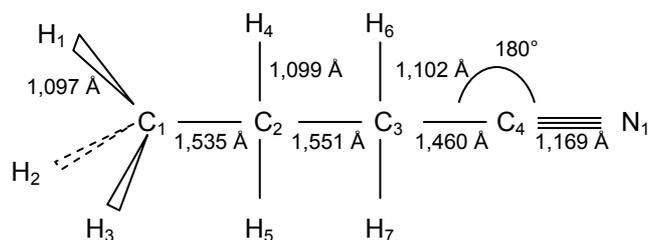


Figure III-3. Conformation stable du n-butyronitrile calculée par DFT (PD86 base TZVP).

$CH_3(CH_2)_2CN$	x	y	z	$q_{Mulliken}^a$
C ₁	+0,189	- 1,392	- 2,128	-0,33
C ₂	+0,150	- 1,426	- 0,594	-0,16
C ₃	0,000	0,000	0,000	-0,25
C ₄	- 0,037	0,000	+1,460	+0,12
H ₁	+0,286	- 2,402	- 2,546	+0,11
H ₂	- 0,729	- 0,948	- 2,538	+0,11
H ₃	+1,039	- 0,798	- 2,493	+0,11
H ₄	- 0,686	- 2,046	- 0,242	+0,12
H ₅	+1,065	- 1,883	- 0,192	+0,12
H ₆	+0,835	+0,641	- 0,326	+0,14
H ₇	- 0,976	+0,472	- 0,373	+0,14
N ₁	- 0,063	- 0,031	+2,628	-0,23
Moment dipolaire calculé (Debye) (exp : -)				4,21

^a analyse de population Mulliken avec une base d'orbitale atomique TZVP

Table III-5. Coordonnées cartésiennes (en Å) et charges partielles du n-butyronitrile dans la conformation stable (calcul DFT).

Toutes les conformations calculées par DFT sont en excellent accord avec les conformations optimales calculées en mécanique moléculaire avec le champ de force MM3 et les déterminations expérimentales citées dans Goldstein *et al.* [1996]. L'erreur maximale est égale à 0,77% pour les distances et 2,58% pour les angles.

Pour ces différentes molécules appartenant à la même série homologue des nitriles linéaires, on constate sur la Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3 l'homogénéité des distances interatomiques et des angles. Ainsi la distance C≡N optimale est 1,168 ou 1,169 Å (1,157 à 1,159 Å expérimentalement) et l'angle C–C≡N proche de 180°, soit un alignement parfait des trois atomes.

2. Charges ponctuelles

Le champ de force AUA4 décrit les interactions électrostatiques par un potentiel de Coulomb et donc nécessite des charges ponctuelles. Les calculs de mécanique quantique réalisés par DFT (théorie de la fonction de densité) déterminent des surfaces de potentiel électrostatiques à partir desquelles une analyse de population peut être effectuée (chapitre II). Cette analyse de population consiste à attribuer à des centres de charges (dans notre cas chaque noyau atomique) la fraction d'électron ayant une probabilité de résidence importante sur chacun d'entre eux. Deux analyses de population de charges ponctuelles ont été réalisées après des calculs quantiques de DFT employant une base d'orbitale atomique TZVP et une fonctionnelle PD86 (code de calcul DeMon) :

- l'analyse de population MEP qui régresse au mieux la surface du potentiel électrostatique et dépend de la taille du maillage utilisé,
- l'analyse de Mulliken qui est une analyse simple ne tenant compte que du diamètre de Van der Waals de chaque atome est fortement dépendante de la base d'orbitales atomique utilisée.

Pour l'acétonitrile, l'analyse de population MEP (Molecular Electrostatic Potential) donne des charges supérieures en valeur absolue à celle de l'analyse de Mulliken. Du fait de la proportionnalité du potentiel coulombien vis-à-vis des charges partielles, l'interaction électrostatique calculée avec les charges ponctuelles MEP sera donc supérieure à celle pour les charges ponctuelles Mulliken à distance fixée. Dans la Table III-1, les charges *ab-initio* calculées par Hloucha *et al.* [2000] se situent entre l'analyse de Mulliken et l'analyse MEP. L'azote, électronégatif, se voit attribuer des charges partielles négatives, de même que le carbone méthylé. Par ailleurs, le carbone du nitrile, situé entre les deux, porte des charges positives. Le groupe méthyle CH₃ est globalement neutre pour les distributions MEP et Hloucha *et al.* [2000] alors qu'il est légèrement positif pour la distribution Mulliken.

Pour le propionitrile, les charges MEP sont cette fois inférieures aux charges de Mulliken. En outre, elles sont très différentes des charges MEP pour l'acétonitrile sur les mêmes atomes. De même CH₃ est globalement neutre, CH₂ légèrement positif et C≡N légèrement négatif avec un azote électronégatif. C'est le même constat pour la molécule n-butyronitrile sauf que le groupe C≡N est encore plus négatif.

Discussion

Le choix d'une distribution ou d'une autre est toujours sujet à débat et reste important puisqu'il fixe *de facto* l'importance des interactions électrostatiques mais aussi parce que les paramètres de Lennard-Jones qui vont être régressés dépendront de ce choix. Ces analyses de population ne sont que des modèles imparfaits de l'information contenue dans une surface de potentiel électrostatique qui dépend elle aussi des approximations réalisées à l'échelle quantique au travers du choix de la base d'orbitale atomique. Plusieurs critères peuvent être regardés pour faire un choix à partir des valeurs fournies dans les Table III-1, Table III-3 et Table III-5 :

- reproduisent-ils assez fidèlement la surface de potentiel électrostatique ?,
- donnent-ils des moments dipolaires cohérents avec les valeurs expérimentales ?

Pour l'acétonitrile, c'est le cas pour les trois analyses de population MEP et Mulliken et celle de Hloucha *et al.* [2000]. En conséquence, d'autres arguments, comme l'utilisation dans un champ de force générique, doivent alors être utilisés afin de préférer l'une ou l'autre des analyses. Les calculs prédictifs des propriétés des nitriles présentés ci-dessous contribueront à préférer l'analyse de population de Mulliken, pourtant la plus simple et la plus critiquable (voir chapitre II).

Pour compléter la discussion, nous avons très récemment réalisé d'autres calculs de conformation optimale avec d'autres bases des méthodes de DFT en utilisant le logiciel Gaussian 03. Des analyses de population de Mulliken et NBO ont été faites et sont présentées en annexe. Les résultats des analyses de population de Mulliken sont très différents de ceux présentés dans la Table III-1, confirmant l'extrême dépendance de cette analyse au choix de la base et de la fonctionnelle, mais ajoutant à notre indécision quant au choix d'un jeu de charge. En revanche, l'analyse de population NBO s'avère insensible au choix de la taille de la base d'orbitale atomique et donne des valeurs voisines mais différentes de celles des analyses de population MEP et de Hloucha *et al.* [2000] pour l'acétonitrile. En outre les charges NBO sont cohérentes entre les différents nitriles et vis-à-vis de l'électronégativité des atomes. C'est un réel progrès pour l'utilisation raisonnée en mécanique moléculaire de charges ponctuelles. Ces résultats trop récents n'ont pas été exploités dans ce travail de thèse mais constituent une piste à explorer.

Remarquons que chaque atome, notamment les atomes hydrogènes, possède une charge ponctuelle associée et interviendra donc dans le calcul du potentiel de Coulomb alors que pour le potentiel de Lennard-Jones, des groupes d'atomes CH₃ et CH₂ sont considérés comme des centres de force uniques.

Remarquons aussi que dans les conditions des simulations, plusieurs facteurs vont influencer la surface de potentiel électrostatique et par conséquent la distribution des charges ponctuelles :

- la conformation de la molécule qui va changer au cours des simulations de phases. En tenir compte supposerait de réactualiser le calcul des charges à intervalle régulier.
- Des phénomènes de polarisation induite peuvent survenir, surtout en phase condensée où les molécules sont proches. De nouveau, un calcul réactualisé des charges serait nécessaire, non plus sur une molécule mais sur un large ensemble de molécules.
- La méthode quantique que nous utilisons est incompatible avec ces réactualisations vu son temps calcul déjà important pour le calcul d'une molécule. D'autres méthodes d'estimation des charges permettent une réactualisation [Leach, 1996] mais, basés sur des concepts d'électronégativité des atomes, elles ne fournissent pas une distribution de charge reposant

sur des bases théoriques aussi solides que les analyses de population des surfaces de potentiel électrostatiques calculées en mécanique quantique.

In fine, il n'existe pas de méthode universelle dans la littérature pour déterminer les charges ponctuelles.

3. Constantes des potentiels intramoléculaires

Les valeurs des constantes intramoléculaires de pliage et de torsion utilisées sont présentées dans la Table III-6. Ces valeurs issues de la littérature ont été régressées sur des surfaces de potentiel de pliage ou de torsion déterminées à partir de calculs de mécanique quantique. Nous avons également calculé la constante de pliage X-C≡N par le champ de force MM1 en utilisant le logiciel Hyperchem et nous avons trouvé $K_{\text{bend}} = 27688 \text{ K}\cdot\text{rad}^{-1}$ et $\theta_0 = 178,8^\circ$, en accord avec les valeurs de la Table III-6.

Précisons que le potentiel de torsion n'est pris en compte que pour la chaîne CH₃-CH₂-CH₂-C≡ du n-butyronitrile étant donné que les trois atomes C-C≡N sont parfaitement alignés.

Masse Molaire (g/mol)	CH ₃		15,030
	CH ₂		14,030
	C (C≡N)		12,011
	N (C≡N)		14,006
Pliage	— C — C — C —	θ_0 (deg)	112,0 ^a
		K_{bend} (K)	62500 ^a
	— C — C — C ≡	θ_0 (deg)	108,8 ^b
		K_{bend} (K)	69500 ^b
	— C ≡ N	θ_0 (deg)	180,0 ^b
		K_{bend} (K)	24300 ^b
Torsion	— C — CH ₂ — CH ₂ — C	a_0 (K)	1001,35 ^c
		a_1 (K)	2129,52 ^c
		a_2 (K)	-303,06 ^c
		a_3 (K)	-3612,27 ^c
		a_4 (K)	2226,71 ^c
		a_5 (K)	1965,93 ^c
		a_6 (K)	-4489,34 ^c
		a_7 (K)	-1736,22 ^c
	a_8 (K)	2817,37 ^c	

^a Ungerer *et al.* [2000]

^b Goldstein *et al.* [1996]

^c Toxvaerd [1997]

Table III-6. Masses molaires des groupements chimiques et les constantes intramoléculaires de pliage et de torsion du champ de force AUA4.

En conclusion partielle, les calculs préliminaires sur les molécules, réalisés en mécanique quantique par la théorie de la fonction de la densité (DFT) sont en accord avec les données conformationnelles expérimentales et fournissent des valeurs pertinentes des charges ponctuelles et des constantes intramoléculaires qui sont requises par le champ de force de mécanique moléculaire utilisé dans les simulations moléculaires.

Le choix du jeu de charge ponctuelle est impossible *a priori*. Les simulations moléculaires seront précieuses pour faire ce choix.

D. Simulations moléculaires

1. Détails pratiques des simulations moléculaires

a. Méthodes d'échantillonnage

Deux méthodes de simulation moléculaire ont été employées :

- la méthode de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT intégrant un biais configurationnel pour calculer les équilibres entre phase,
- la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble isobare – isotherme NPT pour calculer les propriétés monophasiques, notamment en phase liquide.

Comme indiqué précédemment, la méthode de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NPT n'est pas utilisable pour un constituant seul comme c'est notre cas puisqu'elle viole la règle de phase. Ces méthodes sont programmées dans le code de calcul « GIBBS » développé par l'Institut Français du Pétrole (IFP) et le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'ORSAY (voir annexe II).

L'incertitude statistique est rapportée dans toutes les tables sous forme de la notation suivante : une densité vapeur égale à $12,25_{81} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (table III-8) indique que la valeur moyenne est égale à $12,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et que l'erreur statistique est égale à $0,81 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Cette erreur est déterminée à partir de la variance par blocs non corrélés selon la procédure décrite dans Allen et Tildesley [1987] et résumée dans le chapitre II.

b. Taille des systèmes, corrections et durée des simulations

i. Nombre de molécules

Les simulations ont été effectuées avec un nombre total de 200 molécules. Il représente un bon compromis entre la taille du système et le temps calcul tout en permettant d'utiliser des tailles de boîtes suffisantes. En effet, en considérant 50, 200 et 400 molécules dans une boîte cubique d'arrête de 28 \AA pour des simulations NPT en phase liquide condensée à $T = 325,809 \text{ K}$ et $P = 4,1317 \text{ MPa}$ avec les charges MEP, nous obtenons les résultats présentés dans la Table III-7. Le nombre de configurations pour les trois simulations varie de $2 \cdot 10^6$ à $8 \cdot 10^6$ selon le nombre total de molécules pour permettre une meilleure exploration de l'espace de configurations. Cependant, la moyenne est prise à partir de $1 \cdot 10^6$ configurations après s'être assuré de la stabilisation de l'énergie du système.

On constate qu'avec 50 molécules, les valeurs moyennes de densité et de pression sont loin des valeurs expérimentales. En outre, l'écart type est important, comparé aux autres simulations.

<i>Taux de transfert</i>	<i>Prise de moyenne</i>	$\rho_{liq} (kg.m^{-3})$	$P_{moy} (MPa)$	<i>Durée/ 10⁺⁶ configurations (min)</i>
valeur expérimentale		750,41	4,1317	-
50	(1 - 2)×10 ⁺⁶	762,52 _{3,18}	2,042 _{1,927}	17
200	(1 - 4)×10 ⁺⁶	754,48 _{0,20}	3,872 ₅₇₉	124
400	(1 - 8)×10 ⁺⁶	753,20 _{0,88}	4,282 ₃₄₂	368

Table III-7. Influence du nombre de molécules.

A l'opposé, avec 200 et 400 molécules, les résultats s'approchent au mieux des données expérimentales et les incertitudes enregistrées sont nettement inférieures, par contre la durée de simulation avec un système contenant 400 molécules est presque le triple de la durée avec 200 molécules, justifiant notre choix.

ii. *Choix de la distribution statistique des mouvements de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo*

La Table III-8 illustre l'influence de la distribution statistique des mouvements de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo sur les résultats.

<i>Distribution (%) transl/rot/int/vol/transfert</i>	$\rho_{liq} (kg.m^{-3})$	$\rho_{vap} (kg.m^{-3})$	$P_{liq} (kPa)$	$P_{vap} (kPa)$	<i>Taux de transfert</i>	<i>Durée</i>
valeur expérimentale	613,37	11,92	-	729,42	-	-
10/10/10/0,5/69,5	612,90 _{1,49}	12,88 ₇₈	3331,8 _{1082,2}	1016,5 _{58,1}	≈2%	≈10h
20/20/10/1/49	612,18 _{3,14}	12,25 ₈₁	219,7 _{936,2}	968,8 _{61,8}	≈2%	≈9h
30/30/29/1/10	606,86 _{2,20}	11,12 ₈₂	259,6 _{1214,7}	888,1 _{50,9}	≈2%	≈8h
32/32/30/1/5	608,70 _{2,12}	11,35 ₄₉	1126,7 _{674,7}	864,4 _{36,8}	≈2%	≈7h15

Table III-8. Influence de la distribution statistique des mouvements de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT à 433,15 K avec les charges Mülliken.

On constate que :

- le taux d'acceptation des mouvements de transfert de particules entre les boites est voisin de 2% quelle que soit la distribution choisie. Cette valeur est similaire à ce qui est rapporté en général dans la littérature pour les simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.
- La durée des simulations est réduite lorsque le pourcentage de tentatives de transfert diminue, ce qui est normal puisque les tentatives de transfert utilisent un biais configurationnel et sont donc coûteuses en temps de calcul.
- avec 69,5% de tentatives de transfert, la pression de vapeur saturante moyenne égale à 1016,5±58,1 kPa n'est pas en accord avec la valeur expérimentale de 729,42 kPa et les pressions liquide et vapeur ne sont pas égales, à l'incertitude près.

- avec 49% ou 10% de tentatives de transfert, les pressions des deux phases sont égales aux incertitudes près, mais les fluctuations de la pression liquide sont très élevées.
- Avec 5% de tentatives de transfert, les pressions des deux phases sont égales aux incertitudes près. Les fluctuations sont aussi réduites, notamment du fait du plus grand nombre de tentatives de translation, rotation et relaxation interne qui rendent la phase plus stable en réduisant son énergie propre.

La meilleure distribution entre les mouvements est la dernière, imposant environ 5% de tentatives de transfert. L'avantage est net sur la durée des simulations tout en garantissant un taux de transfert réussi convenable. Quant aux valeurs moyennes des densités et pressions, une distribution accordant trop d'importance aux tentatives de transfert conduit à des fluctuations importantes de la pression de la phase liquide, voire à des valeurs erronées. Une bonne procédure de choix de la distribution des mouvements est de démarrer avec un taux de transfert d'au moins 50% puis de le diminuer tant que le taux d'acceptation effectif est satisfaisant (> 2%). En plus, et notamment pour de faibles valeurs de taux de transfert (5 ou 10 %), on s'assurera également que le nombre de transfert accepté est suffisant.

iii. *Choix des seuils de coupure des interactions longue portée*

Le potentiel de Van der Waals et le potentiel électrostatique ayant une longue portée, nous avons employé des corrections à longues distances classiques, à savoir avec un rayon de coupure égal à la moitié de la largeur de la boîte de simulation [Allen et Tildesley, 1987]. L'utilisation de tels « cut-off » est un moyen simple de ne pas considérer la contribution d'une interaction longue portée au-delà d'un certain rayon autour du centre de force considéré. Cependant il existe d'autres corrections moins drastiques, théoriquement plus correctes mais qui rallongent de beaucoup les temps de calcul (sommation Ewald, voir chapitre II). Leur impact est présenté dans les résultats.

iv. *La sommation Ewald*

Le calcul de l'énergie électrostatique à l'aide de la sommation Ewald nécessite quelques réglages. Tout d'abord, il faut fixer le paramètre α (équation (II-89)) qui donne la largeur des gaussiennes d'écrantage. Plus α est grand, plus la convergence est rapide. Le deuxième paramètre k_{\max} représente le nombre de vecteurs pris dans l'espace réciproque et doit être suffisamment grand pour assurer une convergence rapide. Cependant, il faut savoir que le temps de calcul augmente rapidement avec les valeurs de ces deux paramètres, et donc nous sommes amenés à chercher un compromis entre ces deux valeurs. Pour cela nous avons adopté la même procédure de réglage que celle appliquée avec Lagache en 2001 au Laboratoire de Chimie Physique de Paris Sud pour les organomercuré [Lagache, 2003] et détaillé par Bourasseau pour les alcools dans sa thèse [Bourasseau, 2003]. Ceci donne (α ; k_{\max}) égal à (0,15 ; 3).

La Table III-9 présente les résultats obtenus avec ce couple de paramètre pour deux simulations dans l'ensemble Gibbs NVT pour l'acétonitrile à 433,15 K et 453,15 K.

		$\rho_{liq} (kg.m^{-3})$	$\rho_{vap} (kg.m^{-3})$	$P_{liq} (kPa)$	$P_{vap} (kPa)$	Durée
NVT433	<i>exp</i>	613,37	11,92	-	729,42	
Prise de moyenne : (1 - 6).10 ⁶	Sans Ewald	607,90 _{1,75}	12,00 ₆₀	660.16 _{753,60}	932.00 _{40,39}	≈21h
	Avec Ewald	609,58 _{1,40}	12,25 ₉₅	3049,6 _{512,8}	920.00 _{40,49}	≈31h
NVT453	<i>exp</i>	583,19	17,59		1081,09	
Prise de moyenne : (1 - 6).10 ⁶	Sans Ewald	589,17 _{1,42}	17,64 ₄₅	1940.2 _{321,0}	1360,5 _{31,2}	≈21h
	Avec Ewald	590,07 _{1,81}	18,26 ₄₃	3668,4 _{582,0}	1410,9 _{27,4}	≈31h

Table III-9. Influence de l'intégration de la sommation Ewald sur le calcul de la contribution électrostatique lors des calculs d'équilibres liquide – vapeur de l'acétonitrile avec les charges Mülliken.

Une simple comparaison permet d'observer que l'introduction de cette technique de calcul ici n'améliore pas la qualité des résultats, notamment la pression d'équilibre de la phase liquide, mais comme on s'y attendait augmenter considérablement le temps de calcul.

Ceci a motivé notre décision de travailler avec un rayon de coupure classique (égale à la demi taille de la boîte) pour les deux potentiels intermoléculaires : de Lennard-Jones et de Coulomb.

v. Choix du nombre de configurations échantillonnées

Le nombre de configurations échantillonnées lors des simulations a fait l'objet de plusieurs essais préliminaires. *In fine*, pour l'acétonitrile, il est en moyenne de 5.10⁶ configurations pour les simulations d'équilibre liquide – vapeur réalisées dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo *NVT* (moyenne entre 1 et 5.10⁶) et de 2.10⁶ configurations pour les simulations de la phase liquide par l'ensemble isotherme - isobare (*NPT*) (moyenne entre 0,2 et 2.10⁶). Pour le propionitrile, il est en moyenne de 7.10⁶ configurations dans les simulations *NVT* de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo (moyenne entre 2 et 7.10⁶) et de 2.10⁶ configurations pour les simulations *NPT* de la phase liquide (moyenne entre 1 et 2.10⁶), et enfin pour le n-butyrionitrile il est en moyenne de 9.10⁶ configurations dans les simulations de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo *NVT* (moyenne entre 2 et 9.10⁶). La longueur des simulations a été augmentée pour le propionitrile et le n-butyrionitrile afin de maintenir le même degré de convergence et de précision que celui de l'acétonitrile vu que ces deux molécules possèdent plus de degré de liberté.

vi. Choix de la conformation semi-flexible ou flexible

La conformation des molécules est différente selon les simulations. En effet, s'appuyant sur la valeur de la constante de pliage de l'angle $-X-C\equiv N$ égale à 180° (Table III-6) qui indique un alignement parfait, les simulations avec les charges ponctuelles MEP ont été réalisées sans cette contribution de pliage. Ainsi, la molécule d'acétonitrile devient rigide et les autres nitriles semi-flexibles, n'ayant comme degré de liberté de pliage que celui concernant les atomes de carbone $-C-C-C$.

Avec les charges Mulliken, tous les degrés de liberté ont été pris en compte et les trois molécules sont donc flexibles.

c. Liste des simulations

Les simulations ont été réalisées avec deux jeux de charges ponctuelles, issus des analyses de population MEP et Mulliken. Les simulations avec les charges de Mulliken ont été réalisées après celles avec les charges MEP pour des raisons expliquées après.

Avec les charges ponctuelles MEP ; pas de pliage de l'angle $-X-C\equiv N$:

- simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo *NVT* à deux températures (433,15 K et 453,15 K) pour l'optimisation puis à cinq autres températures (Table III-12 et Table III-13),
- simulations de la phase liquide dans l'ensemble de Monte Carlo *NPT* à deux températures (273,150 K / 3,700 kPa sur la courbe de saturation et 298,405 K / 24,714 MPa - phase liquide condensée) (Table III-12).
- simulations de la phase liquide condensée dans l'ensemble de Monte Carlo *NPT* à sept autres couples de température et pression (Table III-14).

Avec les charges ponctuelles Mulliken ; pliage de l'angle $-C-C\equiv N$:

- simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à trois températures (433,15 K, 443,15 K 453,15 K) pour l'optimisation puis à cinq autres températures (Table III-18 et Table III-19).
- simulations de la phase liquide condensée dans l'ensemble de Monte Carlo *NPT* pour trois couples de températures et pressions (Table III-20).

d. Initialisation des paramètres énergétiques du champ de force

L'acétonitrile, notre constituant de référence, est décomposé en :

- trois centres de force de Lennard-Jones : le groupe CH_3 , l'atome de carbone du groupe nitrile $-C\equiv N$ et l'atome d'azote du groupe nitrile $-C\equiv N$.
- six centres de charges coulombiennes, une sur chaque atome de la molécule.

Pour les autres nitriles (propionitrile et n-butyronitrile), le groupe CH_2 est rajouté ainsi que trois centres de charge sur chaque atome de CH_2 . Les paramètres des groupes CH_3 et CH_2 pour le champ de force AUA4 sont rappelés dans la Table III-10.

	$\sigma (\text{Å})$	$\varepsilon/\kappa_B (\text{K})$	$\delta (\text{Å})$
CH ₃	3.6072	120.15	0.21584
CH ₂	3.4612	86.29	0.38405

Table III-10. Les paramètres énergétiques de Lennard-Jones des groupes CH₂ et CH₃ dans le champ de force AUA4 [Ungerer *et al.*, 2000]

Les charges ponctuelles sont calculées au préalable par analyse de population issue de calculs de mécanique quantique. Deux jeux de charges issus des analyses de populations MEP et Mulliken sont comparés.

Les constantes harmoniques du potentiel intramoléculaire sont fournies dans la Table III-6, en prenant en compte le pliage de l'angle $-\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ uniquement pour les simulations avec les charges Mulliken.

Pour le groupe CH₃, les paramètres de Lennard-Jones sont pris égaux à ceux du champ de force AUA4. Déterminés pour des alcanes, ils sont ici considérés comme suffisamment génériques pour être employés avec d'autres classes de molécules. Les résultats présentés ci-dessous conforteront leur généricité.

Pour le groupe nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$ et avec les charges ponctuelles MEP, la valeur initiale des paramètres de Lennard-Jones est fixée égale à celle de Allen et Tildesley ($\varepsilon_C/\kappa_B = 51.20 \text{ K}$, $\varepsilon_N/\kappa_B = 37.30 \text{ K}$, $\sigma_C = 3.35 \text{ Å}$, $\sigma_N = 3.31 \text{ Å}$). Les simulations avec ces valeurs ont conduit à une valeur de la fonction objectif $F = 4,76$. Elle représente la borne supérieure de F avant optimisation des paramètres. Les résultats ci-dessous montre qu'avec les valeurs optimisées des paramètres, on atteint une fonction objectif $F = 1,35$.

Pour le groupe nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$ et avec les charges ponctuelles Mulliken, la valeur initiale des paramètres de Lennard-Jones est différente ($\varepsilon_C/\kappa_B = 100.0 \text{ K}$, $\varepsilon_N/\kappa_B = 140.0 \text{ K}$, $\sigma_C = 3.30 \text{ Å}$, $\sigma_N = 3.35 \text{ Å}$) et choisie en fonction de l'expérience acquise lors des simulations avec les charges ponctuelles MEP, simulations réalisées avant celles avec les charges ponctuelles Mulliken.

e. Type d'analyse des résultats

Dans les simulations d'équilibre entre phase, la pression moyenne a été prise égale à celle de la pression de la phase vapeur. En effet, la pression de la phase liquide fluctue significativement du fait de la densité plus importante. D'autre part, un ajustement précis de l'occurrence des transferts entre boîtes doit être fait afin de limiter les fluctuations de la pression de la phase liquide et d'avoir concordance entre la valeur de pression moyenne de la phase liquide et de la phase vapeur.

L'enthalpie molaire de vaporisation a été simplement calculée comme différence entre les enthalpies molaires moyennes des phases liquide et vapeur. La densité liquide moyenne a été déterminée directement comme le rapport de la masse moyenne de la boîte liquide et de son volume moyen.

L'incertitude statistique calculée selon la méthode de variance par bloc est fournie dans les tables de résultats. En moyenne elle est égale à 5%, 2% et 0.5% pour la pression, l'enthalpie de vaporisation et la densité liquide respectivement, dans la gamme favorable des températures réduites pour la méthode d'ensemble de Gibbs Monte Carlo ($0.60 < T/T_c < 0.95$), c.-à-d., loin des températures réduites élevées (proche de la température critique) où il est difficile de distinguer les deux phases, et également loin des basses températures où la méthode d'ensemble de Gibbs Monte Carlo procède à un échantillonnage des configurations de mauvaise qualité en raison d'un trop faible taux de transfert entre la boîte liquide et la boîte vapeur.

2. Simulations moléculaires

a. Charges ponctuelles MEP

Comme indiqué précédemment, les simulations avec les charges ponctuelles MEP ont été réalisées sans tenir compte du pliage de l'angle $-X-C\equiv N$ qui est donc considéré comme linéaire et fixe. Ainsi, la molécule d'acétonitrile devient rigide et les autres nitriles n'ont comme degré de liberté de pliage que celui concernant les atomes de carbone $-C-C-C$.

i. Optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile avec les charges MEP

La Table III-11 montre l'évolution de la fonction objectif et des valeurs des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile au cours de leur optimisation avec les charges ponctuelles MEP.

	$C_{(C\equiv N)}$		$N_{(C\equiv N)}$		F
	$\epsilon/k_B (K)$	$\sigma (\text{Å})$	$\epsilon/k_B (K)$	$\sigma (\text{Å})$	
Initialisation	51.200	3.350	37.300	3.310	4,76
1 ^{ère} optimisation	51.200	3.350	65.470	3.307	2,33
2 ^{nde} optimisation	50.677	3.504	65.470	3.307	1,35

Table III-11. Evolution des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile. Charges ponctuelles MEP.

L'ordre de grandeur de ces valeurs est critiqué plus loin lors de l'évaluation de la transférabilité des paramètres. On notera la réduction significative de la fonction objectif au fur et à mesure des cycles d'optimisation, ce qui signifie que la procédure d'optimisation remplit son rôle.

Les résultats des simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo (433,15 K et 453,15 K) et des simulations de la phase liquide dans l'ensemble de Monte Carlo *NPT* (273,15 K et 298,00 K) ayant servies lors de l'optimisation des paramètres sont présentés dans la Table III-12.

$T(K)$	Conditions	Type de données	Valeurs expérimentales	Point initial	1 ^{ère} optimisation	2 ^{nde} optimisation
273,15	NPT (3,7 kPa)	ρ_l	803,00^a	800,62 _{0,296}	811,40 _{1,046}	799,25 _{0,467}
		ΔH_{vap}	34176,25^b	32219,97 _{5,724}	34541,97 _{1,070}	34838,97 _{1,939}
433,15	GEMC	ρ_l	613,3691^c	573,54 _{6,493}	619,02 _{0,921}	619,15 _{0,942}
		ΔH_{vap}	25120,8^b	19807,6 _{21,151}	23647,55 _{5,865}	24360,64 _{3,026}
		$\ln(P_{\text{sat}})$	13,5007^c	14,2866 _{5,821}	13,8663 _{2,708}	13,7751 _{2,032}
298,40	NPT (24,7 MPa)	ρ_l	795,97^d	791,02 _{0,622}	808,03 _{1,515}	795,03 _{0,118}
		ΔH_{vap}	33039,35^b	31586,94 _{4,396}	34126,94 _{3,292}	34303,94 _{3,828}
453,15	GEMC	ρ_l	583,1970^c	527,42 _{9,564}	581,55 _{0,282}	586,77 _{0,613}
		ΔH_{vap}	23465,86^b	16456,1 _{29,872}	21363,76 _{8,958}	22547,03 _{3,916}
		$\ln(P_{\text{sat}})$	13,8934^c	14,6636 _{5,544}	14,2888 _{2,846}	14,2149 _{2,314}
Valeur de la fonction objectif				4,76	2,33	1,35

^a Francesconi *et al.* [1975]

^b Corrélation DIPPR : $\Delta H_{\text{vap}} = 43\,511\,000(1-T_R)^{0,34765}$ validité entre [229,32K – 545,5K].

^c Warowny [1994]

^d Kratzke et Müller [1985]

Table III-12. Evolution des principales grandeurs physico-chimiques de l'acétonitrile avec les charges MEP en fonction des cycles d'optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile.

L'erreur relative moyenne finale calculée sur les grandeurs de la Table III-12 est inférieure à 2%, une excellente valeur confirmée par les très faibles écarts relatifs des grandeurs prises individuellement. Les écarts les plus importants sont constatés pour la pression de la phase vapeur.

ii. Calcul des propriétés d'équilibre liquide – vapeur et monophasiques

Le cycle d'optimisation achevé, le champ de force ainsi complété est utilisé pour prédire d'autres propriétés de l'acétonitrile. Les Table III-13 et Table III-14 présentent des simulations complémentaires d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo et de la phase liquide condensée dans l'ensemble de Monte Carlo isobare – isotherme (NPT).

T (K)	$\rho^{vap} (kg.m^{-3})$			$\rho^{liq} (kg.m^{-3})$			Pression(kPa)		
	exp. ^a	exp. ^b	Simulée	exp. ^a	exp. ^b	Simulée	P_{liq}	P_{sat} exp. ^a	P_{sat}
348,15	---	1,25	---	---	727,5	---	---	---	---
350,00	---	---	2,118 ₃₄₇	---	---	728,72 _{2,60}	1025,3 _{988,0}	---	123,33 _{15,39}
423,15	9,78	9,88	---	627,98	635,0	---	---	592,23	---
433,15	11,92	---	14,609 ₉₇₇	613,37	---	619,15 _{4,41}	946,7 _{935,1}	729,42	960,41 _{46,30}
443,15	14,45	---	17,458 ₅₅₄₁	599,90	---	608,11 _{2,80}	1303,3 _{1065,8}	887,64	1215,00 _{40,20}
448,15	---	15,22	---	---	598,0	---	---	---	---
453,15	17,59	---	21,956 _{1,494}	583,19	---	586,77 _{3,52}	495,2 _{901,2}	1081,09	1491,00 _{97,83}
463,15	20,31	---	23,101 ₈₃₇	567,15	---	564,49 _{3,07}	125,4 _{672,5}	1305,73	1626,00 _{54,64}
473,15	---	22,5	---	---	556,2	---	---	---	---
500,00	---	---	50,804 _{1,601}	---	---	506,79 _{2,30}	4127,6 _{916,1}	---	3046,00 _{86,11}
520,00	---	---	74,315 _{2,408}	---	---	440,48 _{7,10}	3757,6 _{538,2}	---	4140,00 _{107,70}
523,15	---	68,0	---	---	436,0	---	---	---	---

^a Francesconi *et al.* [1975]

^b Warowny [1994]

Table III-13. Données d'équilibre liquide – vapeur expérimentales et simulées dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo. Acétonitrile avec charges ponctuelles MEP.

T (K)	P (MPa)	$\rho_{liq}^{sim} (kg.m^{-3})$	$\rho_{liq}^{exp} (kg.m^{-3})$ ^a	Erreur (%)
287,987	45,836	818,97 _{2,03}	819,57	0,07
298,405	24,714	795,03 _{1,34}	795,97	0,12
325,809	4,1317	749,30 _{2,79}	750,41	0,15
327,577	60,236	787,82 _{2,13}	794,06	0,79
398,150	36,087	715,25 _{3,08}	710,59	0,66
410,140	24,826	679,26 _{2,81}	685,00	0,84
435,196	7,5078	609,65 _{3,23}	625,75	2,57
464,279	10,414	595,25 _{2,93}	593,80	0,24

^a Kratzke et Müller [1985]

Table III-14. Densités du liquide simulées et expérimentales (Kratzke et Müller [1985]). Acétonitrile avec charges ponctuelles MEP.

La Figure III-4, la Figure III-5 et la Figure III-6 présentent ces valeurs respectivement sous formes de courbes de coexistence liquide – vapeur, de diagramme de Clapeyron pression – densité et de courbe de pression de vapeur saturante. Les erreurs statistiques associées aux valeurs calculées ne sont pas distinguables des points reportés.

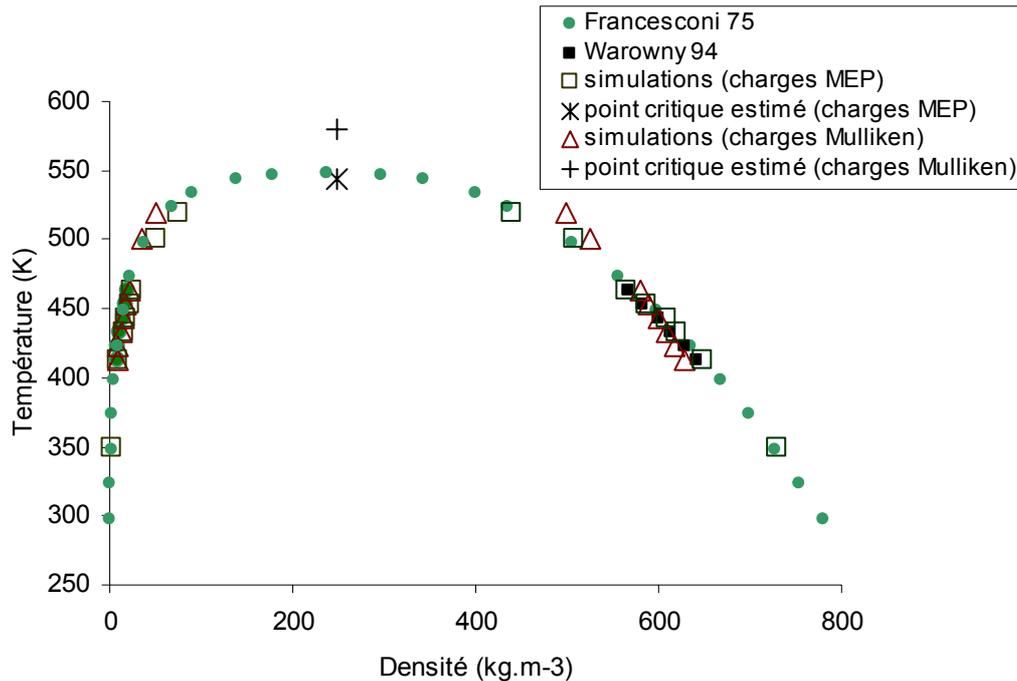


Figure III-4. Courbe de coexistence liquide – vapeur de l’acétonitrile. Valeurs calculées avec deux jeux de charges ponctuelles (MEP & Mulliken) et données expérimentales de Francesconi *et al.* [1975] et de Warowny [1994].

La Table III-13 et la Figure III-4 montrent l’écart entre les densités de la phase vapeur simulées et expérimentales lorsque la température augmente. En revanche, les densités liquides sont en parfait accord avec les densités expérimentales sur le diagramme densité - température.

Pourtant, sur la Figure III-5, ces mêmes points se détachent de la courbe de coexistence pression – densité expérimentale. Cela traduit le fait que les pressions d’équilibre calculées (qui sont prises égales à la pression dans la phase vapeur) sont supérieures aux pressions expérimentales. L’écart est d’ailleurs systématique et suggère que son origine proviendrait d’une surestimation systématique de la pression de vapeur saturante plutôt que d’une surévaluation de l’ampleur des interactions dans la phase liquide. Reproduire les pressions simulées de la phase liquide sur le graphe ne suggère rien du fait des fluctuations très importantes de la pression dans la phase liquide.

L’écart constaté sur la pression vapeur reste cependant raisonnable comme le montre la Figure III-6 : le modèle que nous proposons se compare favorablement avec les résultats simulés par Hloucha *et al.* [2000] avec son meilleur modèle ACN1. Rappelons que ce modèle ACN1 est issu de la régression des paramètres de Lennard-Jones à partir d’énergies d’interaction calculées *ab-initio*. Leur démarche très rigoureuse dans son approche théorique donne pourtant de moins bons résultats que notre modèle.

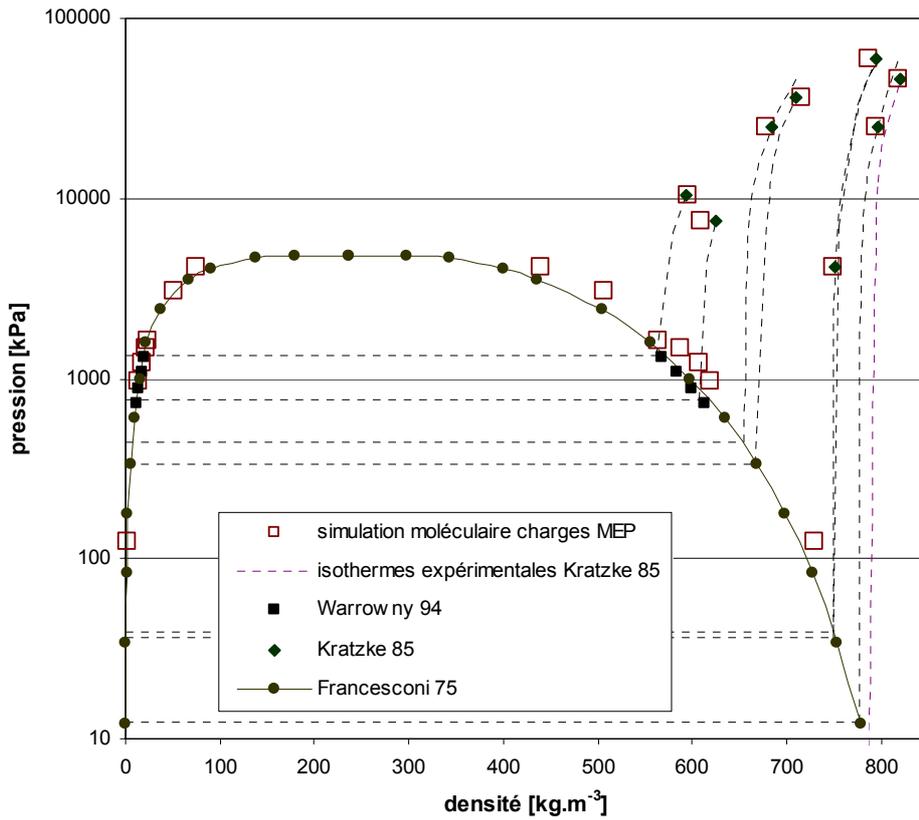


Figure III-5. Diagramme de Clapeyron de l'acétonitrile. Valeurs calculées avec charges ponctuelles MEP, valeurs expérimentales [Francesconi, 1984 ; Kratzke et Müller, 1985 ; Warovny, 1994].

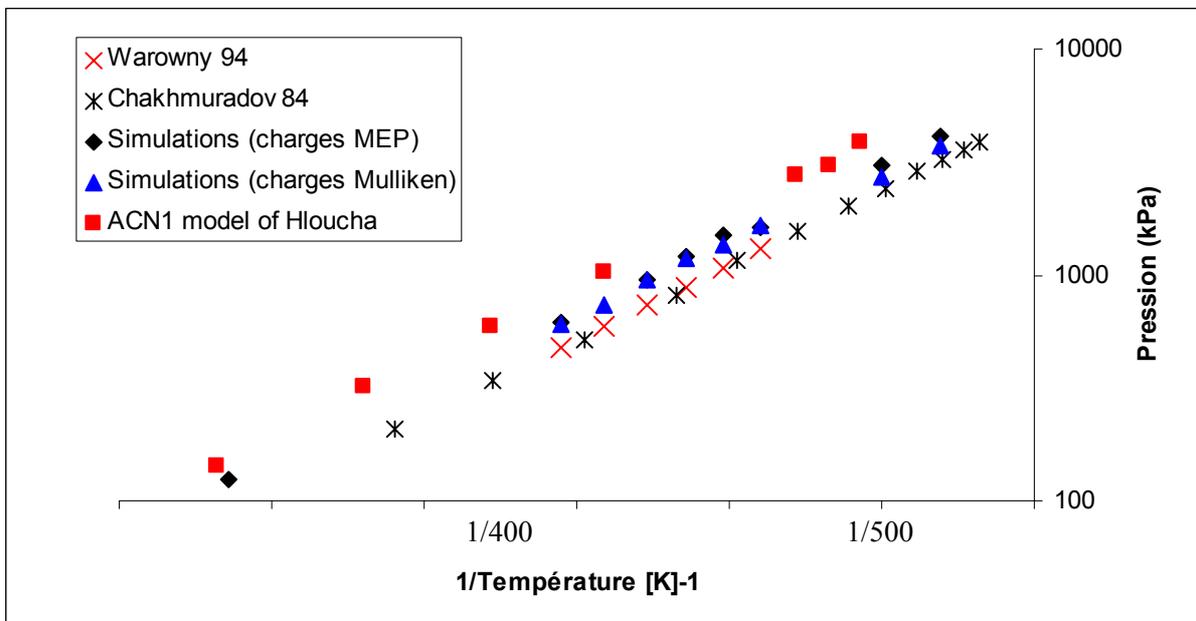


Figure III-6. Courbe de pression de vapeur saturante de l'acétonitrile. Valeurs calculées avec deux jeux de charges ponctuelles (MEP & Mulliken), valeurs expérimentales [Chakhmuradov et Guseinov, 1984 ; Warovny, 1994] et valeurs calculées par Hloucha *et al.* [2000] avec le modèle ACN1.

Les enthalpies de vaporisation sont reportées sur la Figure III-7. On remarque l'excellent accord entre les valeurs calculées avec les charges MEP et la corrélation DIPPR basée sur des données expérimentales.

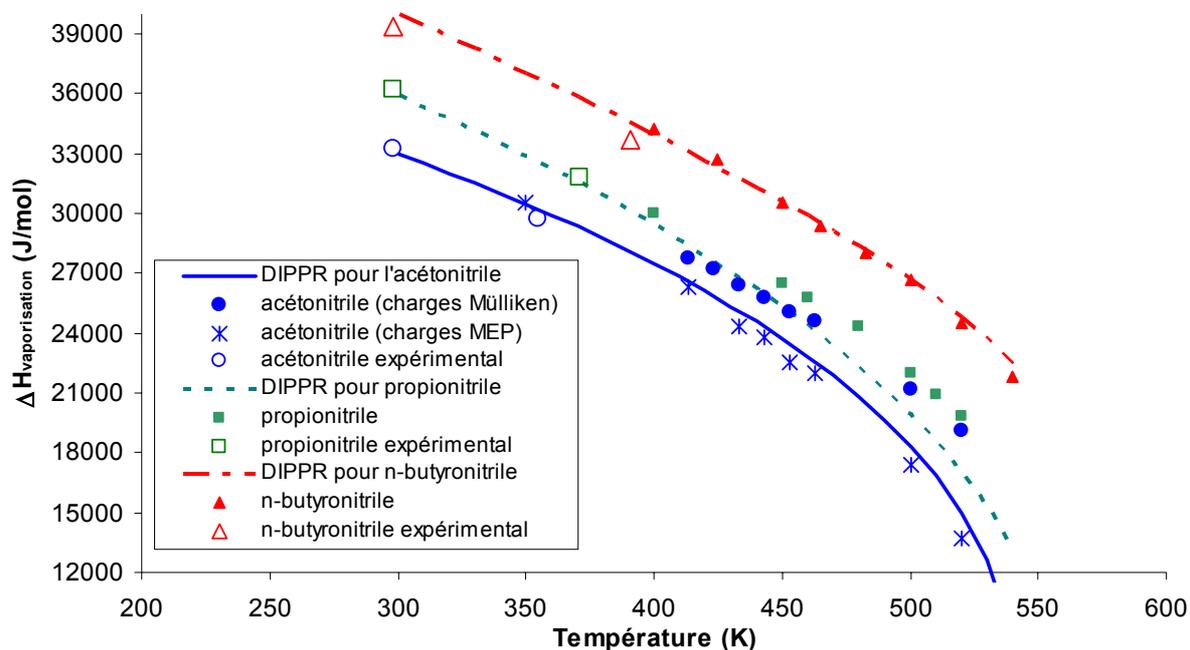


Figure III-7. Enthalpie de vaporisation des nitriles. Valeurs calculées avec deux jeux de charges ponctuelles (MEP & Mulliken), valeurs expérimentales [NIST, 2004] et corrélation.

iii. Estimation du point critique avec les charges MEP

L'estimation du point critique selon la méthode présentée dans le chapitre II est reportée sur la Figure III-4 et dans la Table III-15. La pertinence d'utilisation de la méthode d'Ising est vérifiée en estimant les coordonnées critiques à partir des valeurs expérimentales de Francesconi *et al.* [1975] et de Warowni [1994]. On note une surestimation systématique de la densité critique avec la méthode d'Ising. Cette constatation nous permet d'affirmer que l'estimation à l'aide de nos résultats simulés est en excellent accord avec le point critique expérimental déterminé par Francesconi *et al.* [1975].

	<i>exp.</i> ^a	<i>Estimation avec les valeurs exp</i> ^a	<i>Estimation avec les valeurs exp</i> ^b	<i>Estimation calculs avec MEP</i>
T_c (K)	547,85	547,50	548,42	543,28
ρ_c (kg.m ⁻³)	237,1	242,78	241,61	247,56

^a Francesconi *et al* [1975]

^b Warowni [1994]

Table III-15. Estimation des coordonnées critiques de l'acétonitrile avec charges MEP.

iv. Transférabilité du potentiel basé sur les charges MEP.

La transférabilité des paramètres de Lennard-Jones basés sur les charge MEP est évaluée en les employant tels quels pour calculer des propriétés du propionitrile :

T (K)	P (MPa)	ρ_{liq}^{sim} ($kg.m^{-3}$)	$\rho_{liq}^{exp (a)}$ ($kg.m^{-3}$)
289,96	0,1		784,0
290	1,0	756,74 _{2,14}	
289,96	5,0		786,9
289,96	50,0		815,4
300	50,0	802,07 _{2,35}	
314,02	50,0		796,2
314,02	30,0		783,0
314,02	40,0		789,6
320	35,0	757,48 _{1,41}	
342,62	30,0		758,4
342,62	40,0		766,0
342,62	10,0		740,9
342,62	20,0		750,2
350	15,0	688,38 _{1,87}	
368,19	10,0		715,2
368,19	20,0		725,9
390,7	20,0		704,0
390,7	30,0		715,1
400	25,0	640,21 _{1,90}	
417,33	20,0		676,3
417,33	30,0		689,9

^a Chakhmuradov et Guseinov [1984]

Table III-16. Comparaison des densités liquides obtenues par simulation pour le propionitrile, corrélées et expérimentales. Paramètres de Lennard-Jones optimisés avec les charges ponctuelles MEP.

- Equilibre liquide – vapeur par simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.

En dépit des efforts importants consentis, aucune simulation n'a donné de résultat. Plus précisément, nous n'avons pas trouvé de conditions initiales des boîtes conduisant à la séparation des deux phases.

- Densités du liquide condensé.

Les densités liquides simulées dans l'ensemble isobare – isotherme NPT du propionitrile sont comparées avec les données expérimentales de Chakhmuradov et Guseinov [1984] à d'autres températures et pressions (Table III-16).

Un examen attentif de ces résultats sur le diagramme de Clapeyron pression – densité de la Figure III-8 indique un décalage important par rapport aux isothermes expérimentales notamment pour les

températures 320 K, 350 K et 400 K. D'autre part, une comparaison avec les données expérimentales de la phase liquide de l'acétonitrile montre une autre incohérence. En effet, le rallongement de la chaîne alkyle (passage de l'acétonitrile au propionitrile) devrait se traduire par une augmentation de la densité liquide dans les mêmes conditions de température et de pression alors que c'est le contraire qui est constaté : la table III-14, donne une densité liquide expérimentale de l'acétonitrile égale à 685 kg.m^{-3} pour les conditions thermodynamiques de 410,14 K et 24,826 MPa alors que les simulations du propionitrile dans des conditions presque similaires, le dernier point de la Table III-16, pour une température de 400 K et une pression de 25 MPa donne une densité liquide inférieure égale à $640,21 \text{ kg.m}^{-3}$.

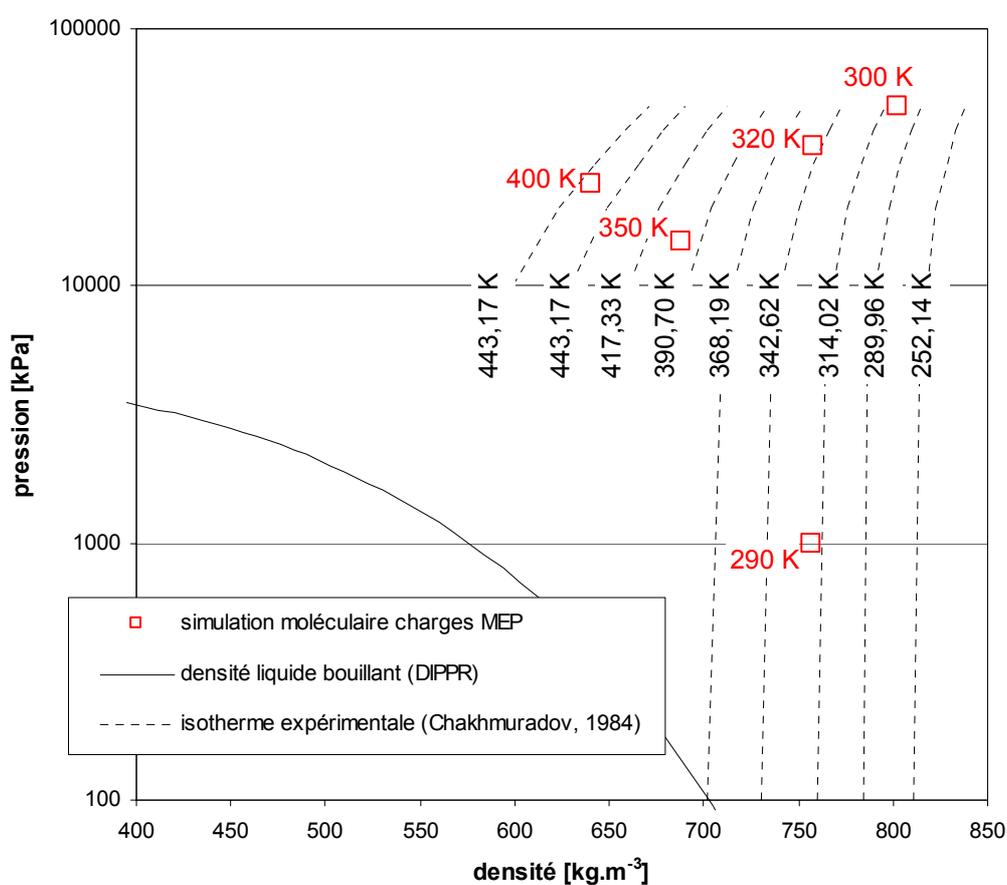


Figure III-8. Courbe de coexistence du propionitrile. Corrélation DIPPR, valeurs prédites avec les charges ponctuelles MEP et valeurs expérimentales [Chakhmuradov et Guseinov, 1984].

Ces constatations, et en particulier l'impossibilité de simuler des équilibres liquide - vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo démontrent la non-transférabilité des paramètres de Lennard-Jones basés sur les charges ponctuelles MEP et nous incitent à tester un nouveau jeu de charges ponctuelles.

v. *Discussion sur les paramètres de Lennard-Jones optimisés avec les charges MEP*

La Figure III-9 et la Figure III-10 comparent les valeurs des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile optimisés avec les charges ponctuelles MEP avec les valeurs de ces paramètres pour d'autres groupes chimiques du champ de force AUA4 issu des alcanes.

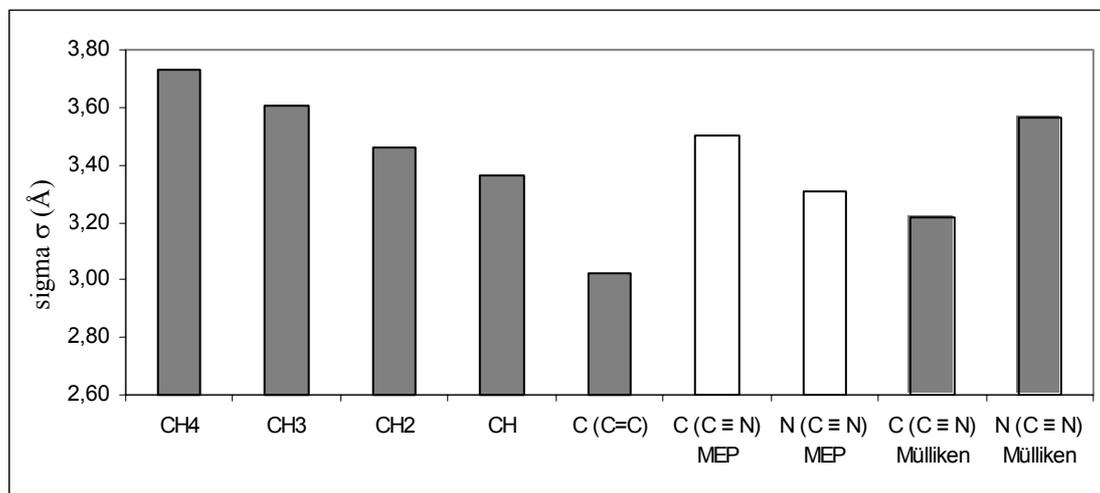


Figure III-9. Paramètres de Lennard-Jones sigma σ pour le carbone et l'azote du groupe nitrile optimisés avec les charges MEP ou Mulliken et pour différents groupes chimiques du champ de force AUA4.

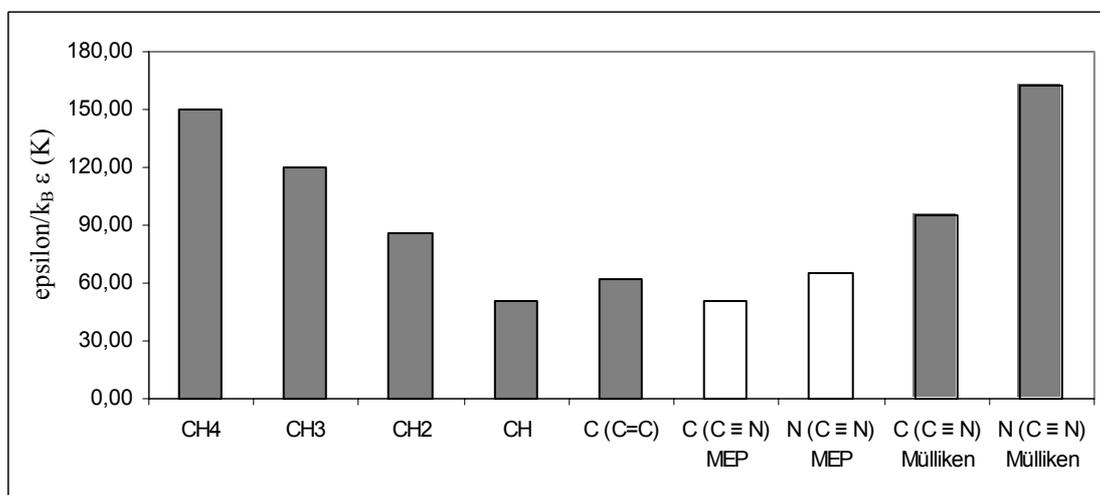


Figure III-10. Paramètres de Lennard-Jones epsilon ϵ pour le carbone et l'azote du groupe nitrile optimisés avec les charges MEP ou Mulliken et pour différents groupes chimiques du champ de force AUA4.

Discussion

Le paramètre sigma σ est généralement associé dans le potentiel de Lennard-Jones au rayon d'interaction du centre de force.

- Il est anormalement élevé pour l'atome de carbone isolé du groupe nitrile, se situant entre les valeurs pour les groupes de trois atomes CH_2 et de quatre atomes CH_3 . Même si ces paramètres sont régressés, une logique physique voudrait que la valeur de C dans $-\text{C}\equiv\text{N}$ soit plutôt voisine de petits groupes chimiques (C dans $\text{C}=\text{C}$ ou CH). La valeur finale optimisée est d'ailleurs largement supérieure aux valeurs rapportées dans la littérature pour l'atome de carbone (Table III-11 où les valeurs d'initialisation sont prises dans la littérature).
- Il est comparable pour l'azote terminal du groupe nitrile aux valeurs rapportées dans la littérature pour l'atome d'azote comme le montre la Table III-11. Néanmoins, les valeurs de la littérature correspondent à une autre régression que celle entreprise ici.

Le paramètre epsilon ϵ est généralement associé dans le potentiel de Lennard-Jones au puits de potentiel.

- La contribution énergétique de Van der Waals lui est directement proportionnelle. Par conséquent, il semblerait logique que, pour une molécule polaire, comme l'acétonitrile, la valeur de ce paramètre soit plus importante que dans des molécules peu polaires comme les alcanes. Ce n'est pas le cas avec le jeu de paramètre basé sur des charges MEP. En effet, les valeurs du groupe nitrile obtenues sont faibles et comparables aux valeurs de petits groupes chimiques (C dans $\text{C}=\text{C}$ ou CH) du champ de force AUA4 et à celles rapportées dans la littérature (Table III-11).

vi. Conclusion sur les simulations avec les charges MEP

Les charges MEP permettent de reproduire avec une précision comparable aux mesures expérimentales les propriétés de l'acétonitrile en phase liquide condensé ou en équilibre liquide – vapeur.

Cependant, la transférabilité des paramètres de Lennard-Jones trouvés est mise en défaut, d'une part par l'impossibilité de simuler l'équilibre liquide – vapeur du propionitrile, d'autre part par des valeurs des paramètres, certes régressés, qui, comparés aux valeurs d'autres groupes chimiques, ne présentent pas la logique physique escomptée.

Après constat de la faible transférabilité des paramètres de Lennard-Jones obtenus avec les charges ponctuelles MEP, de nombreuses tentatives ont été réalisées pour améliorer ces paramètres en conservant les charges ponctuelles MEP. Elles ont échouées. Nous sommes arrivés à la conclusion que la solution ne résidait pas dans l'évaluation de l'interaction de Van der Waals au travers des paramètres de Lennard-Jones, mais plutôt dans l'évaluation de l'interaction électrostatique :

Pour l'acétonitrile, les charges ponctuelles MEP conduisent à une évaluation de la contribution électrostatique de l'énergie d'interaction intermoléculaire trop importante (de

part sa forme fonctionnelle coulombienne, cette contribution est proportionnelle aux valeurs des charges ponctuelles). En contrepartie et comme le montre les valeurs faibles du paramètres de Lennard-Jones epsilon ϵ , la contribution de Van der Waals se trouve systématiquement sous évaluée pour l'acétonitrile afin de reproduire les données expérimentales.

Il n'est alors pas étonnant que ces paramètres sous-évalués ne s'appliquent pas au propionitrile qui a une distribution de charges ponctuelles MEP très différente de celle de l'acétonitrile (Table III-1 et Table III-3). *A posteriori*, nous pouvons remettre en question l'évaluation des charges MEP pour le propionitrile et se demander si des valeurs plus cohérentes avec celles de l'acétonitrile n'auraient pas permis de valider la transférabilité.

Par conséquent, nous avons décidé de remplacer les charges ponctuelles MEP par des charges ponctuelles Mulliken qui sont plus faibles en valeur absolue et nous avons réitéré la procédure d'optimisation.

b. Charges ponctuelles Mulliken

La Table III-17 montre l'évolution de la fonction objectif et des valeurs des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile au cours de leur optimisation avec les charges ponctuelles de Mulliken.

	$C_{(C \equiv N)}$		$N_{(C \equiv N)}$		F
	$\epsilon/k_B (K)$	$\sigma (\text{Å})$	$\epsilon/k_B (K)$	$\sigma (\text{Å})$	
Initialisation	100,00	3,300	140,00	3,350	2,91
1 ^{ère} optimisation	98,28	3,383	152,72	3,542	2,04
2 ^{nde} optimisation	95,52	3,218	162,41	3,564	1,63

Table III-17. Evolution des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile. Charges ponctuelles Mulliken.

La Figure III-9 et la Figure III-10 comparent les valeurs des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile optimisés avec les charges ponctuelles Mulliken et ceux optimisés avec les charges MEP, avec les valeurs de ces paramètres pour d'autres groupes chimiques du champ de force AUA4 issu des alcanes.

Ayant réalisé cette optimisation après avoir constaté l'échec de la transférabilité des paramètres obtenus avec les charges MEP, la transférabilité des paramètres de la Table III-17 a été évaluée à la fin de chaque

cycle d'optimisation en vérifiant la possibilité de démarrer une simulation d'équilibre liquide – vapeur pour le propionitrile et le n-butyronitrile.

Discussion

Le paramètre sigma σ :

- Contrairement aux valeurs optimisées avec les charges ponctuelles MEP, le paramètre sigma σ du carbone C ($-C\equiv N$) est du même ordre de grandeur que les valeurs pour de petits groupes chimiques (C dans $C=C$ ou CH).
- le paramètre sigma σ de l'azote N ($-C\equiv N$) est plus grand que le paramètre sigma σ du carbone C ($-C\equiv N$). C'est un résultat logique dans la mesure où le nuage électronique de l'azote est plus gros que le nuage électronique du carbone en terme de rayon de Van der Waals.

Le paramètre epsilon ϵ :

- Les deux valeurs du groupe nitrile sont cette fois-ci plus élevées que les valeurs optimisées avec les charges ponctuelles MEP. En parallèle avec des charges ponctuelles plus faibles pour Mulliken que pour MEP, les valeurs du paramètre epsilon ϵ optimisées avec les charges ponctuelles Mulliken compensent probablement la réduction de l'interaction électrostatique.

i. *Optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile avec les charges Mulliken*

Les résultats des simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo (433,15 K, 443,15 K et 453,15 K) sont présentées dans la Table III-18 ainsi que les valeurs expérimentales. Ils montrent que la valeur de la fonction objectif diminue au fur et à mesure des cycles d'optimisation.

L'erreur relative moyenne finale et calculée sur les grandeurs de la Table III-12 est inférieure à 3%. C'est un excellent résultat mais pour les grandeurs prises individuellement, on constate que les résultats sont moins bons que ceux obtenus avec les charges MEP. De nouveau, les écarts les plus importants sont constatés pour la pression de la phase vapeur.

$T(K)$	Conditions	Type de données	Valeurs expérimentales	Point initial	1 ^{ère} optimisation	2 ^{nde} optimisation
433,15	GEMC	ρ_l	613,37^a	601,22 _{1,981}	618,45 _{0,828}	608,47 _{0,799}
		ΔH_{vap}	25120,8^b	24634,9 _{1,934}	27779,2 _{10,582}	26371,1 _{4,977}
		$Ln(P_{sat})$	13,5007^a	13,9780 _{3,535}	13,5269 _{0,194}	13,7570 _{1,898}
443,15	GEMC	ρ_l	599,90^a	592,11 _{1,299}	607,24 _{1,224}	600,50 _{0,100}
		ΔH_{vap}	24319,7^b	24205,9 _{0,468}	27226,2 _{11,951}	25816,7 _{6,156}
		$Ln(P_{sat})$	13,6963^a	14,1955 _{3,645}	13,7745 _{0,571}	13,9803 _{2,074}
453,15	GEMC	ρ_l	583,197^a	579,09 _{0,704}	598,82 _{2,679}	588,19 _{0,856}
		ΔH_{vap}	23465,86^b	23436,2 _{0,126}	26663,8 _{13,628}	25015,5 _{6,604}
		$Ln(P_{sat})$	13,8934^a	14,3659 _{3,401}	13,9976 _{0,750}	14,1280 _{1,689}
Valeur de la fonction objectif				2,91	2,04	1,63

^a Warowny [1994]

^b Corrélation DIPPR : $\Delta H_{vap} = 43\,511\,000(1 - T_k)^{0,34765}$ validité entre [229,32K – 545,5K].

Table III-18. Evolution des principales grandeurs physico-chimiques en fonction des cycles d'optimisation des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile. Acétonitrile avec charges ponctuelles Mulliken.

ii. Calcul des propriétés d'équilibre liquide – vapeur et monophasiques

Le cycle d'optimisation achevé, le champ de force ainsi complété est utilisé pour prédire d'autres propriétés de l'acétonitrile. La Table III-19 et la Table III-20 présentent des simulations complémentaires de la phase liquide condensée dans l'ensemble de Monte Carlo *NPT* et d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.

$T(K)$	$\rho^{vap} (kg.m^{-3})$			$\rho^{liq} (kg.m^{-3})$			Pression(kPa)		
	exp. ^a	exp. ^b	Simulée	exp. ^a	exp. ^b	Simulée	P_{liq}	P_{sat} exp. ^a	P_{sat}
413,15	7,88	---	7,945 ₂₈₈	641,49	---	629,36 _{1,56}	1448,1 _{486,7}	478,11	606,27 _{19,62}
423,15	9,78	9,88	9,423 ₃₅₇	627,98	635,0	617,91 _{1,73}	338,2 _{569,8}	592,23	729,98 _{25,64}
433,15	11,92	---	12,181 ₇₀₄	613,37	---	608,47 _{2,03}	1320,5 _{741,7}	729,42	943,19 _{45,48}
443,15	14,45	---	15,462 ₅₇₁	599,90	---	600,50 _{1,75}	303,2 _{534,6}	887,64	1179,20 _{38,67}
448,15	---	15,22	---	---	598,0	---	---	---	---
453,15	17,59	---	17,692 ₄₉₇	583,19	---	588,19 _{1,15}	2197,2 _{512,0}	1081,09	1366,90 _{34,13}
463,15	20,31	---	21,240 ₅₄₀	567,15	---	580,52 _{1,04}	1450,8 _{653,5}	1305,73	1668,8 _{40,31}
473,15	---	22,5	---	---	556,2	---	---	---	---
500,00	---	---	35,132 ₉₀₀	---	---	526,09 _{1,94}	2736,8 _{493,1}	---	2712,30 _{58,81}
520,00	---	---	49,700 _{1,301}	---	---	497,86 _{3,35}	3572,3 _{403,7}	---	3726,10 _{67,47}
523,15	---	68,0	---	---	436,0	---	---	---	---

^a Francesconi *et al.* [1975]

^b Warowny [1994]

Table III-19. Données d'équilibre liquide – vapeur expérimentales et simulées dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo. Acétonitrile avec charges ponctuelles Mulliken.

T (K)	P (MPa)	P^{sim} (MPa)	ρ_{liq}^{sim} (kg.m ⁻³)	ρ_{liq}^{exp} (kg.m ⁻³)	Erreur (%)
298,405	24,714	24,938 ₄₉₅	741,47 _{1,48}	795,97	6,9
325,809	4,1317	3,861 ₇₈₀	709,10 ₉₃	750,41	5,5
435,196	7,5078	7,448 ₆₈₈	614,64 _{1,99}	625,75	1,8

Table III-20. Densités du liquide simulée et expérimentales [Kratzke , 1985]. Acétonitrile avec les charges ponctuelles Mulliken

La Figure III-4 décrivant la courbe de coexistence liquide – vapeur montre que globalement, les simulations avec les charges MEP sont en meilleur accord avec les densités liquides que les simulations avec les charges Mulliken. L'inverse est constaté pour les densités de la phase vapeur. En particulier, les densités liquides calculées avec les charges Mulliken sont trop élevées à haute température et trop faibles à basse température. Ces constatations sont encore plus évidentes sur la Figure III-11 qui présente les résultats des simulations d'équilibre liquide – vapeur sur le diagramme pression – densité. Suivant les conventions usuelles, les pressions de la phase liquide sont prises égales à celle de la phase vapeur.

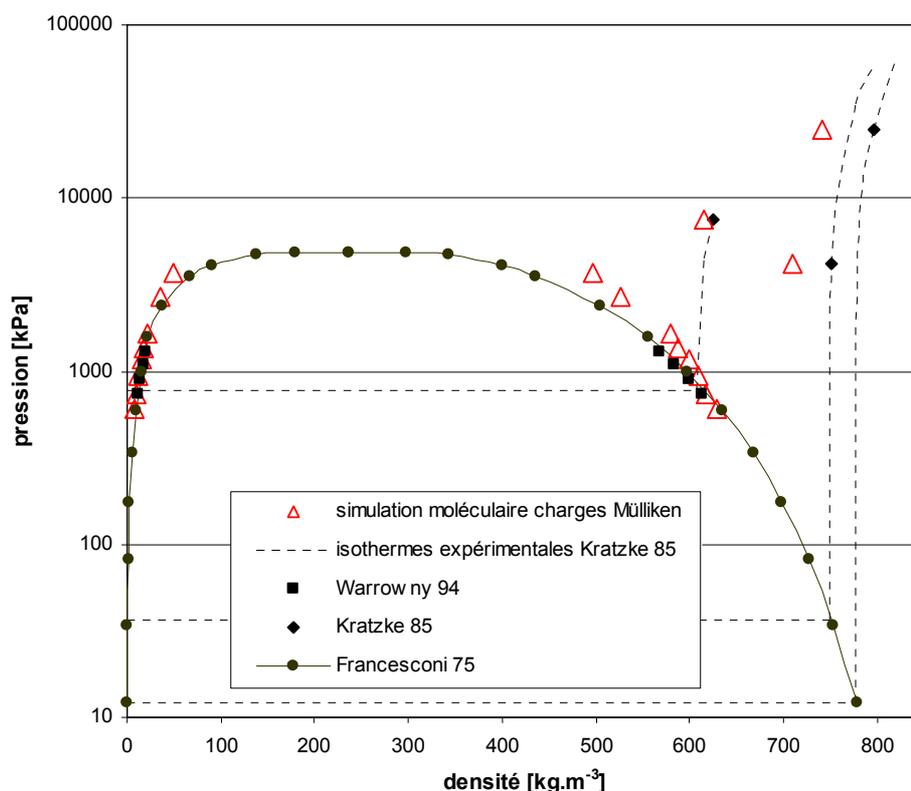


Figure III-11. Diagramme de Clapeyron de l'acétonitrile. Valeurs calculées avec charges ponctuelles Mulliken, valeurs expérimentales [Francesconi, 1975 ; Kratzke et Müller, 1985 ; Warowny, 1994].

Les enthalpies de vaporisation calculées avec les charges ponctuelles Mulliken sont reportées sur la Figure III-7. Elles s'écartent significativement de la corrélation, confirmant la tendance observée sur la courbe de coexistence liquide – vapeur de la Figure III-4 et confirmant le fait que le champ de force avec les charges de Mulliken décrit trop approximativement le comportement thermodynamique de l'acétonitrile.

iii. Estimation du point critique avec les charges Mulliken

L'estimation du point critique selon la méthode présentée dans le chapitre II est reportée sur la Figure III-4 et dans la Table III-21. L'estimation de la température critique est médiocre (surévaluée de 33K) comparée au point critique expérimental déterminé par Francesconi *et al.* [1975] mais aussi à l'estimation réalisée avec les charges MEP . On pouvait s'y attendre à cause des densités liquides simulées. L'écart sur la densité critique est faible au regard des remarques faites sur la méthode d'Ising qui semble surestimer cette grandeur.

	<i>exp.^a</i>	<i>Estimation calculs avec Mulliken</i>
T_C (K)	547,85	580,06
ρ_C (kg.m ⁻³)	237,1	248,40

^a Francesconi *et al* [1975]

Table III-21. Estimation des coordonnées critiques de l'acétonitrile avec charges Mulliken

iv. Discussion sur les paramètres de Lennard-Jones optimisés avec les charges de Mulliken.

Discussion

On constate que le modèle avec les charges ponctuelles Mulliken représente moins bien les propriétés de l'acétonitrile, notamment en phase liquide (estimation des coordonnées critiques médiocre, écart sur les densités liquides, enthalpies de vaporisation décalées) que le modèle avec les charges ponctuelles MEP. Or, la faiblesse relative de ses paramètres de Lennard-Jones indiquait que le modèle avec les charges MEP semblait exagérer l'interaction électrostatique. Nous pouvons proposer comme critique et comme hypothèse que le modèle avec les charges ponctuelles Mulliken ne prend pas assez en compte les interactions électrostatiques en phase liquide. Six corrections peuvent être imaginées :

1. évaluer les interactions électrostatiques en n'imposant pas un seuil de coupure mais en employant des méthodes réputées moins approximatives telle que la sommation Ewald. La nouvelle version logicielle du code GIBBS propose cette option. La mise en œuvre de la sommation Ewald rallonge considérablement le temps de calcul comme nous l'avons indiqué auparavant.

2. introduire un terme décrivant l'énergie de polarisation, représentée par une fonction en $1/r^3$, moins forte que les interactions coulombiennes et donc ayant probablement peu d'effet sur les calculs en phase vapeur, mais suffisamment forte pour corriger les interactions en phase liquide.
3. reconsidérer la forme fonctionnelle de l'interaction de Van der Waals, par exemple en remplaçant le terme de répulsion en r^{-12} par une fonction exponentielle (Chapitre II). Cette modification revient cependant à reconsidérer l'ensemble du champ de force AUA4.
4. introduire comme pour les groupes CH_3 , CH_2 et CH du champ de force AUA4 une déviation anisotrope de la position du centre de force. Cette correction paraît peu justifiée, notamment en raison de la valeur de l'angle d'équilibre $-\text{C} \equiv \text{N}$ égale à 180° (Table III-2) qui fait de l'acétonitrile une molécule avec un squelette $-\text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$ linéaire.
5. relancer une optimisation des paramètres de Lennard-Jones, epsilon ϵ et sigma σ en intégrant des simulations de la phase liquide dans l'ensemble isobare – isotherme NPT à des températures plus basses comme c'était les cas avec les paramètres obtenus avec les charges MEP. En effet, les températures choisies (433,15 K, 443,15 K et 453,15 K) sont très proches, ce qui ne garantit pas une bonne extrapolation vers d'autres températures.
6. recommencer une régression avec le champ de force actuel mais avec une distribution de charges de type NBO présentée en annexe. Contrairement aux charges MEP, mais comme les charges de Mulliken, les distributions de charges NBO sont cohérentes sur l'ensemble des nitriles étudiés. En outre, ces charges sont d'une part peu sensibles au choix de la fonctionnelle ou de la base d'orbitale atomique, et d'autre part fondées sur une analyse moins simpliste que l'analyse de population de Mulliken ; reproduisant notamment mieux la surface de potentiel électrostatique. Cette proposition reste cependant une perspective de continuation du travail.

v. *Transférabilité du potentiel basé sur les charges Mulliken.*

De nouveau, la transférabilité des paramètres de Lennard-Jones du groupe nitrile basés sur les charges ponctuelles de Mulliken est évaluée en simulant dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT les propriétés d'équilibre liquide – vapeur du propionitrile et du n-butyronitrile. Ces paramètres sont pris égaux à la valeur trouvée pour les simulations de l'acétonitrile. Les autres paramètres sont déterminés comme auparavant (distribution de charges ponctuelles issue d'une analyse de population de Mulliken à partir de surface de potentiel électrostatique calculé en DFT, constantes harmoniques et conformation d'équilibre calculée par DFT, autres paramètres de Lennard-Jones pris dans le champ de force AUA4).

La Table III-22 et la Table III-24 présentent les résultats des prédictions des équilibres liquide – vapeur pour le propionitrile et le n-butyronitrile respectivement. Les valeurs sont comparées aux données expérimentales d'équilibre liquide - vapeur sur les Figure III-12 et Figure III-15, de pression de vapeur

saturante sur les Figure III-13 et Figure III-16. La Table III-23 présente les résultats des prédictions de la densité du propionitrile liquide condensé et les données sont reproduites sur la Figure III-14. Les enthalpies de vaporisation sont reportées sur la Figure III-7.

T (K)	ρ^{vap} ($kg.m^{-3}$)	ρ^{liq} ($kg.m^{-3}$)	P^{sat} (kPa)	P^{liq} (kPa)	ΔH_{vap} ($J.mol^{-1}$)
400	5,729 ₁₉₁	650,64 ₈₁	315,67 _{9,21}	-90,7 _{294,2}	29 913,0
425	9,347 ₃₂₁	623,15 _{1,42}	545,25 _{22,11}	481,0 _{483,0}	28 360,0
450	14,552 ₂₇₃	596,12 _{1,52}	871,35 _{16,55}	143,5 _{425,0}	26 634,3
460	18,636 ₄₈₈	588,09 _{1,33}	1110,30 _{23,29}	1613,9 _{328,8}	25 840,8
480	24,786 ₅₅₉	559,76 _{1,74}	1483,90 _{28,03}	1699,2 _{302,9}	24 055,4
500	38,294 _{1,372}	541,75 _{2,64}	2110,30 _{75,29}	2968,3 _{454,2}	21 983,8
510	44,273 _{1,531}	526,77 _{2,55}	2423,20 _{63,20}	3246,2 _{372,6}	20 814,3
520	50,539 _{1,536}	509,30 _{2,44}	2778,60 _{91,28}	3165,6 _{305,6}	19 802,1

Table III-22. Prédications d'équilibre liquide – vapeur du propionitrile avec les paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken. Moyenne prise entre 2 et 7 millions de configurations.

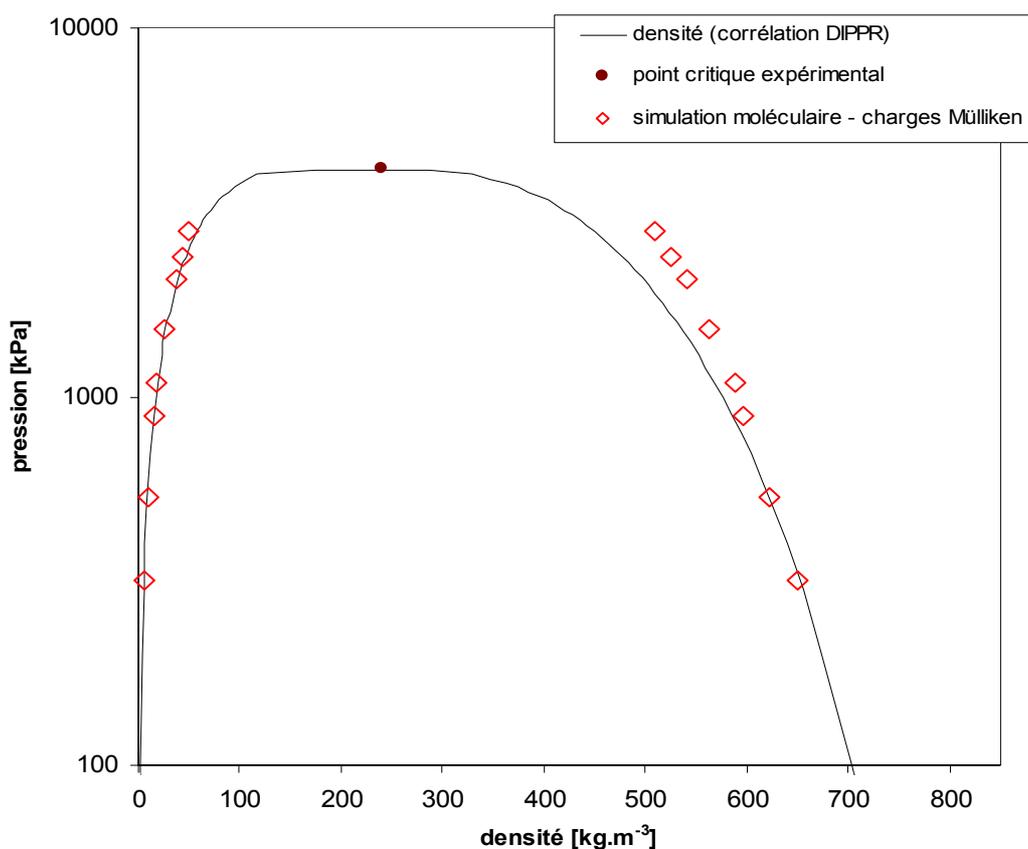


Figure III-12. Courbe de coexistence du propionitrile. Corrélacion DIPPR et valeurs prédites avec les charges ponctuelles de Mulliken.

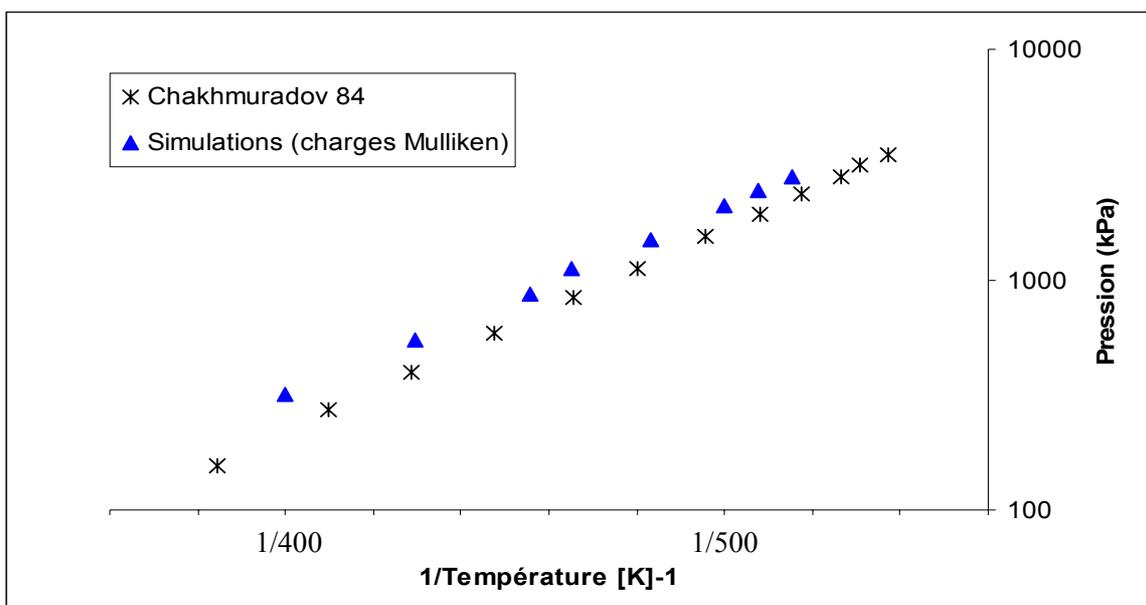


Figure III-13. Pression de vapeur saturante du propionitrile expérimentale et prédite à l'aide des paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken.

T (K)	P (MPa)	ρ_{liq}^{sim} ($kg.m^{-3}$)	$\rho_{liq}^{exp(a)}$ ($kg.m^{-3}$)
289,96	0,1		784,0
290	1,0	744,07 ⁹⁹	
289,96	5,0		786,9
314,02	30,0		783,0
314,02	40,0		789,6
320	35,0	741,49 ⁸⁴	
342,62	30,0		758,4
342,62	40,0		766,0
342,62	10,0		740,9
342,62	20,0		750,2
350	15,0	709,34 ^{1,13}	
368,19	10,0		715,2
368,19	20,0		725,9
390,7	20,0		704,0
390,7	30,0		715,1
400	25,0	671,94 ^{1,28}	
417,33	20,0		676,3
417,33	30,0		689,9

^a Chakhmuradov et Guseinov [1984]

Table III-23. Comparaison des densités liquide obtenues par simulation pour le propionitrile et corrélées. Paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken.

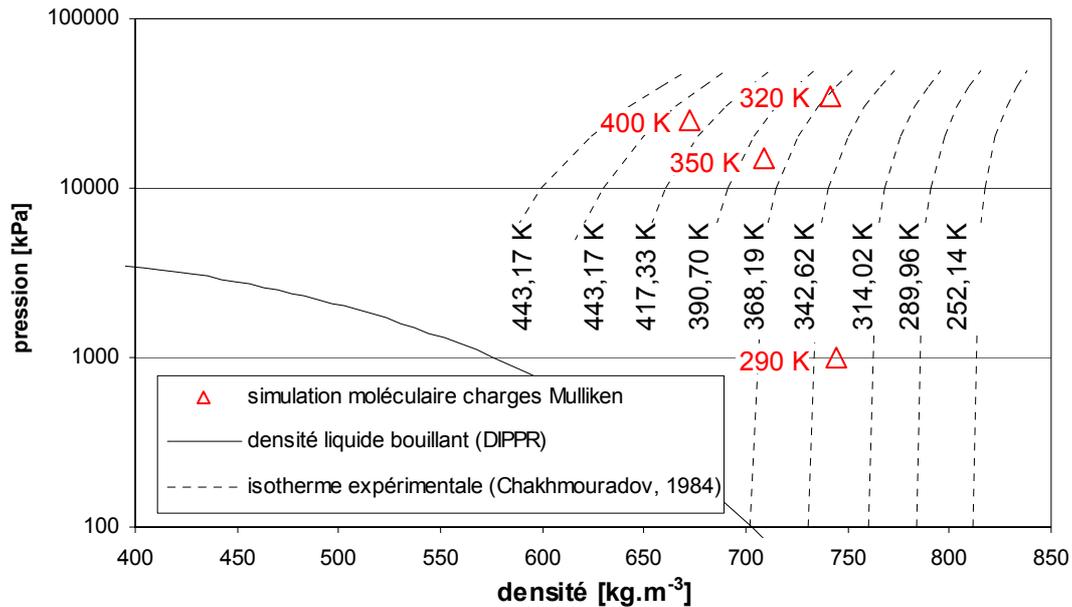


Figure III-14. Densité du liquide condensé du propionitrile avec des paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken.

T° (K)	ρ^{Vap} (kg,m^{-3})	ρ^{Liq} (kg,m^{-3})	$Psat$ (kPa)	P^{liq} (kPa)	ΔH_{vap} (J,mol^{-1})
400	3,361 ₁₅₁	671,21 _{1,70}	155,73 _{7,16}	-86,6 _{277,2}	34 063
425	5,743 ₁₃₀	649,32 _{1,13}	276,76 _{5,74}	451,0 _{411,9}	32 544
450	9,885 ₂₂₁	624,28 _{1,00}	488,97 _{8,29}	972,5 _{326,3}	30 669
465	12,977 ₃₉₇	604,09 _{1,86}	642,51 _{15,84}	116,1 _{357,3}	29 394
482	18,101 ₃₄₄	587,62 _{1,26}	905,29 _{14,59}	645,2 _{259,7}	28 118
500	24,082 ₄₇₁	568,05 _{1,40}	1193,70 _{21,76}	1270,9 _{247,3}	26 528
520	33,149 ₅₃₆	541,52 _{1,32}	1603,00 _{25,97}	1438,7 _{304,1}	24 427
540	48,340 _{1,408}	512,46 _{2,83}	2222,10 _{42,37}	2568,9 _{278,2}	21 661

Table III-24. Prédications d'équilibre liquide – vapeur du n-butyronitrile à l'aide des paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken. Moyenne prise entre 2 et 9 millions de configurations.

Une remarque concerne les fluctuations de la pression en phase liquide. Nous avons constaté que ces fluctuations sont toujours très importantes comparées à ceux de la phase vapeur. Cela est dû à la proximité des molécules entre elles qui est responsable de fortes contraintes : dans certains cas, ceci s'est traduit par des valeurs moyennes négatives (la Table III-24 pour $T = 400$ K) ; dans d'autres cas, l'état d'équilibre n'est pas atteint puisque les deux pressions liquide et vapeur sont différentes même en tenant compte des incertitudes, c'est le cas pour les trois molécules même en augmentant les longueur des simulations.

Un remède possible serait de jouer sur le taux de transfert, ici pris égal à 69,5 % pour les trois molécules.

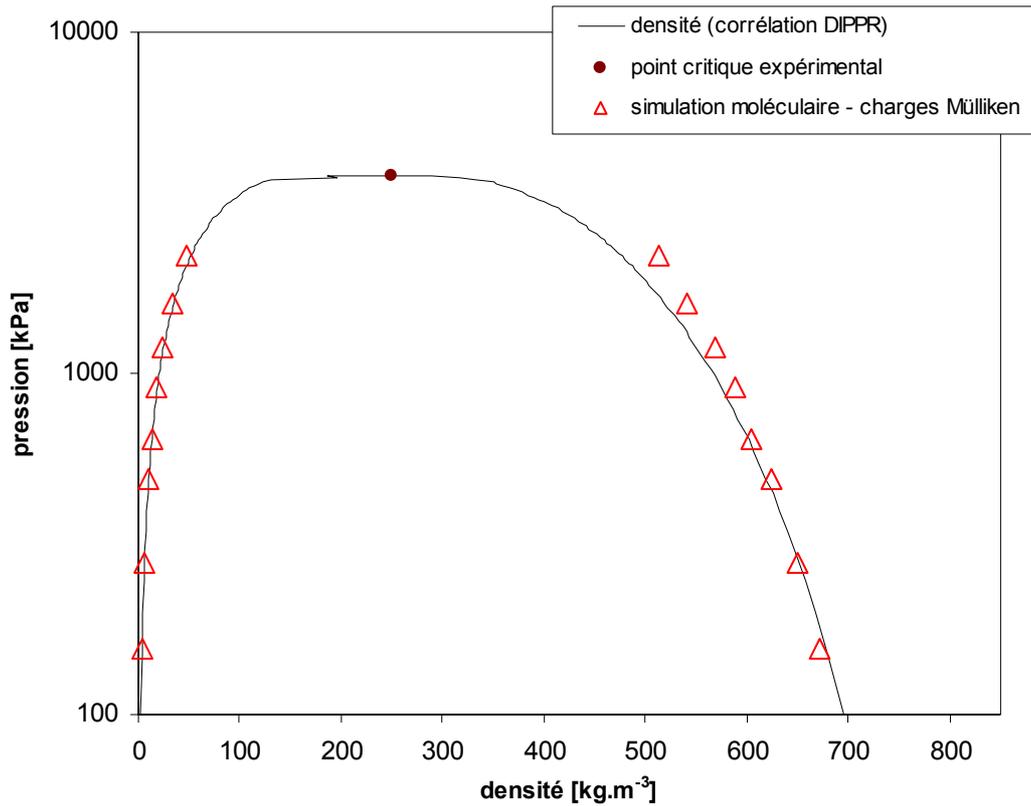


Figure III-15. Courbe de coexistence du n-butyrionitrile. Corrélacion DIPPR et valeurs prédites à l'aide des paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken.

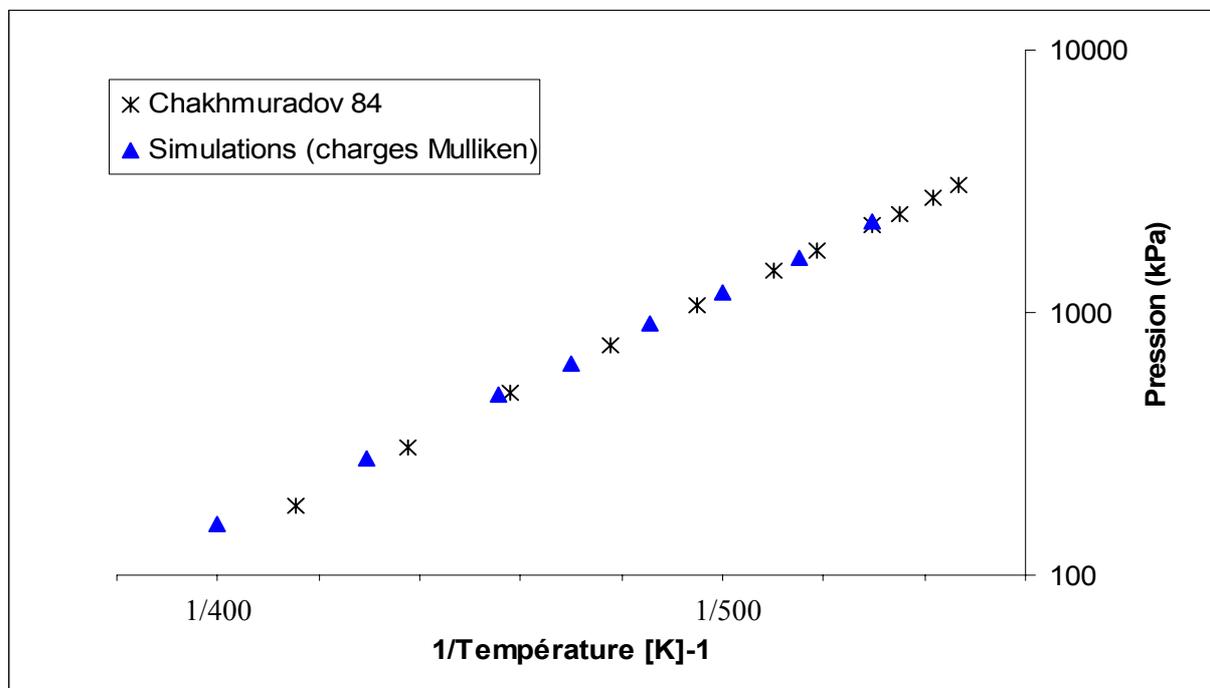


Figure III-16. Pression de vapeur saturante du n-butyrionitrile expérimentale et prédite à l'aide des paramètres de Lennard-Jones optimisés pour l'acétonitrile avec les charges Mulliken.

Les valeurs sont de vraies prédictions. L'examen des tables et des graphes montre que l'accord est remarquable en ce qui concerne la pression de vapeur saturante et moins bon en ce qui concerne la densité du liquide bouillant. Pour le propionitrile liquide condensé à 290 K, la valeur de la densité est sous-estimée. Le même phénomène, pour la même température avait été constaté avec les charges MEP lors de l'évaluation de la transférabilité des paramètres MEP. En revanche, les autres écarts avec les isothermes expérimentales sont plus faibles qu'avec les charges MEP et on remarque que la densité liquide du propionitrile pour le point à 400 K et 25 MPa est plus élevée que celle obtenue avec les charges MEP, mais reste toujours plus faible que celle de l'acétonitrile dans des conditions presque semblable (*cf.* commentaire page III-27 pour les charges MEP).

Cependant, les enthalpies de vaporisation sont en bon accord avec les données de la littérature, un accord meilleur que pour l'acétonitrile sans que nous l'expliquions.

La mauvaise prédiction des densités du liquide bouillant se traduit comme pour l'acétonitrile par une mauvaise estimation du point critique reportée dans la Table III-25 pour le propionitrile et le n-butyrionitrile, selon la même méthode (chapitre II). Comme pour l'acétonitrile, l'estimation est médiocre en ce qui concerne la température critique, la surestimant d'environ 20K. L'écart sur la densité critique est faible au regard des remarques faites sur la méthode d'Ising qui semble surestimer cette grandeur.

	<i>propionitrile</i>			<i>n-butyronitrile</i>		
	<i>exp.^a</i>	<i>exp.^b</i>	<i>Estimation calculs avec Mulliken</i>	<i>exp.^a</i>	<i>exp.^b</i>	<i>Estimation calculs avec Mulliken</i>
T_C (K)	564,4	561,2±0,2	584,49	582,85	585,4±0,2	606,50
ρ_C (kg.m ⁻³)	240,52	-	255,05	248,80		252,05

^a base de données DIPPR [2003]

^b base de données expérimentales NIST[2003]

Table III-25. Estimation des coordonnées critiques du propionitrile et du n-butyrionitrile avec charges Mulliken.

vi. Conclusion sur les simulations avec les charges Mulliken

Les charges Mulliken reproduisent avec satisfaction les propriétés de l'acétonitrile liquide condensé ou en équilibre liquide – vapeur mais avec une précision significativement moindre de celle obtenue avec les charges MEP comme le montrent principalement les valeurs de la densité du liquide bouillant et de l'enthalpie de vaporisation.

Cependant, la transférabilité des paramètres de Lennard-Jones avec les charges Mulliken est avérée : les prédictions vraies (sans nouvel ajustement de paramètres) des propriétés

d'équilibre liquide – vapeur du propionitrile et du n-butyronitrile et des propriétés du propionitrile liquide condensé sont satisfaisantes, même si elles font ressortir les écueils constatés pour l'acétonitrile (densité du liquide bouillant, enthalpie de vaporisation imprécise et température critique surévaluée).

Les valeurs des paramètres de Lennard-Jones obtenus avec les charges ponctuelles Mulliken s'accordent bien aussi avec les valeurs attribuées à d'autres groupes chimiques du champ de force AUA4.

La cohérence des charges de Mulliken entre les trois nitriles étudiés, qui n'était pas avérée pour les charges MEP, semble être un facteur déterminant pour qu'un jeu de paramètres soit transférable. Mais elle suggère que les imprécisions quant à la modélisation de la phase liquide pour les trois nitriles sont dues à cette distribution de charge.

E. Conclusions sur la détermination d'un potentiel générique

« Excellent résultat pour l'acétonitrile mais incohérence pour les autres nitriles ». Telle pourrait être l'appréciation des résultats obtenus en optimisant des paramètres de Lennard-Jones avec les charges ponctuelles MEP. La procédure d'optimisation des paramètres donne effectivement des valeurs de paramètres epsilon ϵ et sigma σ de Lennard-Jones pour le carbone et l'azote du groupe nitrile qui permettent de reproduire avec précision les données expérimentales disponibles pour l'acétonitrile lorsqu'on les combine avec des paramètres de Lennard-Jones génériques du champ de force AUA4 et des constantes intramoléculaires issues de calculs quantiques.

Cependant, la transférabilité des paramètres associés aux charges MEP pour prédire les propriétés du propionitrile est mise en défaut. Cela nous a conduit à réaliser une autre optimisation avec des charges ponctuelles de Mulliken issues d'une analyse de population très simple.

« Bien mais peut mieux faire ». Telle pourrait être l'appréciation des résultats obtenus en optimisant des paramètres de Lennard-Jones avec les charges ponctuelles Mulliken. Certes, les paramètres sont transférables et donnent des prédictions remarquablement en accord avec les rares données expérimentales disponibles pour le propionitrile et le n-butyronitrile. Mais, les prédictions des propriétés de l'acétonitrile avec les charges Mulliken sont globalement moins bonnes qu'avec les charges MEP, notamment en ce qui concerne la phase liquide et cela est flagrant puisque la température critique est systématiquement surestimée avec les charges Mulliken d'environ 20K pour les trois nitriles étudiés.

En termes de valeurs numériques des paramètres epsilon ϵ et sigma σ de Lennard-Jones obtenus pour le carbone et l'azote du groupe nitrile, les valeurs avec les charges de Mulliken sont plus cohérentes que celles obtenues avec les charges MEP lorsqu'on les compare aux autres valeurs obtenues pour des groupes du champ de force AUA4.

A posteriori, nous avons constaté que la distribution de charges ponctuelles MEP pour le propionitrile n'est pas cohérente avec celle de l'acétonitrile, ce qui pourrait expliquer la non transférabilité du jeu de paramètres MEP malgré son excellente représentation des propriétés de l'acétonitrile.

Par conséquent, nous pouvons proposer deux critères pour l'obtention de paramètres de Lennard-Jones génériques :

1. homogénéité des distributions de charges sur les séries chimiques homologues lors de leur obtention par analyse de population des surfaces de potentiel électrostatique. L'analyse de Mulliken semble être trop simpliste et se traduit par des résultats bons mais pas excellent. Les distributions de charges NBO mériteraient d'être testées.
2. vérification de la pertinence physique des paramètres optimisés par comparaison à d'autres valeurs obtenues pour le même champ de force.

En perspective, il semble opportun de réaliser une nouvelle optimisation de paramètres avec les charges NBO présentées en annexe. Les charges NBO sont plus fortes que les charges MEP sur les groupes méthyle (l'atome C1 et les hydrogènes) mais inférieure pour le groupe nitrile, tout en étant supérieure aux charges de Mulliken (voir Table III-1 et Table 1 en annexe III). Mettre en œuvre d'autres corrections évoquées dans ce chapitre comme l'utilisation de la sommation Ewald ne semble pas une priorité à court terme.

Chapitre IV. Prédiction des azéotropes par simulation moléculaire

Ce chapitre a été présenté au congrès CHISA 2004 à Prague du 22 au 26 août 2004.

A. Introduction

L'importance des équilibres entre phases pour évaluer la faisabilité et pour concevoir des procédés de distillation est bien connue. En particulier, essentielle est la capacité de prévoir si un mélange donné forme un ou plusieurs azéotropes et de calculer les conditions appropriées de composition, température et pression qui y sont associées [Widagdo et Seider, 1996, Kiva *et al.*, 2003]. La Figure IV-1 rappelle les différents types d'azéotropes binaires :

- b : hétéroazéotrope à température d'ébullition minimale
- c et e : homoazéotrope à température d'ébullition minimale
- d : homoazéotrope à température d'ébullition maximale

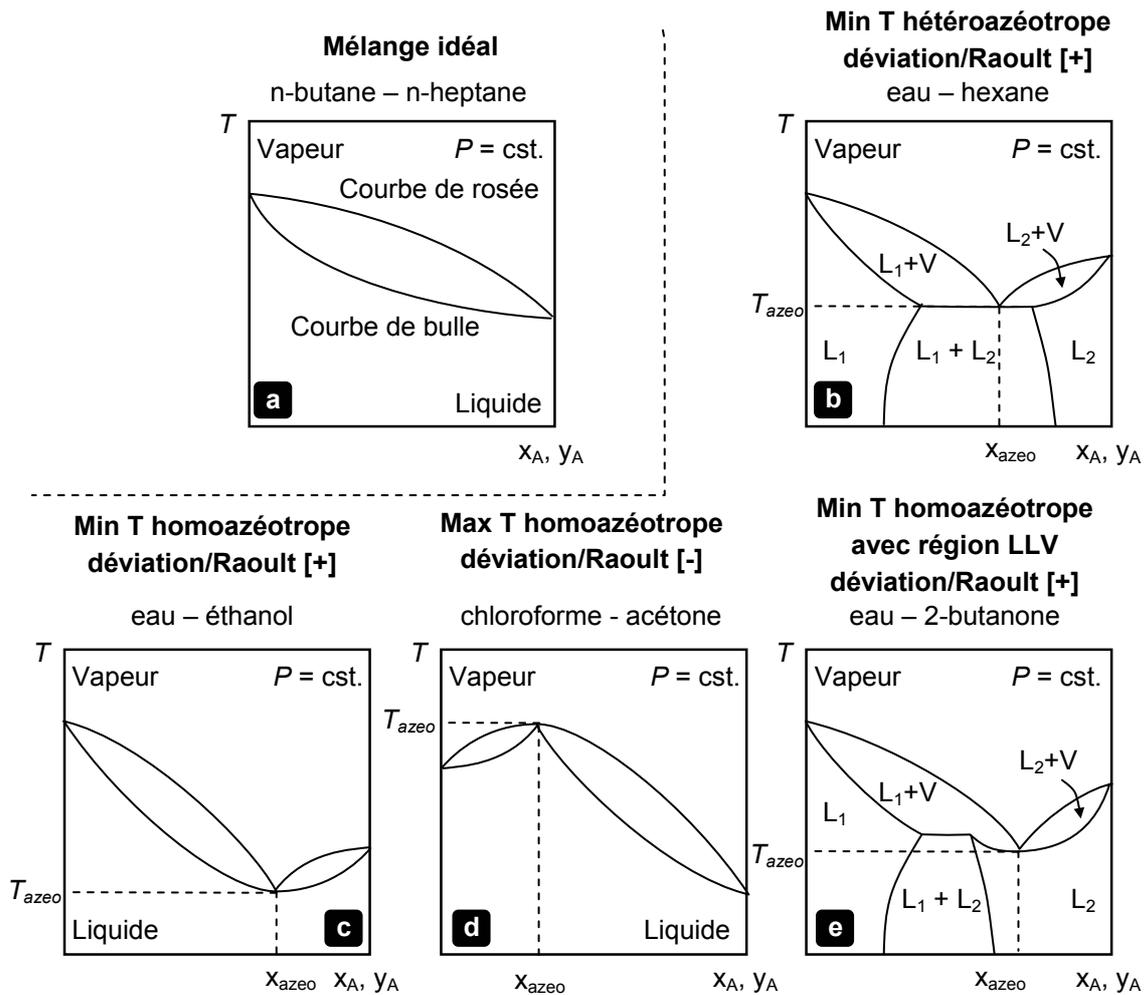


Figure IV-1. Equilibres liquide – vapeur pour différents systèmes binaires azéotropiques

Les caractéristiques d'un azéotrope sont :

1. équilibre liquide – vapeur.
2. égalité de la composition de chaque constituant dans chaque phase liquide (globale si démixtion) et vapeur.

L'existence et la composition des azéotropes peuvent être déterminées à partir des données expérimentales [Gmehling *et al.*, 1994] ou par des méthodes numériques en utilisant les modèles thermodynamiques avec des paramètres d'interaction binaire comme ceux présentés dans le chapitre II. Parmi ces méthodes numériques, citons l'utilisation de l'homotopie-continuation [Fidkowski *et al.*, 1993 ; Eckert et Kubicek, 1997 ; Wasylkiewicz *et al.*, 1999] ou de méthodes globales d'optimisation [Harding *et al.*, 1997]. Des méthodes plus simples basées sur des flashes liquide – vapeur successifs et couplés pour permettre l'évaluation de la stabilité des phases sont également utilisées [Teja et Rowlingson, 1973 ; Chapman et Goodwin, 1993]. Enfin, il est aussi possible d'exploiter les propriétés des courbes de résidu qui finissent aux points singuliers d'un système à plusieurs composants puisque l'azéotrope est un point singulier particulier d'un système [Doherty et Perkins 1979 ; Kiva *et al.*, 2003]. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles sont tributaires des modèles thermodynamiques dont nous avons énoncé les désavantages ; plage restreinte d'utilisation, paramètres d'interaction binaire empiriques entre autres.

Les outils de simulation moléculaire peuvent être une alternative pour la détection de ces azéotropes dès l'instant où l'on dispose (i) de champs de force précis et validés pour les constituants du mélange azéotropique et (ii) de techniques d'échantillonnage des points azéotropiques.

Ce chapitre s'intéresse au point (ii) et présente une méthodologie pour trouver l'existence et la composition d'un éventuel azéotrope binaire. Il combine des constatations de génie chimique ainsi que des techniques de simulation moléculaire. En génie chimique, il est notoire qu'en balayant la plage de composition, la constante d'équilibre liquide – vapeur moins l'unité ($K_i - 1$) change de signe au passage d'un azéotrope. Cette propriété est exploitée dans de nombreux calculs de flash liquide – vapeur ainsi que dans la méthodologie proposée ici pour d'abord évaluer l'existence d'un azéotrope avec des simulations moléculaires dans l'ensemble de Gibbs. En second lieu, si l'azéotrope existe, la méthodologie permet de calculer la composition, densité et pression de l'azéotrope à la température initiale en réalisant une alternance entre simulations moléculaires dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé et des mouvements de changements d'identité introduits dans ce travail pour permettre de progresser vers l'azéotrope le long de la courbe d'équilibre liquide – vapeur. La méthodologie est employée pour un mélange binaire de fluides de Lennard-Jones.

B. Développement de la méthodologie.

1. Travaux antérieurs

La seule utilisation d'une technique d'échantillonnage basée sur des simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo n'est pas adéquate pour déterminer un azéotrope. En premier lieu, dans l'hypothèse

où il existe un azéotrope (ce qui n'est pas connu *a priori*), il y a une probabilité infime que la simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo converge exactement au point azéotropique. En deuxième lieu, les simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo se font dans les conditions NVT pour les corps purs et NVT ou NPT pour les mélanges de façon à satisfaire la règle de phase (chapitre II) indiquant que pour un système diphasique le nombre de propriétés intensives que l'on peut fixer est égal à 1 pour un système monoconstituant et à 2 pour un système binaire.

Or, nous pouvons démontrer que réaliser directement la simulation du point azéotropique nécessite de se placer dans les conditions μPT , ce qui viole la règle de phase puisqu'alors quatre propriétés intensives sont fixées (μ_1 , μ_2 , P et T): en effet, une simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NPT permet d'obtenir *a posteriori* (μ_1 , μ_2) mais sans être forcément au point azéotropique. Pour cela, il faudrait ajouter aux traditionnels mouvements dans l'ensemble de Gibbs des mouvements de création/destruction de particules de façon à changer la composition totale $N=N_{A^I}+N_{A^{II}}+N_{B^I}+N_{B^{II}}$ pour qu'au final elle satisfasse les conditions azéotropiques ($X_{A^I}=X_{B^I}$) avec $X_j=N_j/N^I$. Ne pas fixer N_{total} *a priori* revient à imposer *a priori* (μ_1 , μ_2) et donc à faire des simulations diphasiques binaires dans un ensemble de Gibbs μPT , en contradiction avec la règle de phase.

Une dernière possibilité de simulation directe dans l'ensemble de Gibbs serait de fixer N_{total} *a priori* et de ne modifier que l'identité des molécules au sein des boîtes pour modifier la composition. Cependant, cela nécessite de partir d'un nombre de molécules de chaque constituant identique dans chaque boîte et qui satisfassent la composition de l'azéotrope, point que nous ne connaissons pas et cherchons précisément à déterminer.

Le calcul direct des azéotropes par la simulation moléculaire a pourtant été réalisé avec succès en utilisant l'intégration de Gibbs Duhem qui fournit des informations de coexistence semblables à l'ensemble Monte Carlo de Gibbs (voir chapitre II) mais ne rend pas nécessaire l'échange de particules pour atteindre l'équilibre potentiel chimique puisque celui-ci est assuré par l'intermédiaire de l'intégration de l'équation de Clapeyron [Pandit et Kofke, 1999] suivant la ligne de coexistence vers l'azéotrope.

Ces deux constatations nous ont conduit à imaginer une approche alternative basée sur une adaptation de la méthode de simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé couplée avec des mouvements de changements d'identité appliqués à chacune des deux phases séparément. Cette idée est également analogue à celle imaginée par Teja et Rowlinson [1973] qui ont calculé les azéotropes homogènes de mélanges binaires en utilisant une équation d'état en tant que modèle thermodynamique : ils fixaient la température et changeaient la composition et le volume jusqu'à ce que les conditions d'azéotropie soient satisfaites.

La méthodologie peut être décrite succinctement par :

1. évaluation de l'existence d'un azéotrope par calcul de la valeur des constantes d'équilibre aux bornes du diagramme binaire par simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT ,

2. calcul précis des caractéristiques de l'azéotrope par une succession de simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT sur deux boîtes et des mouvements de changement d'identité réalisés par boîte indépendamment afin de progresser le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur vers le point azéotropique.

2. Mouvement de changement d'identité de particule et l'ensemble Grand Canonique

L'ensemble Grand Canonique fixe le volume V , la température T et le potentiel chimique du système μ pour une seule boîte. Il en découle naturellement que le nombre de particule N peut varier au cours du temps. Cela est pratique lorsque l'on veut progresser le long d'une courbe de coexistence liquide – vapeur. Pour satisfaire la règle de phase, les simulations dans l'ensemble grand canonique μVT doivent être réalisées sur une seule phase.

Etudiant un système monoatomique constitué de particules de Lennard-Jones. Afin d'optimiser la durée de simulation, de se déplacer facilement d'une configuration à l'autre sans changer les coordonnées (XYZ) du système et de garder constant le nombre total de particules, nous avons remplacé les mouvements d'essai d'insertion et de déplacement spécifiques à l'ensemble grand canonique par un seul mouvement, appelé "mouvement de changement d'identité". Ainsi, des particules ne sont ni créées ni détruites ; seulement l'identité de différentes particules est interchangée.

Dans l'étude d'un système de particules polyatomiques, ce type de mouvement d'échange d'identité n'a plus le même intérêt parce qu'il sera trop peu probable et la création et la destruction successives de molécules devront être employées, probablement avec une méthode de biais configurationnel pour améliorer les chances de succès (voir chapitre II).



Figure IV-2. Mouvement de changement d'identité

La fonction de partition de l'ensemble Grand Canonique est donnée par l'équation :

$$\Xi_{\mu,VT} = \sum_{N_i} \mathcal{Q}_{N_i,VT} \exp\left(\sum_i \beta \mu_i N_i\right) \quad (\text{IV-1})$$

Où $\mathcal{Q}_{N_i,VT} = \sum_{E_j} \exp(-\beta E_j)$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique NVT .

L'entropie totale du système, S , est liée à l'énergie totale E par la relation :

$$S = k_B \left(\ln \Xi_{\mu,VT} + \beta E - \sum_i \beta \mu_i N_i \right) \quad (\text{IV-2})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et $\beta = 1/k_B T$.

Un des résultats pratiques de cette équation est le pseudo facteur de Boltzmann :

$$\prod_i \left(\frac{q_i^{N_i}}{N_i!} \right) \exp \left(-\beta U_{ext} + \sum_i \beta \mu_i N_i \right) \quad (IV-3)$$

Où $q_i = \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right) q_i^{vib} q_i^{rot} q_i^{elec} q_i^{nucl}$ est la fonction de partition moléculaire ; les exposants se rapportant aux contributions vibrationnelle, rotationnelle, électronique et nucléaire à la fonction de partition, U_{ext} est l'énergie potentielle intermoléculaire. $\Lambda_i = \frac{h}{(2\pi m_i k_B T)^{1/2}}$ est la longueur d'onde de De Broglie pour une molécule de masse m_i .

Afin de mettre en œuvre le mouvement de changement d'identité, une chaîne de Markov est créée avec les transitions de probabilité adéquates entre deux états successifs :

$$p(o \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{\rho(n)}{\rho(o)} \right) \quad (IV-4)$$

Où $p(o \rightarrow n)$ est la probabilité d'acceptation de la nouvelle configuration, $\rho(o)$ et $\rho(n)$ sont les densités de probabilité associées aux ancienne et nouvelle configurations respectivement. A partir de l'équation (IV-3), écrivons l'expression des densités de probabilité $\rho(o)$ et $\rho(n)$ du mouvement considéré pour un système binaire, quand une particule de type 1 est remplacée par une particule du type 2.

$$\rho(o) \propto \left(\frac{q_1(o)^{N_1(o)}}{N_1(o)!} \right) \times \left(\frac{q_2(o)^{N_2(o)}}{N_2(o)!} \right) \times \exp \left(-\beta (U_{ext}(o) - (\mu_1 N_1(o) + \mu_2 N_2(o))) \right) \quad (IV-5)$$

$$\rho(n) \propto \left(\frac{q_1(n)^{N_1(n)}}{N_1(n)!} \right) \times \left(\frac{q_2(n)^{N_2(n)}}{N_2(n)!} \right) \times \exp \left(-\beta (U_{ext}(n) - (\mu_1 N_1(n) + \mu_2 N_2(n))) \right) \quad (IV-6)$$

De plus,

(i) le mouvement est réalisé en maintenant le volume total constant, donc $q_1(o) = q_1(n) = q_1$, $q_2(o) = q_2(n) = q_2$.

(ii) Le nombre total de particules du système restent aussi constant puisque $N_1(o) = N_1(n) - 1$ et $N_2(o) = N_2(n) + 1$, donc $N_1(o) + N_2(o) = N_1(n) + N_2(n)$.

En définitive, le mouvement de changement d'identité doit être accepté avec une probabilité :

$$p(\textit{identité}) = \min \left(1, \left(\frac{N_2(o)}{N_1(o)+1} \right) \times \left(\frac{q_1}{q_2} \right) \times \exp(-\beta(\Delta U_{\textit{ext}} + (\mu_2 - \mu_1))) \right) \quad (\text{IV-7})$$

Auparavant, Kofke et Glandt [1988] ont proposé la même idée dans un ensemble semi-grand canonique, un ensemble qui incorpore des caractéristiques des ensembles Canonique et Grand Canonique.

Remarques :

1. Un mouvement d'insertion d'une particule de type 1 dans l'ensemble Grand Canonique a une probabilité d'acceptation :

$$p(\textit{insertion}) = \min \left(1, \left(\frac{q_1}{N_1 + 1} \right) \times \exp(-\beta(\Delta U_{\textit{ext}} - \mu_1)) \right) \quad (\text{IV-8})$$

tandis que la destruction d'une particule de type 2 est acceptée avec une probabilité :

$$p(\textit{destruction}) = \min \left(1, \left(\frac{N_2}{q_2} \right) \times \exp(-\beta(\Delta U_{\textit{ext}} + \mu_2)) \right) \quad (\text{IV-9})$$

Il est évident de ces deux dernières équations que la probabilité du mouvement présenté est le produit des probabilités classiques de l'insertion et de la destruction :

$$p(\textit{identité}) = p(\textit{insertion}) \times p(\textit{destruction}) \quad (\text{IV-10})$$

2. Comme nous venons de le démontrer, le mouvement de changement d'identité réalisé est basé sur la fonction de partition de l'ensemble grand canonique et sa probabilité d'acceptation est égale au produit des deux probabilités d'acceptation des deux mouvements d'insertion et de destruction spécifiques à cet ensemble statistique. Néanmoins, ce mouvement ne suffit pas à simuler l'ensemble grand canonique μVT car, comme le montre l'équation (IV-7), il n'est pas nécessaire de fournir les deux potentiels μ_1 et μ_2 pour appliquer ce mouvement mais seulement leur différence ($\mu_2 - \mu_1$). Dans ce travail, ces deux potentiels chimiques sont calculés à partir des simulations effectuées dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT selon la même procédure que celle proposée par Panagiotopoulos *et al.* [1988]. Par conséquence, ceci revient à effectuer ce mouvement dans un pseudo-ensemble $N(\mu_2 - \mu_1)VT$ sous condition que le principe de micro réversibilité soit respecté, c'est-à-dire réaliser autant de tentative de changement d'identité dans un sens que dans l'autre. Ce n'est pas le cas dans ce travail et c'est pour cette raison qu'on parlera uniquement de mouvements de changement d'identité permettant une réinitialisation des deux phases sans préciser l'ensemble statistique dans lequel ces mouvements sont opérés.

3. Nous pouvons faire l'hypothèse d'une séparation complète entre les contributions cinétiques et potentielles. La fonction de partition moléculaire s'écrit $q_i = \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right) \int_{r_j^m} \exp(-\beta U_{\textit{int}}) dr_j^m$ et se

simplifie pour un fluide de Lennard-Jones que nous considérons dans ce chapitre en $q_i = \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right)$ (U_{int} , l'énergie potentielle intramoléculaire, étant nulle pour un fluide de Lennard-Jones).

3. Propriétés des azéotropes

Les conditions azéotropiques sont résumées par :

- Egalité des fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase,
- Equilibre chimique entre phases (énergie minimale, égalité des températures, pressions et potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase),
- Fractions molaires positives.

De l'égalité des potentiels chimique découle l'expression macroscopique de l'équilibre entre deux phases avec l'introduction d'une constante d'équilibre K_i :

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (\text{IV-11})$$

En supposant que le constituant A est plus volatil que le constituant B, la Figure IV-1 montre que :

- Au point azéotropique $K_A = 1$.
- Avant le point azéotropique, $K_A > 1$ pour un azéotrope à température d'ébullition minimale et $K_A < 1$ pour un azéotrope à température d'ébullition maximale.
- Après le point azéotropique, $K_A < 1$ pour un azéotrope à température d'ébullition minimale et $K_A > 1$ pour un azéotrope à température d'ébullition maximale.

Ainsi, nous pouvons définir une procédure d'évaluation rapide de l'existence d'un azéotrope dans un mélange binaire :

- Si [$K_A > 1$ lorsque $x_A \approx 0$] et [$K_A < 1$ lorsque $x_A \approx 1$] alors il existe un azéotrope à température d'ébullition minimale.
- Si [$K_A < 1$ lorsque $x_A \approx 0$] et [$K_A > 1$ lorsque $x_A \approx 1$] alors il existe un azéotrope à température d'ébullition maximale.
- Si $K_A > 1$ pour toute la plage de compositions x_A composition range, il n'y a pas d'azéotrope.

C. Description de l'algorithme

L'algorithme (Figure IV-3) consiste en deux étapes.

La première étape exploite les caractéristiques macroscopiques thermodynamiques des constantes d'équilibre au voisinage de l'azéotrope, présentées au-dessus. Elle consiste à réaliser deux simulations de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs à volume imposé (Gibbs NVT) avec une composition globale Z

au voisinage des composants purs, par exemple $Z_H = 0,975$ et $Z_L = 0,025$, les indices H et L signifiant respectivement haut et bas.

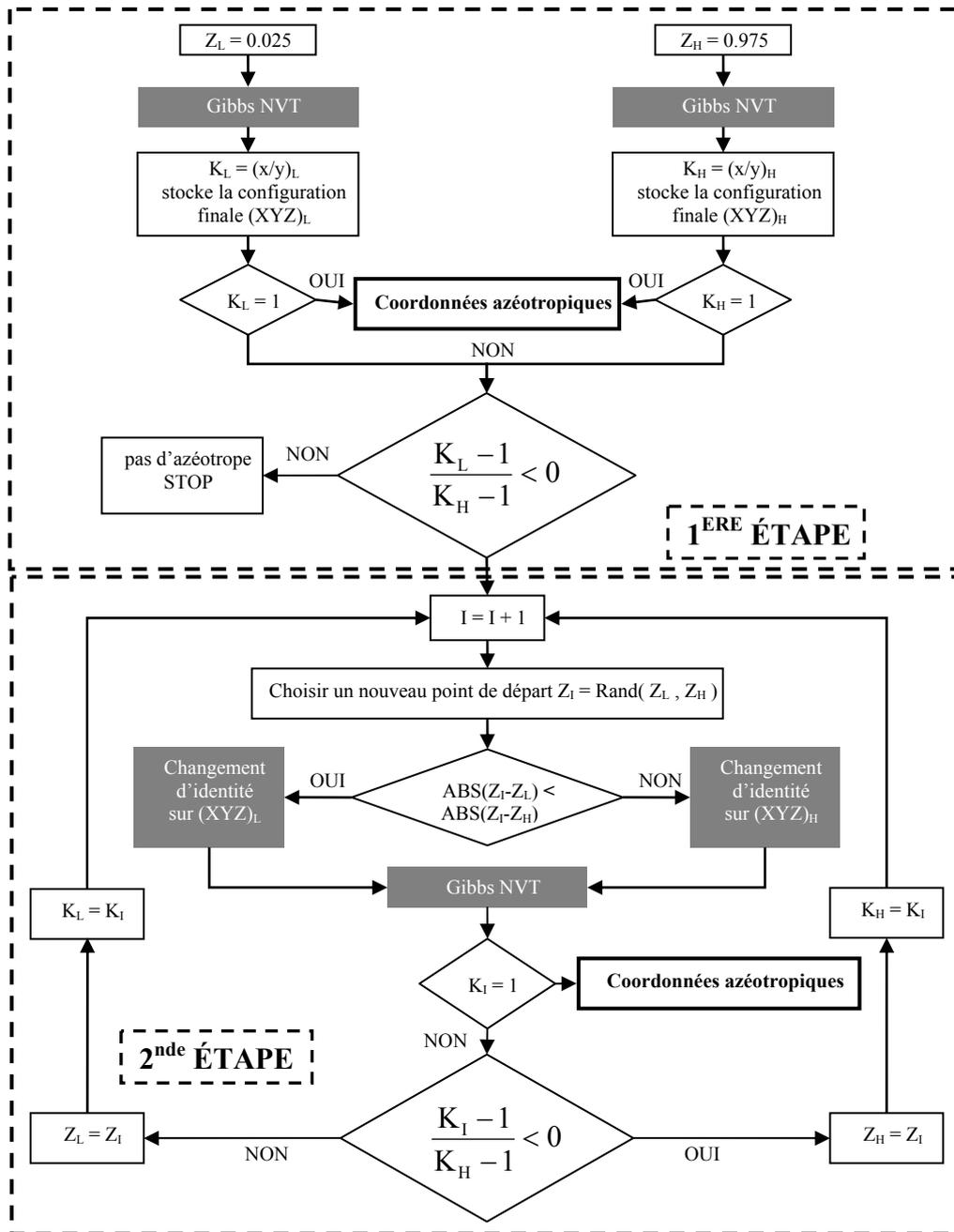


Figure IV-3. Algorithme pour trouver l'éventuel azéotrope d'un mélange binaire A-B

Naturellement, la densité initiale des boîtes doit être choisie pour provoquer un équilibre liquide – vapeur. Après avoir fait la moyenne des compositions résultantes x et y en équilibre, les constantes d'équilibre K_H et K_L sont calculées :

- Si K_H ou K_L est égal à 1,00, l'azéotrope a été trouvé à la composition $x_{az} = y_{az} = Z$. La pression correspondante est égale à la pression d'équilibre des simulations dans l'ensemble de Gibbs.

- Sinon, on compare les deux constantes d'équilibre K_H et K_L selon le critère décrit auparavant pour déterminer l'existence d'un azéotrope et son type.

Si l'azéotrope existe, la deuxième étape permet de calculer ses caractéristiques composition, pression et température (fixée *a priori*) en progressant le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur :

- Une nouvelle coordonnée Z_I est choisie aléatoirement entre Z_H et Z_L .
- La nouvelle composition est atteinte en réalisant des mouvements de changement d'identité à partir de la configuration précédente la plus proche en composition.
- Puis, la dernière configuration obtenue par les mouvements de changement d'identité est utilisée comme point de départ d'une simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo *NVT* qui a pour but de satisfaire la condition d'équilibre liquide – vapeur et de réévaluer la constante d'équilibre K :
 - o Si $K_I=1,00$, l'azéotrope a été trouvé.
 - o Sinon, une nouvelle étape 2 est réitérée sur une gamme de composition plus étroite parce qu'alors la configuration précédente ayant une valeur de constante d'équilibre placée comme K_H ou K_L par rapport à l'unité est remplacée par la configuration finale obtenue de la simulation dans l'ensemble Gibbs.

La progression le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur procède ainsi comme une méthode par dichotomie sauf que le nouveau point n'est pas situé systématiquement au milieu des deux points précédents mais est choisi aléatoirement.

D. Résultats

1. Détails des calculs

La méthodologie est appliquée à des fluides simples de Lennard-Jones déjà étudiés dans la littérature par Panagiotopoulos *et al.* [1988] et Pandit et Kofke [1999]. Les paramètres de Lennard-Jones correspondant sont proposés dans la Table IV-1 avec leur caractère azéotropique *a priori* que nous souhaitons vérifier.

<i>Mélange</i>	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{22}	σ_{11}	σ_{12}	σ_{22}	<i>Azéotrope</i>
I	1,000	0,750	1,000	1,000	1,000	1,000	Oui
II	1,000	1,000	1,000	1,000	0,885	0,769	Non
III	1,000	0,773	0,597	1,000	0,884	0,768	Non
IV	1,000	0,900	1,000	1,000	1,050	1,000	Oui
V	1,000	0,900	1,000	1,000	1,050	1,150	Oui

Table IV-1. Mélanges binaires de fluides de Lennard-Jones

Les résultats de simulations sur les fluides de Lennard-Jones sont toujours exprimés en coordonnées réduites par rapport aux paramètres ε et σ [Frenkel et Smit, 1996].

Une simulation représentative concerne $N = 800$ particules. Pour les deux premiers points initiaux de la première étape ($Z_H = 0,975$ et $Z_L = 0,025$), nous démarrons la simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé avec une configuration identique dans chacune des deux boites. Ainsi, avec $Z_H = 0,975$, chaque boite contient 390 particules de type A et 10 particules de type B placées selon un réseau cubique face centré respectant la densité initiale choisie. Le choix de cette densité initiale dans les simulations de l'ensemble de Gibbs NVT est important pour assurer l'échantillonnage correct d'un système de deux phases en coexistence. Lorsque le diagramme de phase du fluide n'est pas connu, cela peut être réalisé par plusieurs simulations exploratoires de la coexistence des phases. Les diagrammes de phase des cinq mélanges de la Table IV-1 ont été publiés dans la littérature [Panagiotopoulos *et al.*, 1988 ; Pandit et Kofke, 1999].

Le second paramètre d'une simulation dans l'ensemble de Gibbs délicat à initialiser est le nombre de tentatives de transfert de particule entre les boites. En effet, Panagiotopoulos [1987] a observé qu'à températures réduites élevées, où la probabilité d'accepter un échange est relativement grande, des résultats incorrects sont trouvés pour la phase liquide avec des pressions liquides moyennes parfois négatives et une très grande incertitude. Ce problème est atténué en ajustant le nombre d'échanges essayés (voir une illustration plus détaillée dans le chapitre III).

Une évolution typique des densités des deux régions en fonction du nombre de configurations produites est présentée sur la Figure IV-4 pour le mélange I pendant une itération de l'étape 2. Après une période d'équilibrage d'environ 10^6 configurations, les propriétés des deux régions convergent vers des valeurs stables tout à fait différentes des conditions initiales.

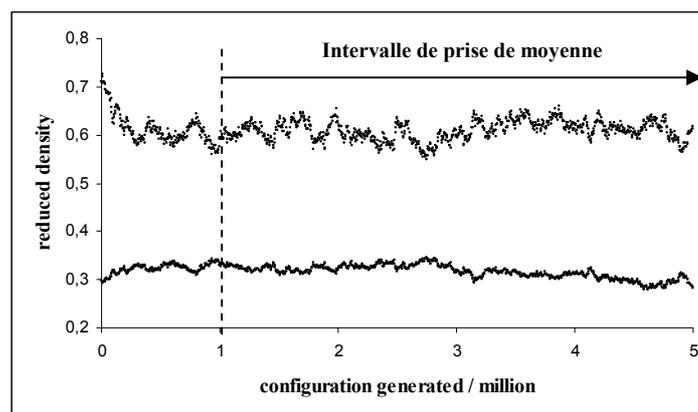


Figure IV-4. Densité réduite pour le mélange I. Simulation dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo NVT .

Plus de 3.10^6 configurations ont été produites pour chaque simulation, et des graphes tels que celui représenté sur la Figure IV-4 sont tracés pour vérifier que la convergence est satisfaisante.

2. Première étape : recherche préliminaire des azéotropes

La Table IV-2 présente les résultats de la première étape de la méthodologie qui évalue l'existence d'azéotrope. Les nombres suivent la notation pour des valeurs d'incertitude utilisées dans la simulation moléculaire ($0,6078_{23} = 0,6078 \pm 0,0023$). La notation * indique des unités réduites [Frenkel et Smit, 1996].

<i>1st Step</i>		ρ_{liq}	ρ_{vap}	P^*_{liq}	P^*_{vap}	x_A	y_A	K_A
Mixture I	Z_L	0.6078 ₂₃	0.0767 ₈	0.0567 ₄₃	0.0619 ₅	0.0099 ₃	0.0440 ₅	> 1
T* = 1.15	Z_H	0.6056 ₃₆	0.3109 ₂₉	0.0647 ₅₄	0.0590 ₂₆	0.9837 ₅	0.9648 ₈	< 1
Mixture II	Z_L	1.3020 ₄₇	0.1503 ₇₁	0.1285 ₇₇	0.1230 ₃₅	0.0291 ₄	0.0141 ₈	< 1
T* = 1.15	Z_H	0.6148 ₂₈	0.0753 ₇	0.0576 ₃₅	0.0607 ₅	0.9783 ₂	0.9707 ₃	< 1
Mixture III	Z_L	1.1466 ₇₄	0.2025 ₄₉	0.1198 ₄₁	0.1039 ₁₆	0.0508 ₈	0.0040 ₁	< 1
T* = 0.75	Z_H	0.6038 ₃₃	0.0652 ₁₄	0.0586 ₄₇	0.0559 ₈	0.9848 ₁	0.9351 ₁₁	< 1
Mixture IV	Z_L	0.6356 ₂₅	0.0485 ₁₀	0.0414 ₃₀	0.0415 ₇	0.9800 ₄	0.9611 ₁₁	< 1
T* = 1.10	Z_H	0.6298 ₂₁	0.3238 ₇	0.0206 ₄₃	0.0131 ₂₅	0.0205 ₆	0.0289 ₅	> 1
Mixture V	Z_L	0.4280 ₂₁	0.0359 ₅	0.0382 ₂₄	0.0314 ₂	0.0203 ₂	0.0473 ₈	> 1
T* = 1.10	Z_H	0.6411 ₁₉	0.0583 ₁₆	0.0744 ₄₈	0.0678 ₂	0.9788 ₄	0.9636 ₁₂	< 1

Table IV-2. Résultats de la première étape pour examiner l'existence des azéotropes homogènes.

En accord avec la Table IV-1, trois parmi les cinq mélanges présentent un azéotrope homogène (mélanges I, IV et V). Comme indiqué par leurs paramètres de Lennard-Jones, les mélanges I et IV sont symétriques et leurs coordonnées azéotropiques devraient être trouvées pendant les itérations de la deuxième étape à $x = y = 0,50$. C'est pourquoi nous choisissons seulement les mélanges I et V pour illustrer la deuxième étape de la méthodologie. En outre, les études précédentes ont montré le point d'azéotrope du mélange V se situe autour de $x_A = y_A = 0,70$ [Pandit et Kofke, 1999].

Comme déjà observé dans la littérature, la pression de la phase vapeur fluctue moins que celle de la boîte liquide où les densités élevées soumettent des particules à de plus grandes contraintes lors du transfert d'une particule à partir de la boîte de faible densité vers la boîte à forte densité. Les compositions x_A et y_A en équilibre encadrent la composition initiale (Z_H ou Z_L) comme dans n'importe quel calcul de flash macroscopique qui conduit à un équilibre entre phases.

3. Deuxième étape : détermination précise de l'azéotrope

Les Table IV-3 et Table IV-4 présentent les résultats des simulations pour toutes les itérations réalisées au cours de la recherche des azéotropes selon la méthodologie de l'étape 2.

<i>Mélange I</i>		ρ^*_{liq}	ρ^*_{vap}	P^*_{liq}	P^*_{vap}	x_A	y_A	K_A
$Z_L = 0,025$		0,6078 ₂₃	0,0767 ₈	0,0567 ₄₃	0,0619 ₅	0,0099 ₃	0,0440 ₅	> 1
$Z_H = 0,975$		0,6056 ₃₆	0,3109 ₂₉	0,0647 ₅₄	0,0590 ₂₆	0,9837 ₅	0,9648 ₈	< 1
$Z_1=0,666$	$Z_L = 0,025$ $Z_H = 0,975$	0,5124 ₁₀₇	0,3651 ₆₁	0,1074 ₄₄	0,1023 ₃₇	0,7055 ₈₃	0,6310 ₅₃	< 1
$Z_2=0,053$	$Z_L = 0,025$ $Z_H = 0,666$	0,6023 ₃₁	0,0763 ₄	0,0692 ₅₄	0,0633 ₂	0,0233 ₇	0,0957 ₁₀	> 1
$Z_3=0,497$	$Z_L = 0,053$ $Z_H = 0,666$	0,4512 ₁₇₆	0,4068 ₈₅	0,1166 ₇₅	0,1150 ₆₀	0,4963 ₁₇₅	0,4971 ₉₅	≥ 1
$Z_4=0,599$	$Z_L = 0,497$ $Z_H = 0,666$	0,4685 ₆₄	0,3956 ₃₁	0,1150 ₃₁	0,1140 ₄₀	0,6201 ₈₄	0,5830 ₅₄	< 1
$Z_5=0,530$	$Z_L = 0,497$ $Z_H = 0,599$	0,4370 ₂₀₁	0,4182 ₅₁	0,1194 ₅₉	0,1153 ₅₄	0,5479 ₆₅	0,5471 ₆₁	≤ 1
$Z_6=0,505$	$Z_L = 0,497$ $Z_H = 0,530$	0,4283 ₅₇	0,4085 ₁₈₀	0,1125 ₃₆	0,1147 ₄₀	0,5285 ₃₆	0,5214 ₁₁₆	≈ 1

Table IV-3. Résultats de la seconde étape pour le mélange I.

<i>Mélange V</i>		ρ^*_{liq}	ρ^*_{vap}	P^*_{liq}	P^*_{vap}	x_A	y_A	K_A
$Z_L = 0,025$		0,4280 ₂₁	0,0359 ₅	0,0382 ₂₄	0,0314 ₂	0,0203 ₂	0,0473 ₈	> 1
$Z_H = 0,975$		0,6411 ₁₉	0,0583 ₁₆	0,0744 ₄₈	0,0678 ₂	0,9788 ₄	0,9636 ₁₂	< 1
$Z_1=0,7068$	$Z_L = 0,025$ $Z_H = 0,975$	0,5471 ₂₂	0,0544 ₁₁	0,0455 ₂₇	0,0456 ₆	0,7069 ₂₁	0,7028 ₆₇	≤ 1
$Z_2=0,4929$	$Z_L = 0,025$ $Z_H = 0,707$	0,4894 ₄₁	0,0565 ₂₃	0,0433 ₃₃	0,0460 ₁₀	0,4713 ₁₀	0,5506 ₄₃	> 1
$Z_3=0,5343$	$Z_L = 0,493$ $Z_H = 0,707$	0,5049 ₁₃	0,0626 ₉	0,0519 ₃₃	0,0489 ₅	0,5193 ₁₉	0,5954 ₅₇	> 1
$Z_4=0,6898$	$Z_L = 0,534$ $Z_H = 0,707$	0,5401 ₁₇	0,0574 ₁₅	0,0466 ₂₅	0,0471 ₈	0,6853 ₁₇	0,7006 ₆₀	> 1
$Z_5=0,6991$	$Z_L = 0,689$ $Z_H = 0,707$	0,5513 ₃₀	0,0682 ₁₄	0,0549 ₂₇	0,0522 ₆	0,6958 ₁₈	0,6982 ₄₉	≈ 1

Table IV-4. Résultats de la seconde étape pour le mélange V.

Pour le mélange I, les résultats sont reproduits sur la courbe d'équilibre (Figure IV-5) avec ceux obtenus par Panagiotopoulos *et al.* [1988] pour montrer la validité de la méthodologie proposée. Les points d'une même itération sont encadrés en pointillés pour les calculs de la première étape et en trait plein pour les autres calculs. La Figure IV-6 illustre aussi l'évolution de composition de la Table IV-3.

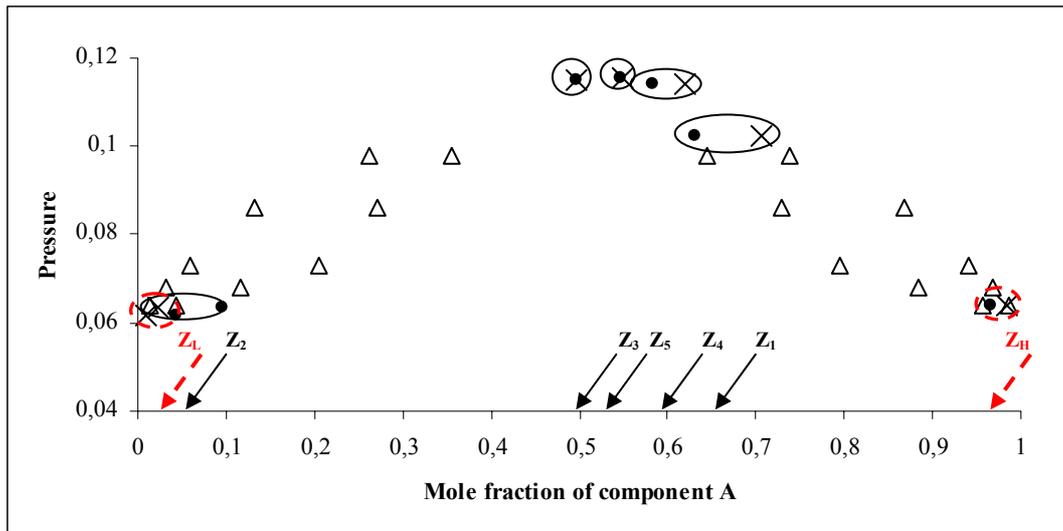


Figure IV-5. Courbe de coexistence liquide – vapeur pour le mélange I à $T^*=1,15$. Nos simulations (symboles en croix et points pour les phases liquide et vapeur respectivement) comparées aux simulations obtenues par Panagiotopoulos *et al.* [1988] (symbole triangle).

Comme le montre la Figure IV-6, la méthodologie proposée permet d'atteindre la région de l'azéotrope en quelques itérations, à partir de laquelle une simulation plus longue permettra d'échantillonner précisément le point azéotrope.

Dans sa publication comme le montre la Figure IV-5, Panagiotopoulos *et al.* [1988] n'a pas effectué de simulation près de l'azéotrope, traçant seulement « une ligne de guidage » vers une pression d'azéotrope légèrement inférieure à $P^* = 0,11$. Nos calculs prouvent que la pression azéotrope est voisine de $P^* = 0,115$.

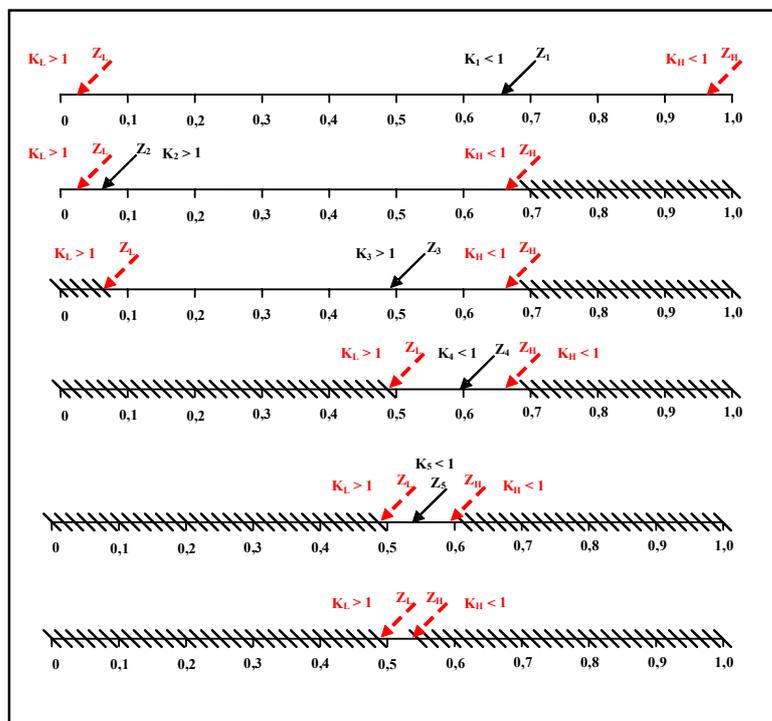


Figure IV-6. Exploration de l'espace des compositions au cours des itérations pour le mélange I.

La Figure IV-6 montre aussi que l'azéotrope est approché à la troisième itération et que les itérations suivantes permettent seulement de rétrécir la fenêtre de composition. Ce manque d'exactitude au point azéotropique est partiellement dû à la symétrie particulière du mélange I qui provoquent un aplatissement plus large qu'habituel de la courbe de bulle à l'azéotrope.

La précision avec laquelle est déterminée le point azéotropique a pu également être améliorée en augmentant le nombre de particules. En effet, dans notre cas, avec 800 particules au commencement, un changement d'identité concernant 1 seule particule change la composition d'au moins $1/800$, soit $0,00125$. Cette précision minimale est analogue à l'incertitude intrinsèque d'un appareil de mesure et s'ajoute donc à l'erreur de mesure qui est rapportée dans les Table IV-3 et calculée comme une variance par bloc (voir chapitre II).

Pour le mélange V, les résultats sont présentés dans la Table IV-4. La composition azéotropique est calculée à $0,695$ pour le liquide et à $0,6982$ pour la vapeur, en accord avec les valeurs rapportées par Pandit et Kofke [1999] à savoir $0,6982$ pour le liquide et $0,7094$ pour la vapeur.

E. Discussion et conclusions

Ce chapitre présente une méthodologie pour trouver l'existence et la composition d'azéotrope pour des fluides de Lennard-Jones. Il combine efficacement des propriétés des azéotropes macroscopiques et des principes de modélisation moléculaire.

En effet, la constante d'équilibre macroscopique change de signe par rapport à l'unité de part et d'autre de l'azéotrope. Cette propriété est déjà employée dans des calculs classiques de génie chimique avec les modèles thermodynamiques macroscopiques comme les modèles de coefficient d'activité ou d'équation d'état. Ici, les modèles macroscopiques sont remplacés par des simulations moléculaires dans l'ensemble de Gibbs pour évaluer la valeur de la constante d'équilibre au voisinage des corps purs. Cette recherche grossière de la présence d'azéotrope constitue la première étape de la méthodologie.

La deuxième étape de la méthodologie cherche à déterminer avec précision la composition et la pression de l'azéotrope. Elle met en œuvre un processus itératif gouverné par un algorithme de type recherche par dichotomie qui progresse le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur en réalisant successivement des simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo afin d'évaluer la constante d'équilibre, et des mouvements de changement d'identité afin de pouvoir modifier la composition au sein de chacune des deux boîtes de simulation. La température azéotropique est maintenue constante tout au long des simulations.

Bien que couronnée de succès, la méthode proposée souffre de plusieurs insuffisances :

1. La température de l'azéotrope est fixée et la pression est cherchée, or dans les installations de distillation rencontrées en génie chimique, c'est plus souvent la pression qui est fixée et la température que l'on cherche.
2. L'étape d'initialisation, proposée ici, ne permet pas la détection d'un point azéotropique dont les coordonnées sont inférieures à 0,025 fraction molaire en composant pur. Relaxer cette hypothèse exigerait d'utiliser des nombres de molécules plus grands pour assurer un nombre suffisant de chaque composant dans les boîtes à l'équilibre liquide – vapeur.
3. Le mouvement de changement d'identité est appliqué à la configuration finale obtenue par les calculs dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo qui ne sont pas obligatoirement les plus stables. C'est un choix arbitraire : on pourrait chercher à réaliser cette simulation en se basant sur la configuration la plus stable ou sur une configuration choisie aléatoirement parmi l'échantillon des configurations obtenues dans l'ensemble de Gibbs. L'incidence sur le résultat final est probablement négligeable.
4. Au cours de l'étape de changement d'identité où le potentiel chimique est postulé comme étant constant, il n'a pas été vérifié *a posteriori* que le potentiel chimique reste constant. Ceci peut induire une petite erreur qui est aisément compensée parce que le calcul dans l'ensemble de Gibbs va conduire à une nouvelle égalité des potentiels chimiques entre les phases.

Les insuffisances 3 et 4 montrent que nous ne progressons pas exactement le long des courbes de coexistence liquide – vapeur. Mais le point azéotropique final qui est atteint est déterminé exactement par le dernier calcul d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.

L'extension de cette méthodologie pour traiter des fluides réels sera possible avec quelques modifications, notamment le remplacement du mouvement de changement d'identité des molécules A en B par la destruction de A suivie de la création de B. En effet, pour des molécules polyatomiques le changement d'identité est quasi impossible. La destruction et la création devront aussi être réalisée avec un biais configurationnel (chapitre II) pour avoir des chances de succès raisonnables.

Chapitre V. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La simulation moléculaire est un outil précieux pour la prédiction de propriétés thermodynamiques des molécules pour lesquelles les données sont rares. Or la connaissance des données physico-chimiques est un élément essentiel en Génie des Procédés, notamment des équilibres entre phases, phénomènes importants pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide-liquide.

Basée sur la thermodynamique statistique dont les principes sont présentés dans le chapitre II, la simulation moléculaire nécessite des techniques d'échantillonnage efficaces des états du système et une description précise des interactions énergétiques au sein du système au travers d'un champ de force. La qualité d'un champ de force conditionne celle des prédictions qui est proche de celle des mesures expérimentales. La généralité d'un champ de force est acquise en utilisant des paramètres pour des groupes chimiques qui permettent de recomposer les molécules chimiques.

Le chapitre III contribue à l'élaboration d'un champ de force générique en optimisant des paramètres de Lennard Jones de la contribution de Van der Waals pour le groupe nitrile. Des simulations d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé (NVT) et des simulations de la phase liquide condensée dans l'ensemble isobare – isotherme (NPT) sont réalisées avec le code Gibbs du laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (LCP) et l'Institut Français du Pétrole (IFP). Le caractère polaire des nitriles nécessite de prendre en compte la contribution électrostatique au travers de charges ponctuelles issues, dans ce travail, d'une analyse de population de type MEP ou Mulliken.

« Excellent résultat pour l'acétonitrile mais incohérence pour les autres nitriles ». Telle pourrait être l'appréciation des résultats obtenus en optimisant des paramètres de Lennard Jones avec les charges ponctuelles MEP. La procédure d'optimisation des paramètres donne effectivement des valeurs de paramètres epsilon ϵ et sigma σ du potentiel de Lennard Jones pour le carbone et l'azote du groupe nitrile ($C\equiv N$) qui permettent de reproduire avec précision les données expérimentales disponibles pour l'acétonitrile lorsqu'on les combine avec des paramètres de Lennard Jones génériques du champ de force AUA4 et des constantes intramoléculaires issues de calculs quantiques. Cependant, la transférabilité des paramètres associés aux charges MEP pour prédire les propriétés du propionitrile est mise en défaut. Cela nous a conduit à réaliser une autre optimisation avec des charges ponctuelles de Mulliken.

« Bien mais peut mieux faire ». Telle pourrait être l'appréciation des résultats obtenus en optimisant des paramètres de Lennard Jones avec les charges ponctuelles Mulliken. Certes, les paramètres sont transférables et donnent des prédictions en bon accord avec les maigres données expérimentales disponibles pour le propionitrile et le n-butyronitrile. Mais, les prédictions des propriétés de l'acétonitrile

avec les charges Mulliken sont globalement moins bonnes qu'avec les charges MEP, notamment en ce qui concerne la phase liquide et cela est flagrant puisque la température critique est systématiquement surestimée avec les charges Mulliken d'environ 20K pour les trois nitriles étudiés. En termes de valeurs numériques des paramètres epsilon ϵ et sigma σ de Lennard Jones obtenus pour le carbone et l'azote du groupe nitrile, les valeurs avec les charges de Mulliken sont plus cohérentes que celles obtenues avec les charges MEP lorsqu'on les compare aux autres groupes du champ de force AUA4.

A posteriori, nous avons constaté que la distribution de charge ponctuelle MEP pour le propionitrile n'est pas cohérente avec celle de l'acétonitrile, ce qui pourrait expliquer la non transférabilité du jeu de paramètre MEP malgré son excellente représentation des propriétés de l'acétonitrile.

Par conséquent, nous pouvons proposer deux critères pour l'obtention de paramètres génériques :

1. homogénéité des distributions de charges sur les séries chimiques homologues lors de leur obtention par analyse de population des surfaces de potentiel électrostatique. L'analyse de Mulliken semble être trop simpliste et se traduit par des résultats bons mais pas excellents.
2. vérification de la pertinence physique des paramètres optimisés par comparaison à d'autres valeurs obtenues pour le même champ de force.

Le chapitre IV propose une méthodologie pour la prédiction des azéotropes de mélanges binaires. Au-delà de leur signification de non idéalité du mélange, l'importance des azéotropes est reconnue puisqu'elle conditionne directement la faisabilité et la conception des procédés de distillation. En particulier, essentielle est la capacité de prévoir si un mélange donné forme un ou plusieurs azéotropes et de calculer les conditions appropriées de composition, température et pression qui y sont associées. La méthodologie est basée sur une combinaison de propriétés macroscopiques des azéotropes fréquemment utilisées en Génie des Procédés et de propriétés de thermodynamique statistique permettant d'échantillonner correctement un système moléculaire possédant un azéotrope en progressant le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur.

La première étape exploite le fait que la constante d'équilibre macroscopique change de signe par rapport à l'unité de part et d'autre de l'azéotrope par des simulations moléculaires dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo à volume imposé (NVT) pour évaluer la valeur de la constante d'équilibre au voisinage des corps purs. Cette recherche grossière de la présence d'azéotrope constitue la première étape de la méthodologie.

La deuxième étape de la méthodologie cherche à déterminer avec précision la composition et la pression de l'azéotrope. Elle met en œuvre un processus itératif gouverné par un algorithme de type recherche par dichotomie qui progresse le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur en réalisant successivement des simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo afin d'évaluer la constante d'équilibre, et des mouvements de changement d'identité afin de pouvoir modifier la composition au sein de chacune des boîtes de simulation. Nous avons démontré que la probabilité d'acceptation de ce mouvement est égale au

produit des deux mouvements classiques d'insertion et de destruction spécifiques à l'ensemble grand canonique (μVT). La température azéotropique est maintenue constante tout au long des simulations.

Bien que couronnée de succès, la méthode proposée souffre de plusieurs insuffisances :

1. La température de l'azéotrope est fixée et la pression est cherchée, or dans les installations de distillation rencontrées en génie chimique, c'est plus souvent la pression qui est fixée et la température que l'on cherche.
2. Les bornes de l'étape d'initialisation devront dans certains cas être rapprochées des corps purs, ce qui peut exiger d'utiliser des nombres de molécules plus grands pour assurer un nombre suffisant de chaque composant dans les boîtes à l'équilibre liquide – vapeur.
3. Le choix des configurations employées entre chaque changement de technique de simulation est un choix arbitraire : on pourrait chercher à réaliser les mouvements de changement d'identité sur la configuration la plus stable ou sur une configuration choisie aléatoirement parmi l'échantillon des configurations obtenues dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo. L'incidence sur le résultat final est probablement négligeable.
4. Au cours de l'étape de changement d'identité où le potentiel chimique est postulé comme étant constant, il n'a pas été vérifié *a posteriori* que le potentiel chimique reste constant. Ceci peut induire une erreur qui est aisément compensée parce que le calcul dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo va conduire à une nouvelle égalité des potentiels chimiques entre les phases.

Les insuffisances 3 et 4 montrent que nous ne progressons pas exactement le long des courbes de coexistence liquide – vapeur. Mais de toute façon, le point azéotropique final qui est atteint est exactement déterminé par le dernier calcul d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.

En perspective, nous pouvons citer pour chacune des deux contributions respectivement :

- Vérifier les charges MEP du propionitrile avant de réaliser une nouvelle optimisation de paramètres avec les charges NBO présentées en annexe. Les charges NBO sont plus fortes que les charges MEP sur les groupes méthyle (l'atome C1 et ses hydrogènes) mais inférieures pour le groupe nitrile, tout en étant supérieures aux charges de Mulliken (voir table 1 du chapitre III et table 1 en annexe IV). Mettre en œuvre d'autres corrections évoquées dans ce chapitre comme l'utilisation de la sommation Ewald ne semble pas une priorité à court terme.
- L'extension de la méthodologie de recherche des azéotropes pour traiter des fluides réels. Elle sera possible avec quelques modifications, notamment le remplacement du mouvement de changement d'identité par une combinaison des deux mouvements classiques de l'ensemble grand canonique : insertion – destruction réalisés avec un biais configurationnel pour avoir des chances de succès raisonnables.

Références

- Agrawal R. and Kofke D.A., 1995, thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence : II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system. *Mol. Phys.*, 85, 43-59.
- Allen M.P. and D.J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Publications, ISBN 0-19-855645-4, New York, Royaume-Uni. [nouvelle édition en 2000].
- Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. and Hermans H.J., 1983, In intermolecular forces, Pullman, B., Ed., Dordrecht.
- Böhm H.J., McDonald I.R. and Madden P.A., 1983, An effective pair potential for liquid acetonitrile, *Mol. Phys.*, 49(2), 347-360.
- Böhm H.J., Lynden-Bell R.M., Madden P.A. and McDonald I.R., 1984, Molecular motion in a model for liquid acetonitrile, *Mol. Phys.*, 51(3), 761-777.
- Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., Fuchs A.H., 2002a, Monte Carlo simulation of branched alkanes and long chain n-alkanes with anisotropic united atoms intermolecular potential, *Mol. Sim.*, 28(4), 317-336.
- Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., 2002b, Prediction of Equilibrium Properties of Cyclic Alkanes by Monte Carlo Simulations – New Anisotropic United Atoms Intermolecular Potential – New Transfer Bias Method, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5483-5491.
- Bourasseau E., Haboudou, M., Boutin A., Fuchs A.H., Ungerer P., 2003, New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties, *J. Chem. Phys.*, 118(7), 3020-3034.
- Bourasseau E., 2003, Prédiction des propriétés thermodynamiques d'équilibres de fluides par simulation moléculaire, rapport de thèse, Université de Paris-sud.
- Bukowsky R., Szalewicz K., Chabalaowski C.F., Ab initio interaction potentials for simulations of dimethylnitramine solutions in supercritical carbon dioxide with cosolvents, 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7322-7340.
- Case F., Chaka A., Friend D.G., Frurip D., Golab J., Johnson R., Moore J., Mountain R.D., Olson J., Schiller M. and Storer J., 2004, The first industrial fluid properties simulation challenge, *Fluid Phase Equilibria*, 217(1), 1-10. et <http://www.cstl.nist.gov/FluidSimulationChallenge/>
- Chakhmuradov C.G. and Guseinov S.O., 1984, *Iz. Vys. Uc. Zan.*, 65-69. (en russe)
- Chapman R.G. and Goodwin S.P., 1993, A general algorithm for the calculation of azeotropes in fluid mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 85, 55-69.

- Chen B. and Siepmann J.I., 1999, Transferable potentials for phase equilibria. 3. Explicit-hydrogen description of normal alkanes, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 5370-5379.
- Chen J., Fisher K., Gmehling J., 2002, Modification of PRSK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution, *Fluid Phase Equilibria*, 200, 411-429.
- Chen C.C. and Mathias P.M., 2002, Applied Thermodynamics for Process Modelling, *AIChE Journal*, 48(2), 194-200.
- COMSEF. Computational Molecular Science and Engineering Forum. Cours en ligne relatifs à la simulation moléculaire. <http://www.ecs.umass.edu/che/am3/AIChE.html>
- Constantinou L. and Gani R., 1994, New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds, *AIChE Journal*, 40(10), 1687-1710.
- Constantinou L., Bagherpour K., Gani R., Klein J.A., Wu D.T., 1996, Computer Aided Product Design: Problem Formulations, Methodology and Applications, *Comp. Chem. Eng.*, 20(6/7), 685-702.
- Contreras O., 2002, Determinacion del equilibrio liquido-vapor de agua, aromaticos y sus mezclas mediante simulacion molecular, thèse de l'Université de Tarragone, Espagne.
- Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.L., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson D.M, Spellmeyer D.C, Fox T., Caldwell J.W. and Kollman P.A, 1995, A second generation force fields for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5179-5197.
- Delhommelle J., Granucci G., Brenner V., Millie P., Boutin A., Fuchs A.H., 1999, A new method for deriving atomic charges and dipoles for alkanes: investigation of transferability and geometry dependence, *Mol. Phys.*, 97(10), 1117-1128.
- Delhommelle J., Tschirwitz C., Ungerer P., Granucci G., Millie P., Pattou D., Fuchs A.H., 2000, Derivation of an Optimized Potential Model for Phase Equilibria (OPPE) for Sulfides and Thiols. *J. Phys. Chem. B*, 104, 4745-4753.
- De Pablo J.J. and Escobedo F.A., 2002, Perspective: Molecular Simulations in Chemical Engineering: Present and Future, *AIChE Journal*, 48 (12), 2716-2721.
- Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B., 1989, Physique statistique, Hermann, ISBN 2 7056 6065 8, Paris.
- Doherty M.F. and Perkins J.D., 1979, On the Dynamics of Distillation Process - III. The Topological Structure of Ternary Residue Curve Maps, *Chem. Eng. Sci.*, 34, 1401-1414.
- Dugas H., 2000, *Principes de base en modélisation moléculaire. Aspects théoriques et pratiques*, 5^{ème} Edition, disponible sur le WEB à l'adresse : <http://www.centrcn.umontreal.ca/~dugas>.

- Eckert E. and Kubicek M., 1996, Computing Heterogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Comp. Chem. Eng.*, 21, 347-350.
- Errington J.R. and Panagiotopoulos A.Z., 1999, A New Potential Model for the n-Alkanes Homologous Series, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6314-6322.
- Escobedo F.A. and de Pablo J.J., 1997, Pseudo-ensemble simulations and Gibbs-Duhem integrations for polymers, *J. Chem. Phys.*, 106, 2911-2923.
- Escobedo F.A., 1998, Novel Pseudo-ensembles for Simulation of Multicomponent Phase Equilibria, *J. Chem. Phys.*, 108, 8761-8772.
- Fidkowski, M.F., Malone, M.F. and Doherty M.F., 1993, Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures, *Comp. Chem. Eng.*, 17, 1141-1155.
- Francesconi A.Z., Franck E.U., Lentz H., 1975, Pressure – volume – temperature data for acetonitrile up to 450 °C and 2500 bar, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 79, 897-901. (en allemand)
- Frenkel D. and Smit B., 1996, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, Academic Press, ISBN 0-12-267370-0, San Diego. [nouvelle édition en 2002].
- Fuchs A., Boutin A., Rousseau B., 1997, Simulation moléculaire et Génie des Procédés, *Entropie*, **208**, 5-12.
- Gerbaud V., 2003, Apport de la simulation moléculaire en génie des procédés. Habilitation à Diriger les Recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Gmehling J., Menke J., Krafczyk J. and Fischer K., 1994, *Azeotropic Data*, VCH Editor: Weinheim.
- Goldstein E., Buyong M., Lii J.H. and Allinger N.L., 1996, Molecular Mechanics Calculations (MM3) on Nitriles and Alkynes, *J. Phys. Org. Chem.*, 9, 191-202.
- Goujon F., Malfreyt P., Boutin A. and Fuchs A.H., 2001, Vapour – liquid phase equilibria of n-alkanes by direct Monte Carlo simulations, *Mol. Simul.*, 27, 99-114.
- Goujon F., Malfreyt P., Boutin A. and Fuchs A.H., 2002, Direct Monte Carlo simulations of the equilibrium properties of n-pentane liquid – vapour interface, *J. Chem. Phys.*, 116 (18), 8106-8117.
- Harding S.T., Maranas C.D., McDonald C.M. and Floudas C.A., 1997, Locating all homogenous Azeotropes in Multicomponent Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 160-178.
- Harper P.M., Gani R., Kolar P., Ishikawa T., 1999, Computer Aided Molecular Design with combined molecular modeling and group contribution, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 337-347.
- Hloucha M., Deiters U.K., 1997, Monte Carlo simulations of acetonitrile with an anisotropic polarizable molecular model, *Mol. Phys.*, 90(4), 593-597.
- Hloucha M., Sum A.K. and Sandler S.I., 2000, Computer Simulation of Acetonitrile and Methanol with *ab-initio* Based Pair Potential, *J. Chem. Phys.*, 113(13), 5401-5406.

- Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R. W. and Klein M.L., 1983, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.*, 79, 926-935.
- Jorgensen W.L., Madura J.D. and Swenson C.J., 1984, Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6638-6646.
- Jorgensen W.L., Briggs J.M., 1988, Monte Carlo simulations of liquid acetonitrile with a three-site model, *Mol. Phys.*, 63(4), 547-558.
- Kiva V.N., Hilmen E.K. and Skogestad S., 2003, Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey, *Chem. Eng. Sc.*, 58, 1903-1953.
- Klamt A. and Eckert F., 2000, COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 172, 43-72.
- Kofke D.A., Glandt E.D., 1988, Monte Carlo simulation of multicomponent equilibria in a semigrand canonical ensemble, *Mol. Phys.*, 64(6), 1105-1131.
- Kofke D.A., 1993a, Gibbs-Duhem integration : a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation. *Mol. Phys.*, 78, 1331-1336.
- Kofke D.A., 1993b, Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration a long the coexistence line. *J. Chem. Phys.*, 98, 4149-4162.
- Kratzke H. and Müller S., 1985, Thermodynamic properties of acetonitrile 2. (P, ρ , T) of saturated and compressed liquid acetonitrile, *J. Chem. Thermodynamics*, 17, 151-158.
- Lagache M., 2003, La simulation de Monté Carlo et l'industrie pétrolière : développement de potentiel pour les composés organomercurés, Calcul de grandeurs thermodynamiques dérivées de gaz à condensat, rapport de thèse, Université de Paris-sud.
- Leach A.R., 1996, *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longmann, Harlow, ISBN 0-582-23933-8, Royaume-Uni.
- Mackerell A.D., Wiorkiewicz-Kuczera J. and Karplus M., 1995, All-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11946-11975.
- Martin M.G. and Siepmann J.I., 1998, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United Atom Description of n-Alkanes, *J. Phys. Chem. B*, 102(14), 2569-2577.
- Mc Quarry D.A., 1976, *Statistical Mechanics*, Harper and Collins Publishers, New York, ISBN 06-044366-9, Etats-Unis.
- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H. and Teller E., 1953, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-92.

- Mota J.P.B., 2003, Towards the atomistic description of equilibrium-based Separation Processes. 1. Isothermal Stirred-Tank Adsorber., ESCAPE 13 Proceedings, Computer-Aided Chemical Engineering, 14, 791-796, Eds. Kraslawski A., Turunen I., Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Mousa A.H.N., 1981, Vapour pressure and saturated-vapour volume of acetonitrile, *J. Chem. Therms.*, 13, 201-202.
- Müller E.A. and Gubbins K.E., 2001, Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2193-2211.
- Nath S.K., Escobedo F.A. and De Pablo J.J., 1998, On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibrium for Alkanes, *J. Chem. Phys.*, 108, 9905-9911.
- Nicolas C., 2000, Modélisation et simulation moléculaire de l'eau : prise en compte explicite de l'énergie d'induction, Rapport de stage DEA, Université de Paris-sud.
- NIST chemistry webbook, 2004, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Panagiotopoulos A.Z., 1987, Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo in a new ensemble, *Mol. Phys.*, 61, 813-826.
- Panagiotopoulos A.Z., Quirke N., Stapleton M., Tildesley D.J., 1988, Phase equilibria by simulation in the Gibbs Ensemble – Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria, *Mol. Phys.*, 63(4), 527-545.
- Panagiotopoulos A.Z., 2000, Monte Carlo Methods for Phase Equilibria, *J. Phys. Cond. Matter*, 12, R25-R52.
- Panagiotopoulos A.Z., 2001, Force Field Development for Simulations of Condensed Phases. In First International Conference on Foundations of Molecular Modeling and Simulation, *AIChE Symp. Ser.*, 97, 61-70.
- Pandit S.P. and Kofke D.A., 1999, Evaluation of a Locus of Azeotropes by Molecular Simulation, *AIChE Journal*, 45(10), 2237-2244.
- Peneloux A., Rauzy E. and Freze R., 1982, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilibria*, 8, 7-23.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. and de Azevedo E.G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium*. 3rd edition. Prentice Hall International, Upper Saddle River. ISBN 0-13-977745-8.
- Sandler S.I., 1994, *Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., New York, ISBN 0-8247-9130-4, Etats-Unis.
- Sandler S.I., 2003, Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics, *Fluid Phase Equilibria*, 201, 147-160.

- Smit B., de Smedt Ph. and Frenkel D., 1989, Computer simulations in the Gibbs ensemble., *Mol. Phys.*, 68, 931-950.
- Smit B., Karaboni S., Siepmann J.I., 1995, Computer simulation of vapor – liquid phase equilibria of n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, 102, 2126-2140.
- Shulgin I., Fischer K., Noll O. and Gmehling J., 2001, Classification of Homogeneous Azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2742-2747.
- St-Amant A., Salahub D.R., 1990, New algorithm for the optimization of geometries in local density functional theory, *Chem. Phys. Letters*, 169, 387-392.
- St-Amant A., 1991, rapport de thèse, Université de Montréal.
- Sun H., 1998, COMPASS: an *ab initio* force field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 7338-7364.
- Teja A.S. and Rowlinson J.S., 1973, The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures – IV. Critical and azeotropic states, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 529-538.
- Toxvaerd S., 1990, Equations of state of alkanes I. *J. Chem. Phys.*, 93, 4290-4295.
- Toxvaerd S., 1997, Equations of state of alkanes II. *J. Chem. Phys.*, 107, 5197-5204.
- Ungerer P., 1999, Calcul des propriétés d'équilibre et de transport de mélanges d'hydrocarbures par simulation moléculaire, rapport de thèse, Université de Paris-sud.
- Ungerer P., Boutin A. and Fuchs A. H., 1999, Direct calculation of bubble points by Monte Carlo simulation, *Mol. Phys.*, 97(4), 523-539.
- Ungerer P., Beauvais C., Delhommelle J., Boutin A., Rousseau B. and Fuchs A.H., 2000, Optimisation of the anisotropic united atoms intermolecular potentiel for n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 112(12), 5499-5510.
- Ungerer P., Boutin A. and Fuchs A. H., 2001, Direct calculation of bubble points for alkane mixtures by molecular simulation, *Mol. Phys.*, 99(17), 1423-1434.
- Vidal J., 1997, *Thermodynamique. Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière*, édition Technip, ISBN 2-7108-0715-7.
- Warowny W., 1994, Volumetric and phase behavior of acetonitrile at temperatures from 363K to 463K, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 275-280.
- Wasylikiewicz S.K., Doherty M.F. and Malone M.F. 1999, Computing All Homogeneous and Heterogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Ind. Chem. Eng. Res.*, 38, 4901-4912.
- Widagdo S. and Seider W.D., 1996, Azeotropic Distillation, *AIChE J.*, 42, 96-146.
- Widom B., 1963, Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys.*, 39, 2802-2812.

Annexe I. Outils de calcul en mécanique statistique

AI.1 L'approximation de Stirling

En thermodynamique statistique, on a souvent à manipuler des nombres très grands comme le nombre d'Avogadro par exemple. Ce calcul devient très délicat et il est intéressant de trouver une approximation pour $N!$ lorsque N est très grand. Pour simplifier la tâche, on passe de $N!$ qui est un produit $[N.(N-1).(N-2)\dots 3.2.1]$ à $\ln(N!)$ qui est la somme $\sum_1^N \ln(m)$.

Par ailleurs, on peut monter de manière graphique en traçant $\ln(x)$ en fonction de x que :

$$\ln(N!) = \sum_{m=1}^N \ln(m) \approx \int_1^N \ln(x) dx = N \ln(N) - N$$

Qui est l'approximation de Stirling de $\ln(N!)$.

Remarques

Ici la borne inférieure de l'intégrale a été prise nulle puisque N est très grand, et on sait que $x \cdot \ln(x)$ tend vers zéro quand x tend zéro.

Un calcul plus affiné de cette approximation donne : $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)^{1/2}$ mais ce terme en plus est rarement nécessaire.

AI.2 Distribution binomiale et multinomiale

Au cours de notre discussion de l'ensemble canonique, nous avons rencontré le problème de déterminer de combien de manière il est possible de diviser N systèmes distincts en groupes de telle sorte qu'il y ait n_1 systèmes dans le premier, n_2 dans le deuxième et ainsi de suite avec :

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N$$

Nous présentons ici une démonstration de la formule utilisée dans notre démonstration. Tout d'abord calculons le nombre de permutations possibles de N objets distincts, ce nombre est donné par :

$$[N.(N-1).(N-2)\dots 3.2.1] = N! \quad (\text{Pour } N \text{ objets distincts})$$

Ensuite, calculons le nombre de possibilités de partager les N objets en deux groupes différents, l'un contenant N_1 objets et l'autre le reste, c'est-à-dire $N_2 = N - N_1$.

Il y a $[N(N-1)(N-2)\cdots(N-(N_1-1))]$ manières de former le premier groupe, et $N_2! = (N - N_1)!$ manières de former le second. Le nombre total est donc le produit :

$$N(N-1)(N-2)\cdots(N-(N_1-1)) \times (N - N_1)! = \frac{N!}{(N - N_1)!} \times (N - N_1)! = N!$$

Mais de cette manière, nous avons dénombré tous les cas radicalement en faisant même tenir compte de l'ordre des différents éléments dans les différents groupes. Mais puisque ce détail est immatériel, il suffit de diviser le nombre total $(N!)$ par $N_1! \times N_2!$ (où $N_1!$ représente l'ordre dans le premier groupe et $N_2!$ dans le deuxième). On obtient le résultat désiré qui est :

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$$

Ce coefficient est appelé le coefficient binomial.

La généralisation de ce résultat pour diviser (N) éléments en (r) groupes, le premier contenant N_1 , le deuxième N_2 et ainsi de suite est facilement obtenue par :

$$\frac{N!}{N_1! \times N_2! \times \cdots \times N_r!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r N_i!}$$

Où : $N_1 + N_2 + N_3 + \cdots + N_r = N$ est connu par le coefficient multinomial.

Annexe II. Passage des moyennes statistiques aux propriétés thermodynamiques

On s'intéresse ici à l'évaluation des trois propriétés thermodynamiques utilisées lors de l'ajustement des paramètres du potentiel de Lennard Jones, à savoir la densité liquide, l'enthalpie de vaporisation et la pression de saturation.

Soit par exemple le cas d'une simulation dans l'ensemble Gibbs NVT. Dans un tel ensemble, les grandeurs suivantes sont fixées :

- Le nombre total de molécules $N = N^{vap} + N^{liq}$
- Le volume global des deux phases $V^{global} = V^{vap} + V^{liq}$
- La température du système

Les résultats recueillis directement de la simulation sont :

- Le nombre moyen de molécules dans la phase vapeur : $\langle N^{vap} \rangle$
- Le nombre moyen de molécules dans la phase liquide : $\langle N^{liq} \rangle$
- Le volume moyen de la phase vapeur : $\langle V^{vap} \rangle$
- Le volume moyen de la phase liquide : $\langle V^{liq} \rangle$
- La pression moyenne de la phase vapeur : $\langle P^{vap} \rangle$
- La pression moyenne de la phase liquide : $\langle P^{liq} \rangle$

Comment calculer les propriétés thermodynamique de référence après que les boites de simulation convergent vers les valeurs d'équilibre ?

1. Masse volumique

$$\rho^{liq} = \frac{M \cdot \langle N^{liq} \rangle}{\langle V^{liq} \rangle \cdot N_A}$$

Avec M et N_A qui représentent respectivement la masse molaire et le nombre d'Avogadro.

2. Enthalpie de vaporisation

L'enthalpie de vaporisation représente la différence à l'équilibre entre l'enthalpie de la phase vapeur et celle de la phase liquide :

$$\Delta H_{vap} = H^{vap} - H^{liq}$$

$$\text{avec : } H^{liq} = \left(\langle U_{liq}^{int} \rangle + \langle U_{liq}^{ext} \rangle + \langle P_{liq} \cdot V^{liq} \rangle \right) \frac{N_A}{\langle N^{liq} \rangle}$$

$$\text{et } H^{vap} = \left(\langle U_{vap}^{int} \rangle + \langle U_{vap}^{ext} \rangle + \langle P_{vap} \cdot V^{vap} \rangle \right) \frac{N_A}{\langle N^{vap} \rangle}$$

U^{int} sont les énergies intramoléculaire et U^{ext} les énergies intermoléculaires des phases liquide et vapeur selon l'indice.

En supposant que le volume de la phase liquide négligeable devant celui de la phase vapeur ($\langle V^{liq} \rangle \ll \langle V^{vap} \rangle$), en négligeant l'énergie intermoléculaire en phase vapeur (condition d'un gaz parfait, $U^{ext}=0$ qui peut s'appliquer aux gaz réels à faible pression) et en considérant l'égalité de la contribution intramoléculaire en phase liquide et vapeur $\langle U_{vap}^{int} \rangle = \langle U_{liq}^{int} \rangle$, l'expression de l'enthalpie de vaporisation se réduit à :

$$\Delta H_{vap} \approx -U_{liq} + RT$$

Ceci signifie qu'on peut déterminer, dans ces conditions, les valeurs de la masse volumique liquide et de l'enthalpie de vaporisation par une seule simulation NPT en phase liquide.

3. Pression de vapeur saturante

La pression est évaluée au cours de la simulation à l'aide du théorème du viriel :

$$P = \left\langle \frac{1}{3V} \left(3Nk_B T - \sum_i \sum_j (r_i - r_j) \frac{dU_{ij}}{dr_{ij}} \right) \right\rangle$$

Annexe III. Code de calcul GIBBS

AIII.1 Description générale du code de calcul utilisé

Le code Gibbs utilisé dans sa version 2.5.1, conçu par le laboratoire de chimie physique de l'Université de Paris XI d'Orsay, est destiné à calculer les propriétés à l'équilibre de fluides par simulation moléculaire en utilisant une méthode de Monte Carlo. Ses principales possibilités sont les suivantes :

- calcul de propriétés monophasiques par une simulation de Monte Carlo dans les ensembles statistiques NVT, NPT.
- calcul d'équilibres de phase diphasiques (L-V, L-L) ou multiphasiques (L-L-V, ...): simulation dans l'ensemble de Gibbs à volume global imposé ou à pression imposée

Les fluides qu'il est possible de prendre en compte sont des corps purs ou des mélanges dans lesquels les molécules peuvent être rigides ou flexibles.

Les formes suivantes d'énergie peuvent être prises en compte :

- énergie de dispersion-répulsion (centres de Lennard-Jones); seule l'énergie d'interaction avec les centres situés en-deçà d'une distance spécifiée (cut-off) est calculée explicitement, et une correction à longue distance est appliquée au-delà. Des règles de mélange simples (Lorentz-Berthelot, Kong) peuvent être prises en compte pour le calcul des termes croisés.
- énergie électrostatique (charges électrostatiques ponctuelles et dipôles); deux méthodes numériques sont disponibles : troncature des interactions entre molécules séparées par une distance supérieure au cut-off ou sommation d'Ewald qui prend mieux en compte les simulations à longue distance entre les molécules de la boîte originale et leurs répliques dans les boîtes images créées par les conditions aux limites périodiques. (dans la version 2.5.1, la sommation d'Ewald n'a pas été validée entièrement).
- énergie de polarisation (ou induction), c'est-à-dire l'action du champ électrique sur les centres de Lennard-Jones, considérés comme polarisables.
- énergie de pliage et de torsion uniquement pour les molécules flexibles.

Dans le cas des molécules rigides, les positions des centres de Lennard-Jones et des charges électrostatiques peuvent être choisies librement.

Dans le cas des molécules flexibles, construites sur le modèle des alcanes, les centres de Lennard-Jones peuvent être placés sur les atomes de carbone (potentiel d'Atomes Unifiés ou UA) ou sur la bissectrice externe des angles C-C-C (potentiel d'Atomes Unifiés Anisotropes ou AUA). La distance entre deux centres de force voisins est constante pour une même molécule. Les charges électrostatiques et les dipôles,

si l'on veut les prendre en compte, sont localisées sur les carbones et les hydrogènes ; la distance C-H étant imposée.

Afin de générer les configurations, les mouvements suivants sont implantés :

- translation d'une molécule ;
- rotation d'une molécule ;
- recroissance partielle des molécules flexibles ;
- rotation d'un centre autour de ses plus proches voisins pour les molécules flexibles ;
- changements de volume ;
- transferts entre phases ;

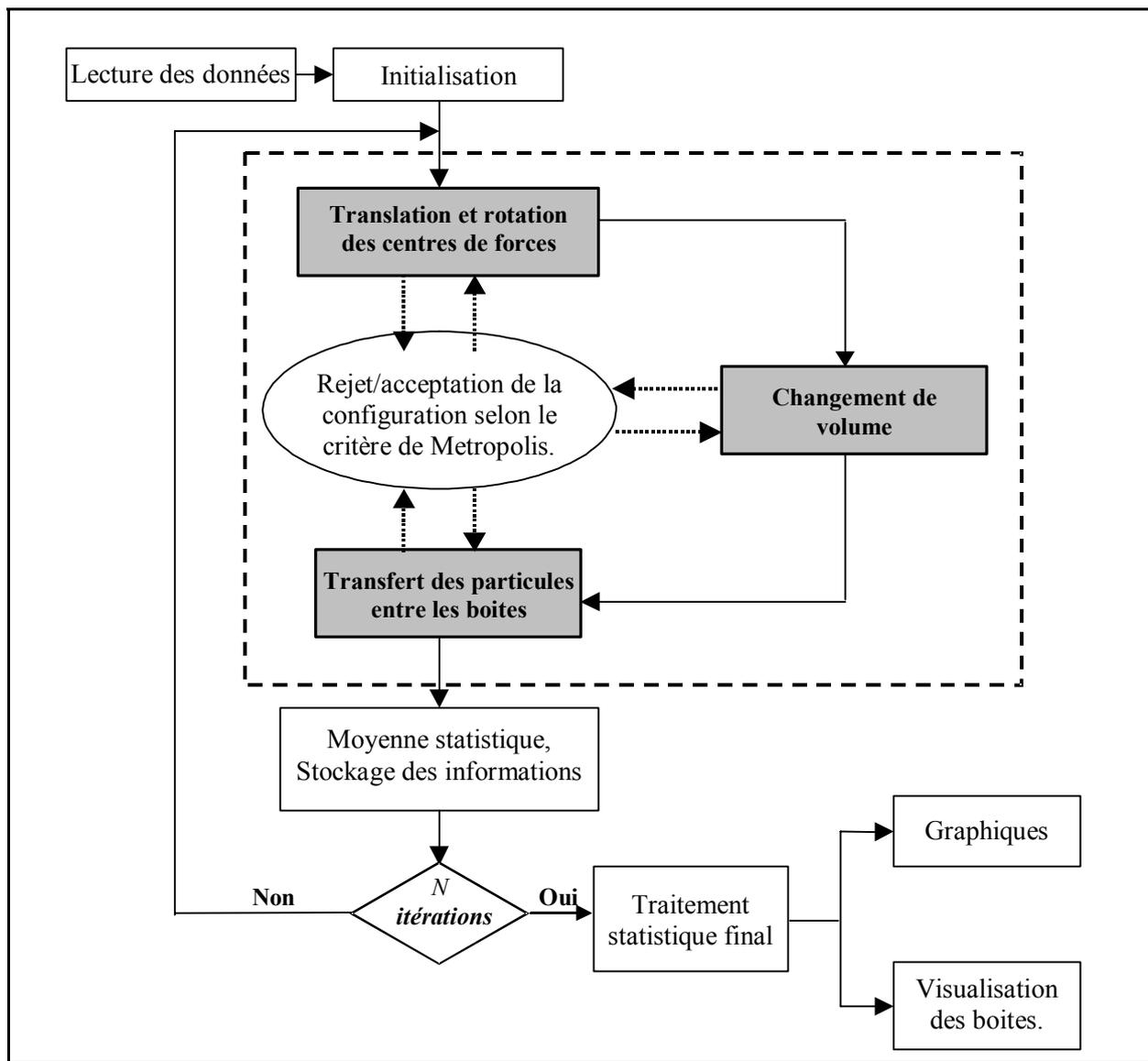
Les mouvements de recroissance partielle et de transfert mettent en œuvre des techniques de biais configurationnel pour les molécules flexibles. L'amplitude des mouvements de translation, de rotation et de changement de volume est optimisée au cours de la simulation pour obtenir le taux moyen d'acceptation désiré.

Le code Gibbs, écrit en Fortran 90, fonctionne en mode batch : il lit les données dans trois fichiers d'entrée (*control.dat*, *potparam.dat* et *molécule.dat* dont nous présenterons des exemples ci-après) et écrit des fichiers de résultats. Pour visualiser et traiter les résultats, nous avons eu recours aux utilitaires comme :

- *plotmtv* et *xmgrace* pour afficher l'évolution des grandeurs telles que la masse volumique, la pression, l'énergie, etc.
- *rasmol* pour visualiser la disposition des molécules dans le système.
- le post-traitement *post-gibbs* pour calculer les principales valeurs moyennes sur un intervalle à partir des fichiers de résultats selon le principe de variance par bloc décrit dans le chapitre II.

AIII.2 Organigramme simplifié

Nous avons présenté ci-dessous un organigramme simplifié qui met en évidence les différentes étapes de calcul suivies par le code, et l'adaptation de l'algorithme de Metropolis à l'ensemble de Gibbs.



AIII.3 Fichiers d'entrée

AIII.3.a. molecule.dat

Le fichier aceto.dat avec les charge Mulliken, lorsque la molécule est considérée flexible.

```

3                               ! Nombre de sites Lennard-Jones
1  1  2       1
2  2  1  3  8
3  1  2       8
6                               ! Nombre de charges poctuelles
-0.40      0      1
 0.16      2      1
 0.16      2      1
 0.16      2      1
 0.15      0      2
-0.23      0      3
1
  
```

Le fichier aceto.dat avec les charge MEP, lorsque la molécule est considérée rigide.

```

3          ! Nombre de sites Lennard-Jones
1  -1.192  0.151 -0.472   1
2  -1.192  1.619 -0.473   8
3  -1.192  2.796 -0.472   8
6          ! Nombre de charges ponctuelles
-0.62     -1.192  0.151 -0.472
 0.47     -1.192  1.619 -0.473
 0.21     -0.157 -0.222 -0.471
 0.21     -1.708 -0.224  0.424
 0.21     -1.709 -0.224 -1.367
-0.48     -1.192  2.796 -0.472
1

```

AIII.3.b. control.dat

```

.true.     ! .true. si AUA model, .false. si UA model
1          ! règle de mélange : 1 pour Lorentz-Berthelot, 2 pour Kong,
1          ! Type du fichier Rasmol (LCP : 1; IFP : 0)
.false.    ! .true. si Ubend=k*(cos(teta)-cos(teta0))**2,
           ! .false. si Ubend=k*(teta-teta0)**2
.false.    ! .true. si Utors=sum(An*cos(n*phi)),
           ! .false. si Utors=sum(An*(cos(phi))**n)
1          ! le nombre de type de molécule du système
1 .true.   ! 1 si la molécule est flexible sinon 0 /
           ! .true. si on calcul la contribution électrostatique
.false.    ! .true. if induction energy calculated
.false.    ! si .true. utiliser la summation Ewald
.false.    ! calculer les propriétés thermodynamiques dérivées
0          ! max_cycle_ind_conv
0.001     ! err_ind_conv minimum error for dE2/dE2 (electric field)
5         ! le nombre de vecteur réciproques k
0.30     ! le paramètre  $\alpha$  de la sommation ewald
2         ! number of boxes
.false.    ! .true. s'il s'agit d'un calcul d'adsorption
'aceto.dat' ! le fichier molécule.dat
1.1 1.1   ! le déplacement max des molécule de type 1 dans les boites 1 et 2
1.0 1.0   ! l'angle de déplacement max des molécules de type 1 dans les boites
0.1 0.1   ! le taux de variation en volume max dans les deux boites
0.5      ! probabilité d'acceptation de tous les mouvements Monte Carlo
10 5     ! number of random trial in bias configuration move and nbkincr
10       ! number of trial positions for the first bead
0.0     ! cutoff, =0.0 means cutoff=Lbox/2
0.1     ! minimum distance for energy calculation
443.15  ! temperature in kelvin
8.8764e5 ! pressure in Pa
.true.   ! use old ajustment for dispmax and anglemax
.true.   ! create a new configuration if true otherwise use conf.dat
1        ! if 1=NVT 2=NPT 3=GCMC
3        ! number of runs
200000  0.40 0.40 0.20 0.0 0.00 0.00 0.00 1000 20000 1000 5000 .true.
300000  0.35 0.35 0.28 0.0 0.02 0.00 0.00 1000 20000 1000 5000 .true.
2500000 0.10 0.10 0.10 0.0 0.005 0.695 0.00 1000 20000 1000 5000 .true.
100     ! number of orientational trials for creating a molecule
30.0 30.0 30.0 ! box length 1
30.0 30.0 30.0 ! box length 1
100     ! number molecules of type 1 for box 1
100     ! number molecules of type 1 for box 1
!nstep P_tr P_rot P_int P_int_rot P_vol P_transf P_gcmc n_avg n_cp n_sav n_adj calc_p
reset_ave_JT

```

AIII.3.c. potparam.dat

```
3      ! number of centre of type in this file

1          ! centre of force type 1 (CH3- AUA4)
3.6072    120.15    ! sigma (A) and epsilon (K)
15.03     2.22      ! mass (g/mol)

2          ! centre of force type 2 (C hloucha CN1)
3.2183    95.519   ! sigma (A) and epsilon (K)
12.011    ! mass (g/mol)

3          ! centre of force type 3 (N hloucha CN1)
3.5638    162.41   ! sigma (A) and epsilon (K)
14.0067

2          ! nbre de dist

1 2        ! entre i et j
1.457

2 3        ! entre i et j
1.168

1          ! nbre de ben

1 2 3
1
24300.0
180.0

0          ! nbr de torsion

8          ! number of differnt AUA types
1 0.21584 ! AUA tupe, CH3 displacement AUA4
2 0.38400 ! AUA type, CH2 displacement AUA4
3 0.336   ! AUA type, CH displacement AUA4 - CYC
4 0.64599 ! AUA type, CH displacement AUA4
5 0.000   ! AUA type, CH2 oléfine
6 0.000   ! AUA type, CH oléfine
7 0.000   ! AUA type, bond AUA
8 0.000   ! AUA type, aucun
```

Annexe IV. Analyse de population complémentaire

A l'aide du logiciel Gaussian03, nous avons réalisé l'optimisation de géométrie et l'analyse de population de plusieurs molécules de la famille des nitriles linéaire : acétonitrile, propionitrile, n-butyrionitrile et d'un nitrile polyfonctionnel, HOCH₂CN. La Table 1 présente les résultats des analyses de Mulliken et NBO pour diverses fonctionnelles de la densité avec une base TZVP. La fonctionnelle BP86 et la base TZVP sont équivalentes à celles prises pour les calculs avec le code DeMon présenté dans le chapitre III.

Molécule	Fonctionnelle de la densité, base TZVP					
	B3 LYP		PW9		BP86	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
acétonitrile	C1 : -0,41	C1 : -0,70	C1 : -0,41	C1 : -0,74	C1 : -0,45	C1 : -0,73
	C2 : +0,04	C2 : +0,27	C2 : -0,02	C2 : +0,25	C2 : +0,05	C2 : +0,26
	N : -0,13	N : -0,32	N : -0,08	N : -0,30	N : -0,14	N : -0,30
	H : +0,16	H : +0,25	H : +0,17	H : +0,26	H : +0,18	H : +0,26
	μ : 3,99 D	μ : 3,99	μ : 3,96	μ : 3,96	μ : 3,97	μ : 3,97
propionitrile	N1 : -0,12	N1 : -0,32	N1 : -0,07	N1 : -0,30	N1 : -0,13	N1 : -0,31
	C2 : -0,35	C2 : -0,57	C2 : -0,37	C2 : -0,61	C2 : -0,39	C2 : -0,60
	C3 : -0,26	C3 : -0,50	C3 : -0,27	C3 : -0,52	C3 : -0,30	C3 : -0,52
	C4 : 0,00	C4 : +0,27	C4 : -0,04	C4 : +0,26	C4 : 0,03	C4 : +0,26
	H5 : 0,14	H5 : 0,21	H5 : 0,14	H5 : 0,22	H5 : 0,15	H5 : 0,22
	H6 : 0,13	H6 : 0,21	H6 : 0,14	H6 : 0,22	H6 : 0,15	H6 : 0,22
	H7 : 0,13	H7 : 0,21	H7 : 0,14	H7 : 0,22	H7 : 0,15	H7 : 0,22
	H8 : 0,16	H8 : 0,24	H8 : 0,16	H8 : 0,25	H8 : 0,17	H8 : 0,25
	H9 : 0,16	H9 : 0,24	H9 : 0,16	H9 : 0,25	H9 : 0,17	H9 : 0,25
μ : 4,10 D	μ : 4,10 D	μ : 4,04 D	μ : 4,04 D	μ : 4,07 D	μ : 4,0 D	
n-butyrionitrile	C1 : +0,01	C1 : +0,28	C1 : -0,04	C1 : +0,26	C1 : +0,03	C1 : +0,26
	C2 : -0,34	C2 : -0,59	C2 : -0,34	C2 : -0,63	C2 : -0,38	C2 : -0,62
	C3 : -0,21	C3 : -0,37	C3 : -0,25	C3 : -0,39	C3 : -0,26	C3 : -0,39
	C4 : -0,29	C4 : -0,50	C4 : -0,29	C4 : -0,53	C4 : -0,32	C4 : -0,52
	H5 : 0,14	H5 : 0,21	H5 : 0,14	H5 : 0,22	H5 : 0,15	H5 : 0,22
	H6,7 : 0,11	H6,7 : 0,20	H6,7 : 0,12	H6,7 : 0,21	H6,7 : 0,13	H6,7 : 0,21
	H8,9 : 0,13	H8,9 : 0,20	H8,9 : 0,14	H8,9 : 0,22	H8,9 : 0,15	H8,9 : 0,21
	H10,11 : 0,15	H10,11 : 0,24	H10,11 : 0,15	H10,11 : 0,25	H10,11 : 0,17	H10,11 : 0,25
	N 12 : -0,11	N 12 : -0,32	N 12 : -0,05	N 12 : -0,30	N 12 : -0,12	N 12 : -0,31
μ : 4,24 D	μ : 4,24 D	μ : 4,19 D	μ : 4,19 D	μ : 4,22 D	μ : 4,22 D	
HOCH ₂ CN	C1 : -0,12	C1 : -0,17	C1 : -0,15	C1 : -0,21	C1 : -0,16	C1 : -0,20
	C2 : 0,00	C2 : +0,22	C2 : -0,06	C2 : +0,21	C2 : 0,00	C2 : +0,21
	N3 : -0,11	N3 : -0,29	N3 : -0,06	N3 : -0,28	N3 : -0,12	N3 : -0,28
	O4 : -0,36	O4 : -0,65	O4 : -0,33	O4 : -0,63	O4 : -0,34	O4 : -0,63
	H5 : +0,28	H5 : +0,46	H5 : +0,27	H5 : +0,46	H5 : +0,28	H5 : +0,46
	H6 : +0,16	H6 : +0,22	H6 : +0,16	H6 : +0,24	H6 : +0,17	H6 : +0,23
	H7 : +0,16	H7 : +0,20	H7 : +0,16	H7 : +0,21	H7 : +0,17	H7 : +0,21
	μ : 2,99 D	μ : 2,99 D	μ : 2,89 D	μ : 2,89 D	μ : 2,93 D	μ : 2,93 D

acétonitrile : H3 C(1) - C(2) - N(3)

propionitrile : H(5)H(6)H(7)-C(2)-C(3)-H(8)H(9)-C(4)-N(1)

n-butyrionitrile : H(5)H(6)H(7)-C(2)-C(3)-H(8)H(9)-C(4)-H(10)H(11)-C(1)-N(12)

HOCH₂CN : H(5)-O(4) -C(1)H(6)H(7)-C(2)-N(3)

Table 1. Charges ponctuelles Mulliken et NBO pour plusieurs fonctionnelles de la densité et plusieurs nitriles.

Par rapport aux résultats du chapitre III, on note :

- des différences significatives pour l'analyse de Mulliken qui n'est pas expliquée (même nom de la fonctionnelle, même base d'orbitale atomique) si ce n'est que les logiciels sont différents.
- une homogénéité entre les différents nitriles pour les charges sur chaque atome. Ainsi pour la fonctionnelle BP86, la charge NBO sur l'atome d'azote varie entre 0,3 et 0,31 pour les trois nitriles linéaires.
- l'insensibilité des charges NBO en fonction de la fonctionnelle, tandis que les charges Mulliken y sont sensibles.
- Les charges NBO sont plus fortes que les charges MEP sur les groupe méthyle (l'atome C1 et les hydrogènes) mais inférieure pour le groupe nitrile, tout en étant supérieure aux charges de Mulliken (voir table 1 chapitre II).

In fine, les charges NBO représentent un ensemble cohérent, qui satisfait donc un des critères de transférabilité énoncés dans le chapitre III et, par sa nature moins simpliste que l'analyse Mulliken mériterait d'être testée pour réalisée des simulations moléculaires des nitriles.