

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION
MOLECULAIRE, LATA2M



MEMOIRE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Théorique et Modélisation

Par

Madame Sari Ali Fatéma Zohra Batoul

Sur le thème

Modélisation des Diagrammes d'Equilibres Liquide-Vapeur
À l'aide du modèle COSMO-RS

Président	Pr Sidi Mohamed MEKELLECHE	UABB-Tlemcen (Algérie)
Encadreur	Pr Latifa NEGADI	UABB-Tlemcen (Algérie)
Examineur	Dr. Nouria BABA AHMED	UABB-Tlemcen (Algérie)

Année universitaire : 2016-2017

*Je dédie mon travail à ma mère qui m'a
entourée de son amour et de son soutien
indéfectible malgré toutes les difficultés, à mes
grand parents qui ont toujours étaient là pour
moi, à mon très chère père, à mon frère Ali et
à ma sœur Amina, ainsi qu'à tous les
membres de ma famille en particulier mon
jeune époux Yacine .*

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier Dieu de m'avoir fourni le courage, la patience et la persévérance sans laquelle il serait impossible d'entreprendre ce travail.

J'exprime sincèrement ma gratitude à l'équipe de formation du master de chimie théorique et modélisation(CTM), et leur constant soutien pour cette thèse, et durant tout le parcours de master, ainsi qu'à l'ingénieur du laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation(LATAM), pour sa disponibilité, et sa patience.

Je remercie sincèrement mon encadrant Latifa Negadi, Directrice du laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation(LATA2M), pour son soutien, ses conseils utiles et sa disponibilité ; elle a su me consacrer un peu voir beaucoup de son temps précieux afin de me permettre d'accomplir ce travail de thèse.

De même, j'aimerais remercier le Prof. Sidi Mohamed MEKELLECHE responsable du master de chimie théorique(CTM) pour ses précieux conseils et son soutien constant pendant toute cette période de master.

Je suis très reconnaissante au Professeur : MmeWafaa Benchouk, Mme Amina Negadi, Mr. Bachir Mostefa-Kara, Mr Charif Imad Eddin, et Mme Bellifa Khadija pour avoir très généreusement partagés leurs savoir et leurs connaissances avec nous, leurs étudiants, et je les remercie de m'avoir soutenu jusqu'au bout.

Je remercie sincèrement les membres du jury, à savoir : Pr Sidi Mohammed Mekelleche et Dr Nouria Baba Ahmed pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Mes sincères remerciements à tous les membres du corps professoral du département de chimie, ils ont été comme une deuxième famille pour moi.

Mes parents, mes grands-parents, mes frères et sœurs, mes tantes, mes oncles, et mes cousins tous sans exceptions, m'ont toujours soutenue, encouragée et citées dans leurs prières, grâce à eux que j'ai pu surmonter les différents obstacles pendant toutes ces années.

Sans oublié mes amis et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à achever ce travail et à passer au-delà des difficultés rencontrés au cours de ces années.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Le Modèle COSMO-RS	
I.1. Généralités sur les modèles de solvation du continuum diélectrique	8
I.1.1. Définition du modèle basique	9
I.1.2. La cavité	10
I.1.3. Solution du problème électrostatique	12
I.1.4. Les méthodes des charges de surface apparentes (ASCMS)	14
I.2. COSMO (Conductor-like Screening Model).....	15
I.2.1.Principe du modèle COSMO	15
I.2.2.Limitation de COSMO	16
I.3. Modèle COSMO-RS	16
I.3.1. Présentation général du modèle COSMO-RS	16
I.3.2. COSMO (CONductor-like Screening MOdel	18
I.4. Calcul quantique COSMO/QM	18
I.5. Calcul thermodynamique statistique	21
I.3.2.2.1. Moyenne σ	22
I.3.2.2.2. Profile- σ	22
I.6. Interactions entre deux segments en contacte	23
I.7. Les interactions dispersives (intercalations de vdW)	24
I.8. Interaction électrostatique misfit	26
I.9. Les interactions de la liaison hydrogene	28
I.10. Le passage des interactions de surface de contacte à la thermodynamique des fluides	29
I.3.3. Détails techniques d'un Calculs COSMO-RS	32
I.3.4. Paramétrisation de COSMO-RS.....	35

Chapitre II : Modélisation des diagrammes de phases ELV

II.1. Diagramme de phase : binaire et ternaire (ref : cosmoTherm manual)	43
II.2. Systèmes étudiés	44
II.3. Présentation du programme COSMOThermX	46
II.4. Résultats et discussion	53
Conclusion Générale	63

Introduction Générale

Une grande partie de l'ingénierie chimique dépend fortement de la connaissance des propriétés thermodynamiques et thermo-physiques des solutions et des mélanges liquides, la connaissance de ses propriétés est nécessaire pour les applications suivantes : procédés de séparation comme la distillation liquide, l'extraction liquide, dissolution de solides, cristallisation de la solution, distillation extractive, l'absorption et l'adsorption...etc

Etant donné que presque tous les processus en chimie ou en biochimie se déroulent dans la phase condensée, principalement dans les fluides, la bonne manipulation théorique et computationnelle des molécules en solution et une bonne prédiction du comportement et des propriétés thermodynamiques des systèmes soluté-solvants à l'aide de calculs théorique est devenue l'un des défis actuels les plus importants pour la chimie informatique.

En raison de l'énorme importance technique de la connaissance du comportement thermodynamique des systèmes fluides, et du manque de méthodes de prédiction plus rigoureuses ; de puissantes approches ont été développées par des ingénieurs en chimie au cours du siècle dernier dans le but d'estimer ces données. On peut distinguer deux approches de calcul thermodynamique :

- Première approche : Les méthodes basées sur l'interpolation ou l'extrapolation d'un ensemble de données thermodynamiques expérimentales d'un système, par exemple les modèles de coefficients d'activité, le modèle NRTL ou UNIQUAC, et les modèles d'équation d'état (par exemple, les équations d'état Soave Redlich Kwong ou Peng Robinson).*
- Deuxième approche : il existe des méthodes indépendantes des données thermodynamiques expérimentales des solutions ou de mélanges donnés, dans ces méthodes les estimations sont obtenues uniquement à partir de la structure moléculaire comme par exemple les méthodes de contribution de groupe GCMs.*

Les méthodes de contribution de groupe GCMs sont actuellement considéré comme le moyen le plus fiable et le plus acceptable pour la prédiction des coefficients d'activité et d'autres données thermodynamiques de composés se trouvant dans des mélanges liquides à plusieurs constituants, et ce sans utilisation explicite de données expérimentales de mélanges.

De telles prédictions de coefficients d'activité sont souvent d'une grande valeur pour les ingénieurs chimistes dans la synthèse et la conception des procédés chimiques, car souvent pour certains mélanges, les données expérimentales sont soit non disponibles dans les banques

de données, soit impossible à mesurer à des coûts abordables. UNIFAC est une des méthodes GCM les plus utilisées et probablement la plus précise.

COSMO-RS est entre autres, un modèle apparenté de ces méthodes, car bien qu'il ait été développé, par Klamt et ses collaborateurs indépendamment des GCM, à partir d'une classe très différente de modèles de solvation utilisés dans la chimie computationnelle, il possède néanmoins des points communs (quelques analogies) avec la méthode UNIFAC.

Comme dans UNIFAC, les interactions moléculaires dans la phase condensée sont essentiellement considérées comme des interactions par paires (deux-à-deux) d'éléments de surface moléculaire. Mais à la différence de la méthode UNIFAC, l'énergie d'interaction de deux éléments de surface moléculaire n'est pas décrite par des paramètres de groupe par paire, mais exprimée par une fonctionnelle générique de descripteurs locaux de la surface (generic functional of local surface descriptors), qui peut être calculée à partir de la surface de contact moléculaire des molécules utilisant des méthodes de chimie quantique.

Le descripteur le plus important utilisé dans COSMO-RS est la densité locale de charge de polarisation σ , cette dernière est induite sur la surface moléculaire si la molécule est insérée dans un conducteur virtuel. Ce descripteur peut être calculé à coûts raisonnables par des programmes de chimie quantique utilisant le modèle de solvation du continuum CSM.

En réalité COSMO, n'est dans son principe, rien d'autre qu'une variante plus efficace des modèles CSM. Il évite la solution compliquée des conditions aux limites des diélectriques en rapprochant (approximant) les charges de polarisation d'un milieu diélectrique de permittivité ϵ avec les charges de polarisation mis à l'échelle d'un conducteur, où le facteur de mise à l'échelle est $f(\epsilon)=\epsilon-1/\epsilon+0.5$. Ainsi, seul l'état limite beaucoup plus simple d'un conducteur apparaît dans les équations.

Ainsi on en conclut que COSMO-RS est une méthode prédictive pour les équilibres thermodynamiques des fluides et des mélanges liquides qui utilisent une approche de la thermodynamique statistique basée sur les résultats des calculs de chimie quantiques. COSMO-RS est considéré comme étant une méthode de simulation basée sur un champ de force moléculaire d'un côté et sur les méthodes de contribution de groupes d'un autre côté. Ce modèle permet le calcul rationnel de beaucoup de propriétés que d'autres méthodes ont du mal à prédire.

*On rencontre dans la littérature l'application du modèle COSMO-RS dans différentes études et recherche, notamment dans la prédiction des propriétés d'équilibre liquide-vapeur de différents systèmes binaires et ternaires. Comme par exemple l'article de **Anna Zaitseva (2014)** qui détermina l'équilibre liquide-vapeur isotherme de système binaire composé de furfural+ (MIBK, 2-butanol, 2-méthyl-2-butano, ainsi que l'article de **Zhenmin Bai (2016)** dans lequel les propriétés d'équilibre liquide-vapeur de systèmes chimiques réactives contenant du formaldéhyde ont été prédits à l'aide du modèle COSMO-RS. Ou encore l'étude de **Funmilola Avoseh (2017)** sur le comportement thermodynamique de mélanges binaires constitués de méthyl isobutyl kétone MIBK + (1-propanol ou 2-propanol), toujours réalisé à partir de la méthode COSMO-RS. Toutes ces études démontrent et affirment que COSMO-RS s'avère être un bon modèle de prédiction des propriétés thermodynamique des équilibres liquide-vapeur.*

*COSMO-RS est aussi une méthode très utile dans la conception de médicament selon l'article de **Hirota Ikeda (2005)**, dans cette article la solubilité de différents médicaments dans différents solvants est prédite à l'aide de la méthode COMO-RS, et la qualité des résultats obtenu permis de conclure la précision et l'utilité de COSMO-RS dans ce genre d'étude.*

*On retrouve aussi dans la littérature une étude très intéressante réalisé par **Oumar Toure** dans le cadre d'une thèse de doctorat, ayant pour titre « la prédiction des propriétés d'équilibre dans les milieux biologiques et alimentaires par le modèle COSMO-RS ». Ce qui est intéressant dans le travail de thèse de **Toure** est que cette ingénieur ait développé une modification du modèle COSMO-RS d'origine pour l'adapter aux mélanges qu'il a choisi d'étudier afin d'obtenir plus de précision, et c'est ce qui arrive souvent avec le modèle COSMO-RS (il est souvent modifié selon les cas étudiés). Je vous invite fortement à lire sa thèse qui contient tous les détails et explications sur COSMO-RS et son application pour la prédiction de telles propriétés.*

Ce mémoire présente une description de la théorie COSMO-RS, et son application sur des mélanges binaires contenant des produits dérivés de la biomasse tel que le furfural, le glycérolé et le méthyl Isobutyl Ketone (MIBK), ce dernier étant principalement utilisée comme dénaturant et comme solvant dans les produits cosmétiques, dans la peinture et dans les laques, et aussi utilisé comme excipient dans les médicaments.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

a. Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents principes nécessaires à la compréhension du modèle COSMO-RS. Tout d'abord, une définition des

modèles CSM (*continuum Solvation Modele*) et une brève explication des méthodes ACS (*apparent charge surface*) ont été présentées pour ensuite introduire une description du principe du modèle COSMO qui n'est autre qu'une variante des modèles ACS. S'en suit une présentation du modèle COSMO étendu au solvant réel c'est-à-dire COSMO-RS (*COnductor-like Screening Model for Real Solvent*) incluant le principe, le concept d'interaction dans COSMO-RS, les calculs quantique et thermodynamiques, et quelque détail de calcul, et enfin sa paramétrisation

b. Le second chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires suivants :

- Eau + glycérol
- méthanol + glycérol
- éthanol+ glycérol
- furfural+ 2-butanol
- furfural+ methyl isobutyl ketone
- furfural+ toluene
- méthyl isobutyl ketone (MIBK) + 2-butanol
- méthyl isobutyl ketone+ 2-Ethyl-1-hexanol
- propanol+ methyl isobutyl ketone
- 2-Propanol + methyl isobutyl cétone

Les calculs ont été effectués à différentes températures (pour chaque système). Cette plage de température ayant été sélectionnée selon la disponibilité des données expérimentales dans la littérature.

Les résultats obtenus à l'aide des différents modèles ont été comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature afin de mettre en évidence la capacité des modèles à prédire ces propriétés thermodynamiques d'intérêt environnementaux.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Le Modèle COMSO-RS

Introduction

Le modèle d'écrantage des conducteurs COSMO est une variante des modèles de solvation du continuum diélectrique, et il est devenu très populaire en raison de la simplicité des algorithmes utilisés dans le logiciel, de la stabilité numérique et de sa grande insensibilité en ce qui concerne les erreurs des charges périphériques. Le modèle avancé COSMO-RS, c'est-à-dire COSMO pour solvant réel, est une théorie de la thermodynamique statistique basée sur les densités de charge de polarisation COSMO, qui surmonte plusieurs des limitations et des lacunes théoriques des modèles de continuum diélectrique (CSMs). En raison de sa capacité à traiter des mélanges à des températures variables, Il est devenu très populaire en génie chimique et dans de vastes domaines de chimie physique et médicale.

COSMO-RS peut être actuellement considéré comme le modèle le plus précis pour la prédiction des énergies de solvation. Ce chapitre présente une description du concept des modèles de solvation du continuum diélectrique et du modèle COSMO-RS.

Afin de bien comprendre le principe de l'approche COSMO-RS, nous commencerons par présenter les modèles CSM's pour pouvoir par la suite introduire le concept des méthodes ASCs puis le principe de COSMO, ce dernier étant dérivé des modèles ASCs. Et enfin nous présenterons la théorie de COSMO-RS et toutes les équations et notions associées ce modèle.

I.1. Généralités sur les modèles de solvation du continuum diélectrique :

Les modèles continuum ont été introduits il y a plus d'un siècle, dans des versions très simplifiées, donnant des résultats d'une importance remarquable à l'aide d'instruments de calcul pas très complexes. Ces modèles ont été utilisés depuis plus de 50 ans et sont encore utilisés dans des versions plus détaillées, mais l'étape essentielle qui ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude des effets des solvants a atteint son apogée avec les descriptions quantique des molécules.

Les modèles continuum sont en fait le concept idéal pour décrire les effets des solvants dans l'approche de la mécanique quantique. Le stimulus initial a été de reconnaître que la description quantique du potentiel électrostatique généré par la distribution de charge d'une molécule pourrait représenter un outil analytique et interprétatif valable pour étudier les interactions intermoléculaires.

I.1.1. Définition du modèle basique

Un modèle du continuum dans les sciences moléculaires peut être défini comme un modèle dans lequel un grand nombre de degrés de liberté des constituants d'une particule sont décrits d'une façon continue, usuellement au moyen d'une fonction de distribution. (Tomasi et *al.*, 2005).

Les modèles CSMs sont des modèles focalisés (focused-model). Les modèles focalisés peuvent être exploités pour un grand nombre de systèmes comme par exemple : un soluté dans un solvant, la partie active d'un enzyme, une seule molécule dans un liquide pur ou un gaz, un seul composant dans un système homogène. Le concept des modèles focalisés est de diviser le système entier en deux parties, une partie F dite partie focalisée et une partie R représentant le reste du système, la partie F est traitée avec plus de détail et de précision que la partie R.

L'hamiltonien total du système (\hat{H}^{FR}) s'écrit comme la somme des contributions du soluté, du solvant et de l'interaction soluté-solvant

$$\hat{H}^{FR}(f, r) = \hat{H}^F(f) + \hat{H}^R(r) + \hat{H}^{int}(f, r) \quad (I-1)$$

Où f et r représentent les degrés de liberté des parties F et R respectivement.

Dans les modèles de solvation du continuum le terme \hat{H}^F représente le soluté, $\hat{H}^R(r)$ représente le solvant, et \hat{H}^{int} représente l'interaction soluté-solvant. Dans ces modèles le terme qui représente le solvant est éliminé, et l'hamiltonien du système est réduit à un hamiltonien effectif $\hat{H}_{eff}^{FR}(f, r)$ pour le soluté, qui s'écrit de la forme suivante :

$$\hat{H}_{eff}^{FR}(f, r) = \hat{H}^F(f) + \hat{H}^{int}(f, r) \quad (I-2)$$

Ainsi dans les modèles de solvation du continuum la description du solvant en détail n'est pas nécessaire, une bonne description des interactions (soluté-solvant) suffit. (Tomasi et *al.*, 2005)

Les modèles de solvation du continuum diélectrique, également connus comme méthodes de champ de réaction auto-cohérentes (SCRf), ont été établis par Kirkwood, Born et Onsager. Ces modèles reposent sur la description du solvant comme étant un milieu continu diélectrique (solvant traité comme un continuum polarisable avec une constante diélectrique ϵ).

La première étape consiste à construire une cavité au sein du milieu diélectrique (le solvant), dans laquelle est inséré le soluté. La cavité est inaccessible au solvant et possède une constante diélectrique $\epsilon = 1$ pour simuler le vide. Une fois la cavité construite la distribution de charge du soluté polarise le solvant en produisant un potentiel de réaction, ce potentiel de réaction du solvant modifie la distribution de charge du soluté et ainsi de suite ; comme illustré dans la figure (I-1). Cette interaction soluté-continuum est représentée par un potentiel de réaction du solvant introduit dans l'hamiltonien du modèle (équation I-2).

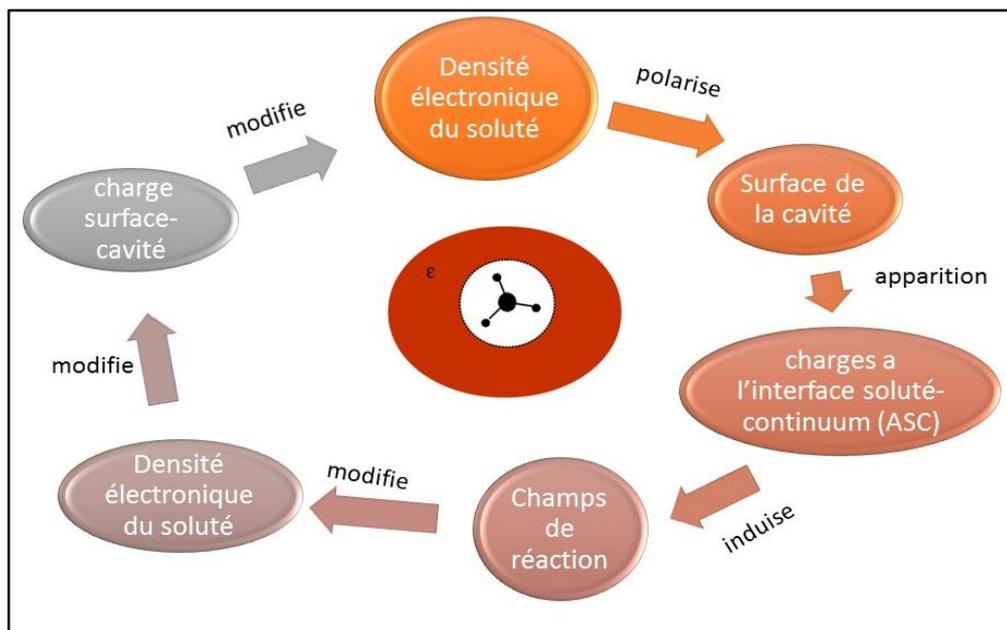


Figure I-1: Principe des modèles de continuum basés sur un milieu diélectrique

En conclusion la théorie sur les diélectriques stipule que le champ électrique créé par un diélectrique en réponse à un champ électrique extérieur est dû à une distribution de charges apparentes qui apparaît à sa surface. Les interactions doivent être calculées de manière cohérente.

I.1.2. La cavité

La cavité est un concept de base dans tous les modèles du continuum. Le modèle est composé d'une molécule (ou de quelque molécules) de soluté inséré dans une cavité au sein d'un continuum diélectrique représentant le solvant. La forme et la taille de la cavité sont différemment définies dans les différentes versions des modèles du continuum, comme par exemple dans les modèles PCM et COSMO, cette cavité est construite à l'aide de sphères qui s'interpénètrent centrées sur chaque atome de manière à respecter au mieux la "forme" du soluté

En règle générale, la cavité doit avoir un sens physique, plus particulièrement elle doit exclure le solvant et contenir dans ses limites la plus grande partie possible de la distribution de charge du soluté. Ayant été un long sujet de débat, il a finalement été universellement accepté que la forme de la cavité doit reproduire au mieux la forme de la molécule, et plus des formes simples sont utilisées plus les calculs sont simples et rapides, comme des sphères ou des ellipsoïdes. Cependant les molécules sont loin d'avoir une forme sphérique ou ellipsoïde.

Des calculs de la mécanique quantiques de la surface moléculaire peuvent donner une définition ab-initio directe de la forme de la cavité.

Les molécules ont souvent une forme irrégulière, et l'apparition de petites portions d'espace sur leur périphérie où les molécules de solvants ne peuvent pas pénétrer n'est pas un comportement rare. Cette considération intuitive est à la base de deux définitions, celles de la surface excluant le solvant et surface accessible aux solvants (SES et SAS, respectivement). Les deux introduisent dans la surface (et dans le volume) des modifications à la description de vdW relative (liée) à la taille finie des molécules de solvant.

Dans les deux cas, la molécule de solvant est réduite à une sphère, avec un volume égal au volume vdW (d'autres définitions de ce rayon ont été utilisées, mais cela semble être la définition la plus cohérente). Les positions affectés au centre d'une sphère de solvant glissant sur la surface de vdW du soluté définissent la surface de la SA, c'est-à-dire la surface renfermant le volume dans lequel le centre du solvant ne peut pas entrer. La même sphère utilisée comme sonde de contact sur la surface du soluté définit la surface SE, c'est-à-dire la surface entourant le volume dans lequel la molécule de solvants complète ne peut pas pénétrer.

Dans la littérature, la SES est également appelés «surface moléculaire lisse» ou «surface de Connolly», en raison du travail fondamental de Connolly dans ce domaine. En effet la surface SES développée par Connolly peut être considérée comme un prototype pour l'étude computationnelle des surfaces moléculaires. Un schéma des différentes surfaces pour la même molécule est donné dans la Figure (I-2) (Tomasi et al., 2005).

La cavité est donc aussi définie comme se composant de deux surfaces : une surface accessible au solvant SAS et une surface excluant le solvant SES comme illustré dans la figure(I-2).

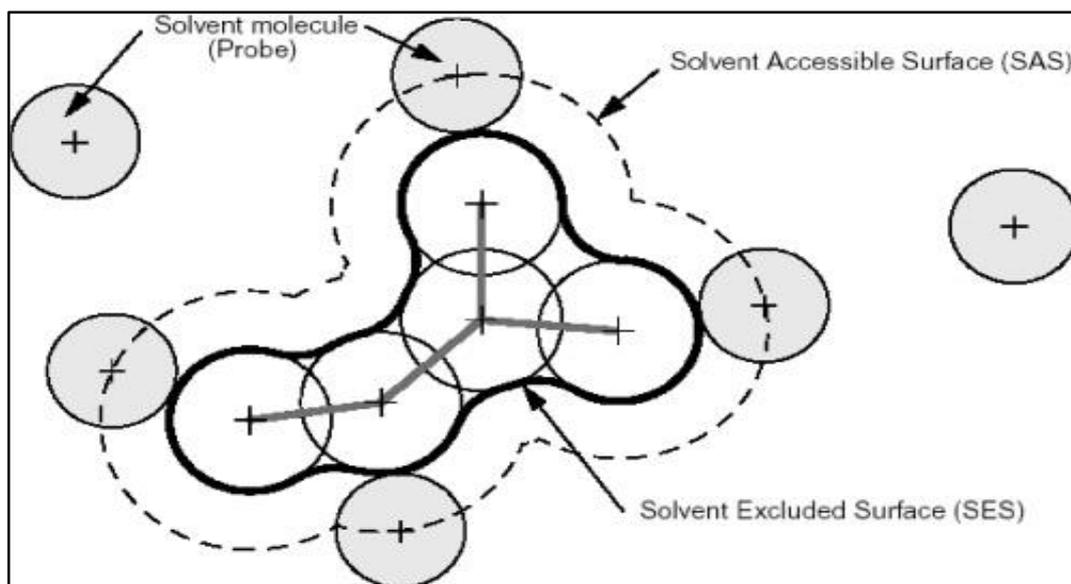


Figure I-2: Surface accessible au solvant (SAS) tracée par le centre de la sonde représentant (Adapté par Tomasi et al., 2005).

I.1.3. Solution du problème électrostatique

La physique de l'interaction électrostatique soluté-solvant est simple. La distribution de charge du soluté ρ_M , à l'intérieur de la cavité polarise le continuum diélectrique, qui à son tour polarise la distribution de charge du soluté. Cette définition de l'interaction correspond à un processus auto-cohérent (SCF), qui peut être numériquement résolu par un calcul (une procédure) itérative. (Tomasi et al., 2005)

Dans la théorie du continuum l'interaction soluté-solvant correspond à un processus auto-cohérent. La distribution de charge ρ_M du soluté, qui se trouve à l'intérieur de la cavité, polarise le continuum diélectrique, qui à son tour polarise la distribution de charge du soluté. Suivant une procédure itérative, le processus auto-cohérent est numériquement résolu permettant d'obtenir la valeur finale de la densité électronique (distribution de charge) ρ_M et donc d'obtenir la valeur finale du potentiel d'interaction correspondant (le potentiel étant dépendant de ρ_M). Le potentiel obtenu à la fin du calcul itératif est ensuite inséré dans l'Hamiltonien du modèle (eqI-2)

Le problème électrostatique de la distribution de charge plongé dans une cavité entouré par un continuum diélectrique peut être exprimé par l'équation de Poisson. Le modèle du continuum nécessite la résolution de cette équation :

$$-\vec{\nabla}[\epsilon(\vec{r})\nabla\vec{V}(r) = 4\pi\rho_M(\vec{r})] \quad (\text{I-3})$$

Où V est la somme du potentiel électrostatique V_M créé par la distribution de charge du soluté ρ_M et le potentiel de réaction V_R générée par la polarisation du milieu diélectrique (par les charges de polarisation).

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_R(\vec{r}) \quad (\text{I-4})$$

En plus du fait qu'on suppose que toute la distribution ρ_M de charge se trouve à l'intérieur de la cavité, l'équation de Poisson est soumise aux contraintes suivantes : La constante diélectrique à l'intérieur de la cavité $\epsilon_{\text{int}}=1$ (simulant le vide) ; et le milieu extérieur possède une constante diélectrique ϵ (valeur fini >1).

1. La distribution de charge ρ_M est divisée en une composante nucléaire ρ_M^n et une composante électronique ρ_M^e

$$\rho_M = \rho_M^n + \rho_M^e \quad (\text{I-5})$$

2. Conditions aux limites :

- Premièrement : à l'infini (conditions asymptotes)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) = \alpha \quad (\text{I-6})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) = \beta \quad (\text{I-7})$$

Avec α et β possédant une valeur finie.

- Deuxièmement : conditions à la surface de la cavité

$$[V] = V_{\text{int}} - V_{\text{ext}} = 0 \quad (\text{I-8})$$

$$[\partial V] = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{\text{int}} - \epsilon \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{\text{ext}} = 0 \quad (\text{I-9})$$

Où les indices *int* et *ext* font référence aux fonctions à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité, et n est le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface de la cavité et pointant-vers l'extérieur (vers le solvant).

Les équations (I-8) et (I-9) sont les équations de passage qui imposent la continuité du potentiel à l'interface soluté-solvant, et la discontinuité de la composante normale du champ électrique total à l'interface soluté-solvant, respectivement. Elles sont aussi appelé condition de passage (jump-condition).

En plus de ces contraintes (conditions), l'équation de Poisson peut être visiblement simplifiée (selon l'approximation de la distribution uniforme de la fonction diélectrique) :

$$-\nabla^2 V(r) = 4\pi\rho_M(\vec{r}) \quad \text{Dans de la cavité} \quad (\text{I-10})$$

$$-\epsilon\nabla^2 V(r) = 0 \quad \text{À l'extérieur de la cavité} \quad (\text{I-11})$$

Les équations précédentes (I-4, I-11) sont les éléments basiques pour l'élaboration d'une méthode de solvation selon l'électrostatique standard. Et les principales approches pour résoudre ce problème électrostatique sont classées en six catégories :

1. les méthodes de charge surfacique apparente (ASC)
2. les méthodes de l'expansion multipôle (MPE)
3. les méthodes de l'image de la charge (IMC)
4. les méthodes de l'élément-fini (FEM)
5. les méthodes de la différence finie (FDM)
6. L'approximation généralisée de Born (GBA)

Comme cité précédemment COSMO fait partis des méthodes de charges surfaces apparentes ASC, dans ce qui suit une courte explication du concept des méthodes ASC.

I.1.4. Les méthodes des charges de surface apparentes (ASCMs):

En résumé, la théorie des modèles diélectriques de charge apparente à la surface ASC stipulent que le champ électrique créé par un champ diélectrique en réponse à un champ électrique extérieur est dû à une distribution de charge apparente $\sigma(\mathbf{s})$ qui apparait à la surface de la cavité. L'indice s est utilisé pour définir la position afin de souligner que cette distribution est limitée à la surface de la cavité. Pour reproduire cette distribution la surface de la cavité est décomposé en un ensemble d'éléments de surface, et on attribue à chacun de ces éléments une charge σ_i , une position \mathbf{t}_i , et une surface \mathbf{s}_i . Parmi les méthodes ASCs nous citons les modèles PCM (Polarisable Continuum Modèle) et COSMO (Conductor-like Screening Modele)

On peut également résumer le principe des modèles du continuum diélectrique de charge de surface apparente (ASCMs) selon le plan suivant :

1. Pour une géométrie donnée du soluté, la cavité Γ séparant le soluté du continuum diélectrique, est construite et décrite comme étant un ensemble de segments m de surface, à chaque segment est attribué une position t_i et une surface s_i .
2. La polarisation diélectrique du continuum est représentée par un ensemble $\{q = q_1, \dots, q_m\}$ de charges de surface apparente sur les segments m .
3. Le gain énergétique total du système dû à la polarisation du continuum est calculée comme la moitié de l'énergie d'interaction électrostatique totale du soluté avec les charges polarisation q , c'est-à-dire $E_{\text{tot}} = 0,5\phi \cdot q$, où $\phi = \{\phi_1, \dots, \phi_M\}$ est le potentiel électrostatique du soluté sur la cavité Γ .
4. Utilisé dans un programme chimique quantique, les charges d'écrantage (polarisation) q sont redistribuées dans la prochaine étape de champ auto-cohérent (SCF) comme des charges externes. Ce qui modifie la densité électronique et nécessite une répétition de l'étape 2. De cette façon, la densité électronique du soluté et les charges de polarisation sont itérées jusqu'à l'auto-consistance.
5. De nombreuses implémentations d'ASM permettent le calcul des gradients de l'énergie de solvation par rapport aux coordonnées du solvant et donc, pour l'optimisation géométrique du soluté en présence du diélectrique solvant. Dans de tels cas, chaque mise à jour géométrique nécessite une nouvelle génération de cavité, c'est-à-dire une répétition du cycle à l'étape 1 jusqu'à la géométrie final la convergence est atteinte. (Klamt, 2011)

I.2. COSMO (Conductor-like Screening Model):

I.2.1. Principe du modèle COSMO :

Dans le modèle COSMO-RS, la constante diélectrique du milieu qui dans les autres modèles CSMs est une valeur fini spécifique ϵ caractéristique à chaque solvant, devient une valeur infinie $\epsilon = \infty$. Cette valeur correspond à celle d'un conducteur, ce qui modifie fortement les conditions aux limites du problème électrostatique. Cette modification entraîne l'annulation du potentiel total à la surface de la cavité dans l'équation (I-4). Et donc la différence essentielle entre COSMO et les autres méthodes ASMs réside dans l'utilisation d'une condition aux limites mise à échelle d'un conducteur au lieu de la condition aux limites diélectrique exacte.

L'idée de base de COSMO consiste à utiliser les conditions aux limites de disparition du potentiel total pour un conducteur c'est-à-dire pour un milieu de permittivité diélectrique ϵ infini, et à utiliser une fonction de mise à l'échelle $f(\epsilon)$ pour les charges de polarisation (appelé

aussi charges d'écrantages) afin d'atteindre une solution approximative pour un diélectrique fini.

Le facteur de mise à l'échelle s'écrit comme suit :

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + x} \quad (\text{I-12})$$

Où la valeur de x est définie comme égale à 0.5 selon des arguments théoriques. Certaines nouvelles versions de COSMO utilisent $x = 0$.

A partir de la détermination des charges q du solvant, et de la répartition des charges de la molécule, l'énergie d'interaction entre le solvant et la molécule du soluté peut être calculée.

I.2.2. Limitations de COSMO :

En raison du développement de COSMO et par la suite de son utilisation dans un large domaine d'applications industrielles, de sévères limitations de l'ensemble des modèles de solvation du continuum diélectrique sont apparues. Par exemple l'incapacité de distinguer entre deux solvants ayant des constantes diélectriques identiques mais des propriétés de solvant très différentes, comme par exemple le cyclohexane et le benzène ou le méthoxyphénol et l'heptanone. Ces limitations ont conduit à l'invention d'un nouveau concept combinant COSMO avec un traitement thermodynamique statistique des surfaces en interaction, publié et présenté comme étant le modèle COSMO pour solvant réel (conductor-like screening model for Real Solvent, abrégés comme COSMO-RS. Alors que les modèles de solvation du continuum diélectrique (DCSM) sont essentiellement limités à des solvants purs paramétrisés macroscopiquement à température ambiante, COSMO-RS traite intrinsèquement le soluté et le solvant à un niveau quantique et thermodynamique statistique égal plutôt que de considérer le solvant comme juste un champ diélectrique, ce qui a ouvert la porte à de nombreux domaines d'application inaccessibles pour les modèles du continuum précédents, en particulier en génie chimique.

I.3. Modèle COSMO-RS :

I.3.1. Présentation général du modèle COSMO-RS :

La méthode COSMO-RS est une combinaison du modèle d'écrantage de type conducteur (COSMO, une variante des modèles de continuum diélectriques) avec un traitement

thermodynamique statistique des surfaces interagissant pour les solvants réels (la partie RS du modèle COSMO-RS). Cette méthode est largement utilisée pour la prédiction des propriétés d'équilibres thermodynamique. COSMO-RS utilise les résultats intermédiaires des calculs de la chimie quantique (QC) pour une molécule individuelle afin de prédire les propriétés thermodynamiques des molécules, comme illustré dans la Figure (I-3).

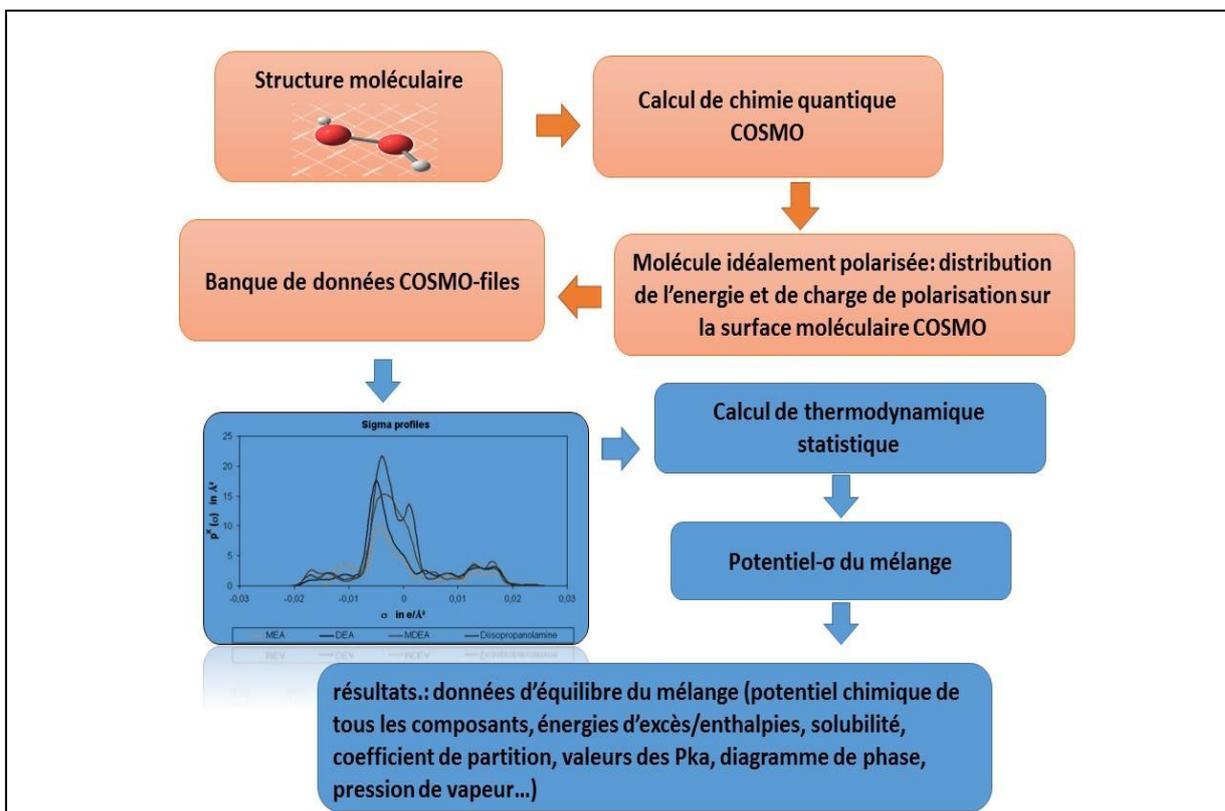


Figure I-3: Organigram d'un calcul COSMO (COSMOtherm Eckert, 1999-2015)

COSMO-RS est décrit comme le modèle chimique quantique le plus précis pour la prédiction des énergies de solvation (Klamt, 2005 & 2011). Il permet également la prédiction de toutes sortes de propriétés d'équilibre thermodynamique des liquides. Il existe dans la littérature un bon nombre d'articles ayant reportés des prédictions précises de propriétés thermodynamiques faites par COSMO-RS. Beaucoup de ces articles ont été écrit par Klamt et ses collègues (voir Klamt 1995, 2005 et 2011).

Une présentation globale des deux étapes principales de l'algorithme COSMO-RS, à savoir les calculs quantiques COSMO et les calculs thermodynamiques sont donnés ci-dessous.

La première étape inclut la construction d'une cavité, le calcul d'énergie électrostatique et la détermination de la densité des charges de surface.

La deuxième étape comprend le traitement thermo-statistique des interactions pairs entre segments, la notion des profils σ , et se termine par le calcul des potentiels chimiques de chaque molécule. Ce dernier peut être utilisé pour calculer les coefficients d'activité et en dériver un ensemble de propriétés.

I.3.2. COSMO (COnductor-like Screening MOdel :

I.3.2.1. Calcul quantique COSMO/QM

Les expressions données par Born en 1920 et Bell en 1931 pour l'énergie d'interaction classique d'un soluté simple avec un milieu représenté comme un diélectrique continu ont été formellement étendues par Kirkwood à des descriptions quantiques de solutés en 1934, sans limites dans la complexité du système.

La contribution décisive d'Onsager en 1936 était de fournir un outil d'interprétation utilisé par les chimistes depuis de nombreuses années, la simplicité des expressions formelles successivement élaborées a stimulé l'application à différents effets de solvants (Klamt 2005).

Des revues sur de tels modèles de solvation du continuum (CSM) ont été élaborées par Tomasi et Persico (1994), Cramer et Truhlar (1999), et Tomasi et al. (2005). Le modèle COSMO (Conductor-like screening) introduit par Klamt et Schüürmann en 1993, est en principe une des variantes les plus efficace de ces modèles (CSM).

Les modèles CSM nécessitent généralement la solution des conditions aux limites pour un diélectrique afin d'obtenir les charges de polarisation ou charges d'écrantage (screening charges). Au lieu de cela COSMO utilise des conditions aux limites beaucoup plus simples, celle de l'annulation du potentiel électrostatique pour un conducteur :

$$\phi^{tot} = 0 \quad (I-13)$$

Ceci représente un solvant idéal électro-statiquement avec $\epsilon=\infty$ (Klamt, 2005).

Lors de la décomposition de la surface en un ensemble d'éléments de surface la valeur du potentiel électrostatique est caractéristique à chaque élément qui à son tour correspond à un ensemble de valeurs de potentiels électrostatiques. En adoptant une notation matricielle, le potentiel électrostatique total sur les segments de surface de la cavité est déterminé par le potentiel de soluté ϕ^{sol} , qui se compose d'éléments électroniques et nucléaires et de la contribution des charges de polarisation q :

$$\phi^{tot} = \phi^{sol} + Aq=0 \quad (I-14)$$

Où A est la matrice d'interaction de coulomb de la surface des segments

$$A = \|t_i - t_j\|^{-1} \quad \text{Et} \quad A_{ii} \cong 1.07s_i^{-0.5} \quad (I-15)$$

Avec t_i et t_j sont respectivement les positions des segments i et j . Par conséquent $\|t_i - t_j\| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ si x , y et z désignent les coordonnées cartésiennes.

Pour un conducteur, la condition aux limites $\phi^{tot} = 0$ définit les charges de polarisation comme suit :

$$q = -A^{-1}\phi^{sol} \quad (I-16)$$

La matrice A et sa factorisation de Cholesky sont nécessaire pour une solution efficace de l'équation (I-14), elles doivent être calculées une seule fois pour chaque géométrie, les coûts de calcul supplémentaires de COSMO dans les algorithmes chimiques quantiques sont faibles. En outre, COSMO peut même légèrement accélérer la partie de l'auto-cohérence chimique quantique. Ainsi, les calculs COSMO ne sont généralement pas plus coûteux que les calculs de chimie quantique en phase gazeuse. À la fin des calculs d'auto cohérence (SCF) et des boucles d'optimisation de géométrie, un état auto-cohérent est atteint c'est-à-dire l'énergie, la densité et la géométrie du soluté X sont comme incorporées dans un diélectrique de permittivité ϵ . En outre, la densité de charge de polarisation σ fournie par le continuum sur chaque position des surfaces moléculaires en contact et l'énergie diélectrique d'interaction du soluté avec le continuum est maintenant connue. L'énergie diélectrique est une excellente mesure pour la polarité des molécules, beaucoup mieux que le moment dipôle, car il englobe toutes les formes d'interactions électrostatiques d'une molécule avec son environnement. (Klamt 2005)

La théorie COSMO évite la solution compliquée des conditions limites diélectriques en approximant les charges de polarisation q d'un milieu diélectrique de permittivité ϵ par des charges de polarisation mise à l'échelle d'un conducteur, où le facteur de mise à l'échelle est :

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+\frac{1}{2}} \quad (I-17)$$

$$q^* = f(\epsilon) \quad (I-18)$$

Ainsi, seule la condition aux limites beaucoup plus simple d'un conducteur apparaît dans les équations. L'approximation de COSMO est exacte dans la limite de $\epsilon=\infty$ et elle est d'une

précision de 0.5% pour les milieux diélectriques forts comme l'eau ($\epsilon = 80$). Même dans la limite diélectrique des solvants la plus basse, $\epsilon = 2$, COSMO peut coïncider avec le modèle diélectrique exact dans les 10% dans tous les cas pertinents. En raison de ses avantages techniques, l'approche COSMO va devenir la méthode CSM standards dans les calculs de chimie quantiques (Klamt 2005).

L'énergie diélectrique (E_{diel}), c'est-à-dire l'énergie électrostatique libre obtenue par le procédé de solvation, est calculé comme étant la moitié de l'énergie d'interaction soluté-solvant :

$$E_{diel} = \frac{1}{2} f(\epsilon) q \Phi^{sol} \quad (I-19)$$

L'énergie libre totale de la molécule solvatée est la somme de l'énergie du système isolé calculé avec la fonction d'onde solvatée et l'énergie diélectrique,

$$E = E(\Psi^{solv}) + E_{diel} \quad (I-20)$$

Un calcul de l'énergie COSMO commence par la construction de la grille de surface de la cavité. Dans la procédure Self-Consistent Field (SCF), les charges de polarisations sont calculées à chaque cycle et le potentiel généré par ces charges est inclus dans l'hamiltonien. Cela garantit une l'optimisation variationnelle des orbitales moléculaires et des charges de polarisation et permet l'évaluation des gradients analytiques (Klamt 2005).

En ce qui concerne la construction de la cavité dans COSMO (cosmo implemetation in TURBOMOLE software), celle-ci commence par une union de sphères de rayon :

$$R_i = R_i^{vdW} + R^{solv} \quad \text{pour tout atome } i$$

Où R_i^{vdW} désigne le rayon van der Waals de cet atome et R^{solv} est le rayon accessible au solvant qui décrit la géométrie des molécules de solvant. Les étapes suivantes sont effectuées pour chaque atome, afin de s'assurer que chaque segment de la surface accessible au segment (SAS), schématisé dans la figure (I-4), est connecté à un seul atome de soluté (Klamt et Schüürmann1993, Klamt 2005)

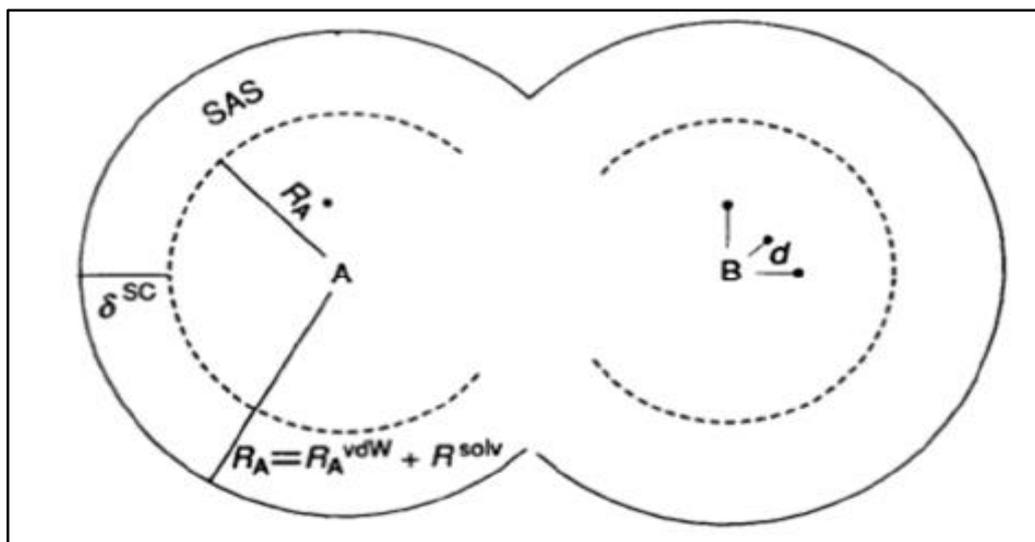


Figure I-4 : Construction schématique de la surface accessible au solvant (SAS)* (Adapté par Klamt 2005).

* Les cercles avec des traits pleins indiquent la surface accessible aux centres des molécules de solvants, les cercles en pointillé indiquent la surface accessible aux charges de solvant, où R_i^{vdW} désigne le Rayon de van der Waals de cet atome et R^{solv} est le rayon accessible aux solvants qui décrit la géométrie des molécules de solvant.

1.3.2.2. Calcul thermodynamique statistique :

La densité de charge de polarisation du calcul COSMO, également appelée densité de charge d'écrantage est un bon descripteur local de la polarité de la surface moléculaire. Il sert à étendre le modèle de continuum diélectrique (COSMO) vers les «solvants réels» (COSMO-RS). La quantité σ peut donc être utilisée pour quantifier et colorer la polarité sur la surface moléculaire (Klamt 2005).

De telles surfaces σ de plusieurs molécules codées par des couleurs sont données dans la figure (I-5).

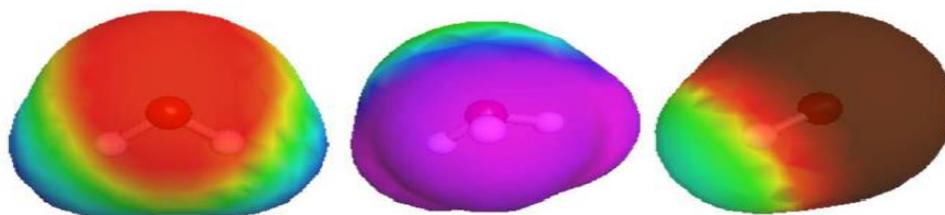


Figure I-5 : COSMO-surfaces de plusieurs molécules (eau, ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^-). Couleur codée par la densité de charge de polarisation σ . Les zones rouges désignent des parties fortement négatives de la surface moléculaire et donc des valeurs fortement positives de σ . Les marques bleues profondes désignent des régions de surface fortement positives (σ fortement négatif) et le vert indique une surface non polaire.

I.3.2.2.1. Moyenne σ

En principe, la densité de charge q_i/s_i de COSMO pourrait être utilisée comme valeur de σ sur un segment i . Cependant, les segments COSMO ont des surfaces allant de $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$ à environ $5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^2$. Ainsi, les densités de charge COSMO sont beaucoup plus locales que les valeurs moyennes sur les surfaces de contact efficaces, $a_{\text{eff}} = 0,0767 \text{ nm}^2$. Par conséquent, il semble raisonnable d'utiliser des valeurs moyennes de σ (une moyenne sur de plus grandes surfaces). C'est pour cette raison qu'un rayon moyen a été introduit dans l'algorithme COSMO-RS (Klamt 2005). Ensuite, la densité de charge de polarisation peut être définie comme une moyenne locale donnée par :

$$\sigma_i = \frac{\sum_j \frac{q_j}{s_j + s_{av}} \exp\left(\frac{-d_{ij}^2}{r_{av}^2}\right)}{\sum_j \frac{s_j}{s_j + s_{av}} \exp\left(\frac{-d_{ij}^2}{r_{av}^2}\right)} \quad (\text{I-21})$$

Où s_{av} est la surface d'un cercle de rayon r_{av} . Par rapport à la moyenne la plus marquée (trivial averaging), cette formule légèrement plus compliquée prend mieux en compte les différentes surfaces finies S_j des segments J contribuant à la moyenne. La valeur optimale r_{av} est de l'ordre de 0.05 nm , elle est utilisée dans la paramétrisation de tous les modèles COSMO-RS depuis 1998 (Klamt et al., 1998, Klamt 2005). Les autres paramètres sont directement pris ou calculés à partir du fichier COSMO qui contient tous les détails sur les segments de surface d'une molécule donnée.

I.3.2.2.2. Profile- σ :

Étant donné que les énergies d'interaction des surfaces dépendent uniquement des densités des charges de polarisation locales σ , seule la composition nette de la surface d'une molécule X suivant σ est importante pour la thermodynamique statistique des interactions deux-à-deux locales de la surface (même si cela est juste, une assez bonne approximation a été améliorée dans l'algorithme COSMO-RS par Klamt et ses collaborateurs(2005). Ainsi, les informations 3D complètes sur σ sur la surface moléculaire sont converties en un histogramme, σ -profile de la molécule X_i , noté $pX_i(\sigma)$. Le σ -profil nous indique combien de surface nous trouvons dans un intervalle de polarité $[\sigma - d\sigma / 2, \sigma + d\sigma / 2]$. (Klamt 2005). On considère l'eau comme exemple, sa densité de charge de polarisation de surface est illustrée dans la figure(I-6)

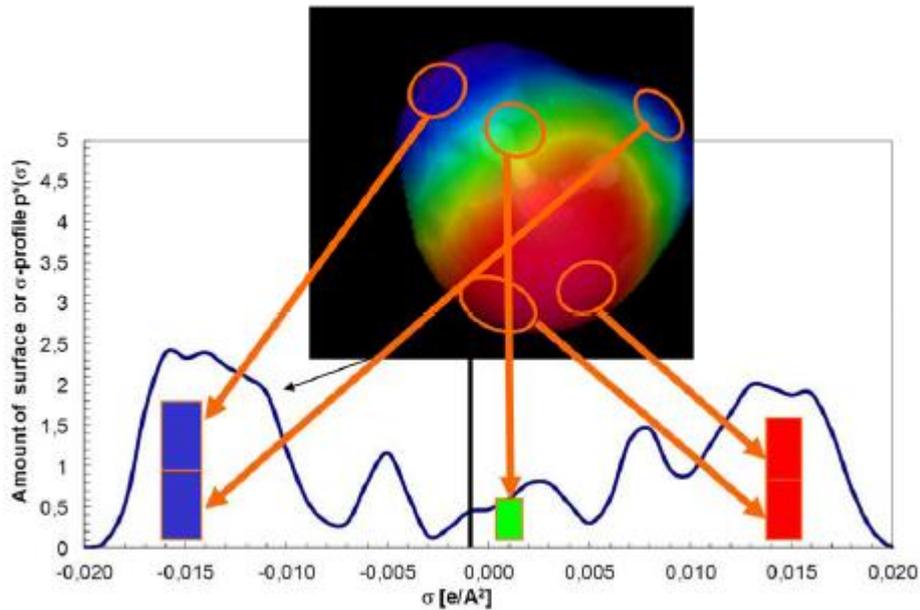


Figure I-6 : Illustration de la conversion de la surface colorée 3D en profil, pour l'eau (Klamt 2005). Les zones rouges désignent des parties fortement négatives de la surface moléculaire et donc des valeurs fortement positives de σ . Les marques bleues profondes désignent des régions de surface fortement positives (σ fortement négatif) et vert indique une surface non polaire.

La distribution de densité de polarisation 3D à la surface de chaque molécule X_i est convertie en une fonction de distribution, σ -profil, $p^{X_i}(\sigma)$, qui donne la quantité relative de surface de polarité σ sur la surface de la molécule (Klamt 2005).

Le profil σ est une propriété moléculaire additive, ainsi, le profil σ de l'ensemble du solvant considéré S , (qui pourrait être un mélange de plusieurs composés, $p^S(\sigma)$) peut être construit en additionnant le $p^{X_i}(\sigma)$ des composants pondérés par leur fraction molaire x_i dans le mélange. Pour simplifier la valeur du profile- σ $p^{X_i}(\sigma)$ d'une molécule donnée X_i sera dorénavant notée comme cela $p_i(\sigma)$. Ainsi, le σ -profil du système liquide entier ou du solvant considéré S est :

$$p_s(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i p^i(\sigma) \quad (\text{I-22})$$

1.3.2.2.3. Interactions entre deux segments en contact :

Dans l'approche COSMO-RS, il existe trois types d'interactions à prendre en compte, à savoir les interactions van der Waals, d'inadaptation électrostatique et de liaison hydrogène. (Klamt, 2005)

Avant de discuter de la façon dont ces interactions sont prises en compte, il est important de noter la différence fondamentale entre les choix de l'état de référence. L'état de référence COSMO est un état de référence hypothétique ou virtuel dans lequel la molécule est supposée être polarisée dans un environnement de conducteur parfait, comme s'il n'y avait pas de conducteur dans le cas réel. Ainsi, cet environnement de conducteur virtuel doit être supprimé (cela se fait en introduisant le concept d'interactions électrostatiques inadéquates ou inadaptées appelé misfit). Ensuite, l'état de référence COSMO serait comparable à la solution "liquide idéal". Afin de donner un traitement plus réaliste des interactions entre deux liquides, il est important de traiter les interactions de liaison hydrogène ainsi que les interactions dispersives. Les interactions de liaison hydrogène sont traitées en utilisant une sorte de traitement de chimie quantique qui peut être considéré comme un traitement approximatif mais utile. (*Klamt 2005*)

a. Les interactions dispersives (intercalations de vdW) :

La classe d'interactions intermoléculaires la plus générale dans la phase condensée est celle des interactions dispersives dites de vdW. Les interactions dispersives sont des forces à courte portée des surfaces moléculaires. Elles représentent la somme de deux parties : une partie attractive découlant de la corrélation intermoléculaire des électrons au voisinage des surfaces moléculaires adjacentes (on suppose généralement que cette partie est de l'ordre de r^{-6}), et d'un terme répulsif découlant de la répulsion de Pauli, qui tend à restreindre l'interpénétration des orbitales moléculaires occupées de différentes molécules (souvent considéré de l'ordre r^{-12} , potentiel de Lennard-Jones), mais d'autres potentiels empiriques peuvent également être utilisés.

Les interactions dispersives représentent une faible attraction de deux molécules adjacentes, ce qui les rapproche l'une de l'autre jusqu'à ce que la répulsion de Pauli arrête brusquement un rapprochement supplémentaire. En raison du caractère à courte portée des interactions dispersives, la distance d'équilibre résultante est caractéristique des deux atomes dans les molécules adjacentes, les plus proches du point de contact moléculaire. Ces deux atomes garderont une distance, appelée distance de vdW, qui peut être considérée comme la somme des deux distances vdW des atomes adjacents. Seules des interactions supplémentaires très fortes ou une pression externe extrême peut provoquer l'interpénétration des molécules au-delà de cette distance de vdW. Le concept de rayons vdW est très utile, mais plutôt approximatif, et donc beaucoup de paramétrisations vdW sophistiquées ont été proposées. Néanmoins, l'ensemble spécifique d'éléments de rayons vdW dérivé par Bondi est toujours le plus accepté généralement.

En raison de la nature à courte portée des interactions de vdW, il est utile de considérer les interactions vdW comme des interactions de surfaces moléculaires. La quantité d'énergie vdW gagnée par une zone unitaire de surface de contact moléculaire de deux molécules peut être considérée approximativement comme :

$$E_{vdW}(e, e') = a_{vdW}(e)a_{vdW}(e') = \tau(e) + \tau(e') + \delta_{vdW}(e) + \delta_{vdW}(e') \quad (\text{I-23})$$

$$\text{Avec} \quad \delta_{vdW}(e) = a_{vdW}(e) - \hat{a}_{vdW} \quad (\text{I-24})$$

$$\tau(e) = \bar{a}_{vdW} \left(\frac{1}{2} \hat{a}_{vdW} + \delta_{vdW}(e) \right) \quad (\text{I-25})$$

Malheureusement, les valeurs exactes des éléments spécifiques à l'énergie de surface de vdW ($\tau_{vdW}(e)$) ne sont pas simples à calculer. Par conséquent, il est nécessaire de supposer que leurs valeurs connues de certaines données expérimentales. L'énergie vdW est - au deuxième ordre d'approximation - juste la somme de deux contributions indépendantes des surfaces impliquées dans l'interaction. Ainsi, on peut supposer que cette énergie moléculaire est acquise individuellement par chaque molécule lorsqu'elle est portée du vide au continuum virtuel, qui est choisi (dans l'approche COSMO-RS) comme état de référence pour la molécule à l'état liquide. (*Klamt, 2005*)

On suppose que les contributions énergétiques vdW peuvent être exprimées par des paramètres spécifiques à l'élément $\tau(e)$. Ils doivent être ajustés suivant des données expérimentales. Ensuite, le gain de l'énergie vdW d'une molécule X pendant le transfert de la phase gazeuse vers n'importe quel solvant est donné par l'intégrale de $\gamma(e)$ sur la surface moléculaire, respectivement :

$$E_{vdW}^x = \sum_{a \in x} a_{\alpha}^x \tau(e(\alpha)) \quad (\text{I-26})$$

Avec a^x la surface moléculaire sur l'atome a , et $e(\alpha)$ indiquant l'élément de l'atome α . Parce que cette contribution vdW est indépendante de toute relation de voisinage, ce n'est pas vraiment une énergie d'interaction, mais elle peut être considérée comme une contribution énergétique à l'état de référence dans la Solution. Ainsi, l'état d'une molécule intégrée dans un conducteur interactif vdW est considéré comme l'état de référence. Dans cette approximation, les interactions vdW ne contribuent pas aux énergies libres de Transfert entre différents états liquides, c'est-à-dire qu'ils ne contribuent pas aux activités, mais seulement au transfert de liquide-gaz, c'est-à-dire aux données de vaporisation.

b. Interaction électrostatique misfit :

De toute évidence, les interactions dans un fluide réel sont plus compliquées que dans la l'état idéale COSMO. Afin de se rapprocher d'une image réaliste, nous commençons maintenant à retirer le conducteur entre les molécules, jusqu'à ce que nous finissions finalement par avoir un système ayant la bonne densité liquide. Supposons que, pendant ce processus, il y ait toujours au moins une couche mince infinitésimale de conducteur qui laisse entrer deux molécules. Une telle couche aussi mince soit-elle suffit pour assurer un parfait écrantage des champs électriques des molécules. Comme il n'y a pas d'interactions entre les molécules dans le conducteur, la compression du conducteur n'entraîne aucun changement d'énergie tant que les molécules peuvent garder leur forme et leur cavité originales. Enfin, nous devons légèrement déformer les molécules individuelles en les pressants ensembles pour obtenir un emballage étroit avec environ la bonne densité. Supposons que les cavités sont légèrement déformables si tout le volume est conservé sous la déformation. Une telle déformation entraînera la cavité à se rapprocher un peu des centres de l'atome dans une partie de la cavité, mais de s'écarter un peu dans d'autres parties, afin de conserver le volume. Par conséquent, l'énergie de l'interaction diélectrique augmentera légèrement dans certaines parties, mais diminuera dans les parties voisines. En résumé, nous pouvons supposer que ce type de déformation ne coûte que très peu d'énergie, et qu'en moyenne les énergies et les charges de polarisation des molécules restent identiques à celles du conducteur. Parce que les volumes des cavités COSMO d'origine correspondent aux volumes molaires en phase liquide, il n'y a presque pas de couche de conducteur dans le système lorsque finalement la bonne densité est atteinte. Les cavités moléculaires sont étroitement serrées l'une contre l'autre, avec une fine couche de conducteur les séparant. (Klamt 2005)

Cette situation est représentée dans la figure I-7 où les traits gris représentent les fines couches du conducteur.

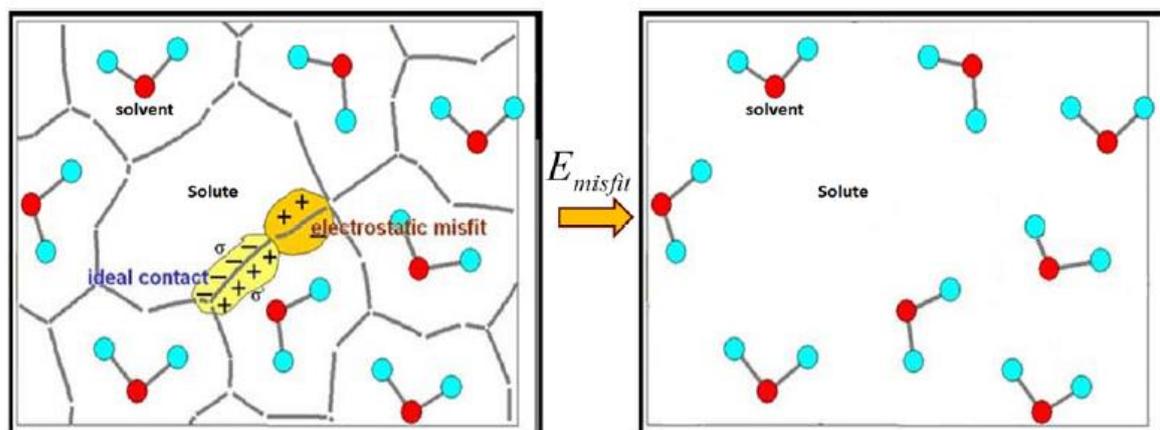


Figure I-7 : Illustration du concept "misfit-interaction" dans la méthode COSMO-RS

Avec les approximations mentionnées ci-dessus, ce système est supposé avoir toujours la même énergie totale que le système de molécules plongée dans un conducteur (bulk conductor) (Klamt 2005).

Bien que le système ressemble beaucoup plus à un système liquide, la fine couche du conducteur qui sépare les molécules est un artefact (fictif). Dans la nature, il n'y a pas de conducteur entre les molécules, et par conséquent, nous devons nous débarrasser du conducteur pour nous rapprocher de la situation réelle. Pour ce faire, il est utile de supposer que toutes les charges de polarisation sont maintenant gelées, ce qui ne fait pas de réel mais peut aider notre imagination pendant les étapes suivantes. Voyez ce qui se passe si on enlève le conducteur sur un petit morceau de contact moléculaire de taille a_{eff} . On laisse la moyenne des densités de charge de polarisation qui découlent des deux molécules voisines sur la surface de contact soit σ et σ' . Dans cette situation, la densité de charge nette sur le contact considéré est juste $\sigma + \sigma'$. Si $\sigma + \sigma'$ est nul, comme le montre un segment de la figure (I-6), nous avons un Contact électrostatique idéal. Le conducteur n'a pas besoin de contribuer à la polarisation électrostatique sur ce segment de contact, car les deux molécules se verraient déjà de la même manière. Donc le conducteur est retiré sans aucune différence d'énergie électrostatique dans cette situation. Bien qu'un tel couplage de valeurs opposées soit énergiquement optimum, la situation normale n'impliquera certainement pas un couplage idéal de deux polarités exactement opposées car, en réalité, les fluctuations thermiques, la gêne stérique, et aussi la non-disponibilité du bon partenaire, entraînera une certaine inadaptation électrostatique (Inadéquante), comme indiqué pour un autre contact dans la figure. Puisque le potentiel électrostatique sur chaque segment de la surface moléculaire est nul, tant qu'elle comporte le conducteur présent, l'élimination du

conducteur sur une surface correspond à ramener la densité des contre-charges de $\sigma + \sigma'$ de l'infini à la surface.

Dans un environnement non polarisable, cela coûterait une énergie électrostatique :

$$E_{misfit}^0(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha}{2} (\sigma + \sigma') \quad (\text{I-27})$$

Le coefficient d'auto-énergie peut être calculé simplement à partir de l'électrostatiques de base. Cela dépend de la taille du contact, et de la forme, mais supposer que les contacts soient presque circulaires devraient être une bonne approximation. Étant donné que l'énergie inadéquate électrostatique est mieux adaptée (approximé) si nous prenons cette approximation en considération, en réduisant l'énergie par une partie diélectrique $f_{dielec}(\epsilon)$. Ainsi, nous obtenons l'expression:

$$e_{misfit}(\sigma, \sigma') = (1 - f(\epsilon)) \frac{\alpha}{2} (\sigma + \sigma')^2 \equiv \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma') \quad (\text{I-28})$$

Pour la densité d'énergie misfit par unité de surface de contact. La dépendance de la fonctionnelle a la densité de charge polarisation est au-delà de toute question et pour le coefficient σ' nous avons une bonne estimation physique dès que nous connaissons la taille de la surface de contact, a_{eff} . Ainsi, on peut supposer que la densité d'énergie électrostatique misfit de surface est connue et calculée comme suit:

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (\text{I-29})$$

Parce que nous avons déjà inclus les énergies vdW dans l'énergie continue jusqu'à la deuxième commande, seules les contributions d'ordre supérieur découleraient du remplacement du continuum par un réel partenaire moléculaire. Ainsi, nous pouvons négliger les interactions vdW dans cette étape du chef local remplacement (Klamt 2005).

c. Les interactions de la liaison hydrogene :

Il existe un troisième type d'interaction importante, qui doit être prise en compte, ce sont les interactions de la liaison hydrogène (HB). Nous considérerons un contact d'un atome d'hydrogène très polaire, un HB-donneur, avec une paire isolée d'électrons fortement chargée, un accepteur HB, comme montré dans le coin supérieur droit de la figure (I-6). Après avoir retiré le conducteur, le donneur-HB commencera à pénétrer dans la densité de l'accepteur-HB. Cela s'accompagne d'un important gain d'énergie et d'une réorientation spécifique du donateur par

rapport à l'accepteur. Puisque ce dernier provoque une perte considérable d'entropie par rapport à des interactions normales moins spécifiques, nous devons exprimer l'interaction HB autant que gain d'énergie libre. Toute tentative de quantifier l'énergie de l'interaction HB par des moyens chimiques quantiques nécessiterait d'énormes efforts, car un niveau méthodologique très élevé est nécessaire pour obtenir une bonne description de la liaison hydrogène, même au vide.

Par conséquent, Klamt et ses collaborateurs ont essayé de le paramétrer de manière empirique avec les informations déjà disponibles dans le modèle COSMO-RS. La liaison à l'hydrogène n'apparaît que si deux segments de surface avec une polarité forte et opposée entrent en contact, et l'énergie HB devrait être plus forte lorsque les deux partenaires deviennent plus polaires. (Klamt 2005)

Un tel comportement peut être décrit, raisonnablement par la formule :

$$e_{HB}(\sigma, \sigma') = c_{HB}(T) \min\{0, \min(0, \sigma_{donn} + \sigma_{HB}) \max(0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB})\} \quad (I-30)$$

Cela exprime l'énergie libre HB par unité de surface acquise lors d'un contact de deux surfaces moléculaires avec des densités de charge de polarisation σ et σ' . D'autres formules plus simples ou plus compliquées peuvent également être utilisées, avec de petites différences dans les résultats. La forme donnée dans l'équation I- est celle actuellement utilisée dans la paramétrisation COSMO-RS actuelle, où :

$$E_{HB}(\sigma, \sigma') = a_{eff} e_{HB}(\sigma, \sigma') = a_{eff} c_{HB}(T) \min\{0, \min(0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}) \max(0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB})\} \quad (I-31)$$

Dans cette expression, $\sigma_{don} = \min(\sigma, \sigma')$ désigne σ le plus négatif, c'est-à-dire la polarité la plus positive des deux éléments de surface. Cette surface prend évidemment une partie du donneur HB. Le donneur peut agir autant que donneur dans une liaison hydrogène, seulement si il est plus polaire qu'un certain seuil, c'est-à-dire si son σ est plus négatif que σ_{HB} . À l'inverse, son partenaire doit dépasser une certaine polarité de seuil pour agir en tant qu'accepteur, c'est-à-dire $\sigma_{acc} = \max(\sigma, \sigma') > \sigma_{HB}$. Les paramètres c_{HB} et σ_{HB} et la dépendance détaillée de la température (*detailed temperature dependence*) ne peut être dérivée d'arguments théoriques. Ils ont été déterminés par l'ajustement aux données expérimentales (Klamt 2005).

d. Le passage des interactions de surface de contact à la thermodynamique des fluides :

Supposons que l'énergie d'un ensemble liquide S de molécules comparé à son état de référence conducteur, c'est-à-dire à l'état dans lequel toutes les molécules X_i de l'ensemble sont individuellement incorporé (inséré) dans un conducteur parfait, est exprimé comme la somme sur tous les contacts de surface k de la Molécules de notre ensemble (Klamt 2005):

$$E_{tot}^S \cong \sum_{k \in S} a_k e_{int}(\sigma_k, \sigma'_k) \cong \sum_{k \in S} a_{eff} e_{int}(\sigma_k, \sigma'_k) \quad (I-32)$$

Dans la deuxième partie de l'équation (I-32), pour simplifier on pose l'hypothèse qu'en moyenne, les surfaces de contact des contacts pairs k peuvent être bien décrites par une surface de contact effective a_{eff} . Cette équation semble simple, mais son évaluation exige la connaissance de tous les contacts k , c'est-à-dire toutes les densités de charge de polarisation paires σ_k et σ'_k , qui sont en contact moléculaire étroit les uns avec les autres. De toute évidence, en plus du problème que dans un système liquide ces contacts soient soumis à des fluctuations permanentes, on ne peut pas connaître tous les contacts à la fois. De cette façon, le problème du calcul des énergies de solvation des molécules a été converti en problème de calcul d'une moyenne correcte de l'énergie totale d'un liquide, c'est-à-dire de l'ensemble de fluctuation permanente S. Ainsi, nous finissons Avec la thermodynamique statistique (Klamt 2005).

Compte tenu de toutes les contraintes géométriques impliquées par le voisinage des segments de surfaces moléculaires, l'évaluation de l'équation (I-32) nécessiterait un échantillonnage exhaustif ou plus au moins suffisant des arrangements mutuels possibles des molécules X de notre ensemble S. Heureusement qu'empiriquement, il s'est avéré que pour presque tous les systèmes liquides, la considération explicite de ces contraintes géométriques n'est pas nécessaire pour une bonne évaluation des moyennes thermodynamiques. Cela a été trouvé indépendamment pendant le développement de COSMO-RS ainsi que beaucoup plus tôt dans le thermodynamique plus simple et plus empirique des modèles largement utilisés dans l'ingénierie chimique (Lei et al 2008). En négligeant les contraintes géométriques, la thermodynamique statistique de l'ensemble liquide se réduit ainsi à une évaluation beaucoup plus simple de la thermodynamique statistique de l'ensemble correspondant à des segments de surface interagissant par paire (Klamt 2005).

Ce problème équivaut à trouver le σ -Potentiel $\mu^S(\sigma)$, c'est-à-dire le potentiel chimique d'un segment de surface efficace de la zone a_{eff} et de la polarité σ dans l'ensemble S, à partir de l'équation :

$$\mu^S = -\frac{RT}{a_{\text{eff}}} \ln \left(\int \overline{p^S(\sigma')} \exp \left(\frac{a_{\text{eff}}}{RT} (\mu^S(\sigma') - E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma' \right) \quad (\text{I-33})$$

$$\text{Avec} \quad \overline{p^S(\sigma)} = \sum_{i \in S} \frac{x_i P_i(\sigma)}{x_i A_i} \quad (\text{I-34})$$

$\overline{p^S(\sigma)}$ (Composition histogram) étant la composition de l'histogramme de l'ensemble S par rapport à la densité de la charge de polarisation de surface σ . Ceci est à nouveau basé sur les fractions molaires x_i des composants moléculaires individuels X_i de l'ensemble, ainsi que sur les surfaces moléculaire individuelles A_i et les histogrammes σ moléculaires $P_i(\sigma)$ des composants. Ces derniers sont généralement appelés σ -profils dans COSMO-RS. L'équation (I-33) doit être résolu itérativement, commençant habituellement par $\mu^S(\sigma') = 0$ à droite de l'équation (on the right hand side). Après Convergence, le σ -potentiel $\mu^S(\sigma)$ fournit une fonction spécifique au solvant qui décrit l'affinité du solvant S pour la surface moléculaire de polarité σ . La dernière étape de COSMO-RS consiste à évaluer le potentiel chimique de toute molécule de soluté X_i dans le solvant S en intégrant le solvant potentiel $\mu^S(\sigma)$ sur la surface du soluté X_i comme suit :

$$\mu_i^S = \int p_i(\sigma) \mu^S(\sigma) d\sigma + RT \ln(x_i \gamma_i^{\text{comb}, S}) \quad (\text{I-35})$$

Le terme logarithmique prend en compte la dépendance triviale du potentiel chimique de X_i sur sa fraction molaire x_i et d'une correction pour la taille relative des solutés et des solvants appelés «terme combinatoire». Des expressions approximatives basées sur les surfaces et les volumes des solutés et des solvants sont généralement utilisées. Puisque les surfaces moléculaires et les volumes sont facilement disponibles dans COSMO-RS à partir des cavités COSMO, une expression similaire pour $\gamma_i^{\text{comb}, S}$ est adoptée. Par conséquent, toutes les informations nécessaires pour l'évaluation du potentiel chimique d'un composé X_i donné, c'est-à-dire des profils σ , des potentiels σ , des surfaces et des volumes, sont dérivées des calculs COSMO des composants à l'état de référence, c'est-à-dire dans le conducteur (Klamt 2005).

Par l'équation (I-35), COSMO-RS fournit le potentiel chimique de tout soluté X dans presque tous les solvants purs ou des mélanges S en fonction de la température et de la concentration. Il donne de cette façon accès à presque toute la thermodynamique de l'équilibre des phases, c'est-à-dire à presque tous les coefficients d'activité, les coefficients de partage, les

solubilités, les énergies libres, les chaleurs et les entropies de solvation, les équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur, et bien plus encore.

I.3.3. Détails techniques d'un Calculs COSMO-RS :

COSMOtherm est un programme piloté par ligne de commande, qui peut être exécuté directement à partir d'un Shell UNIX ou DOS. Il permet le calcul de tout solvant ou mélange de solvants et soluté ou soluté à température et pression variables. COSMOtherm utilise les potentiels chimiques dérivés de la théorie COSMO-RS pour calculer toutes sortes de propriétés thermodynamiques d'équilibres ou des quantités dérivées, telles que la pression de vapeur, l'énergie libre de solvation, les coefficients d'activité, les coefficients de partage, la solubilité et les équilibres solides liquides (SLE), liquide-liquide (LLE) et liquide-vapeur (VLE), les diagrammes de phase, azéotropes, les écarts de miscibilité, les enthalpies et les énergies libre d'excès, pKa des acides et des bases, divers modèles QSPR, constantes de réaction, équilibres d'extraction liquide) (COSMOthermX 2011).

COSMOthermX est une interface utilisateur graphique pour le programme de ligne de commande COSMOtherm. Il permet l'utilisation interactive du programme COSMOtherm, c'est-à-dire la sélection des composés, la préparation de l'input de la propriété, les programmes et l'affichage des résultats de calcul.

L'entrée des composés est lue à partir des fichiers COSMO, identifiés par les extensions « .cosmo » ou « .ccf », qui sont des fichiers de résultats provenant de calculs chimiques quantiques COSMO. COSMOtherm extrait directement les informations pertinentes des fichiers COSMO. Les fichiers COSMO compressés (.ccf) utilisent beaucoup moins d'espace disque que les fichiers COSMO conventionnels. Au moins un fichier COSMO ou un fichier COSMO compressé doit être sélectionné comme composée d'entrée (COSMOthermX)

Etant donné que la qualité, l'exactitude, et les erreurs systématiques de l'électrostatique résultant des calculs COSMO sous-jacents dépendent de la méthode chimique quantique utilisée ainsi que de l'ensemble de base, COSMOtherm a donc besoin d'un paramétrage spécial pour chaque combinaison méthode/base. Toutes ces paramétrisations sont basées sur des structures moléculaires quantiques chimiquement optimisées à un niveau méthode/base donné. Les fichiers COSMO donnés avec COSMOtherm sont disponibles à différents niveaux quantiques (COSMOthermX 2011).

Les recommandations pour la méthode à utiliser, dépendent de la qualité requise et de l'utilisation ultérieure des prédictions. L'application de COSMOtherm dans la thermodynamique chimique et de l'ingénierie (par exemple, la prédiction des données binaires VLE ou LLE, les coefficients d'activité en solution ou les pressions de vapeur) nécessite généralement des prédictions de propriétés élevées de mélanges de molécules de petite à moyenne taille (jusqu'à 25 atomes non hydrogénés). La méthode chimique quantique recommandée pour un tel problème est une optimisation complète de TURBOMOLE BP-RI-DFT COSMO de la structure moléculaire en utilisant le plus souvent le grand ensemble de base TZVP (COSMOthermX 2011).

Pour cette raison, il faut d'abord sélectionner les fichiers COSMO de tous les éléments étudiés, ou générer les fichiers COSMO des composés qui ne sont pas disponibles dans les bases de données. Dans ce dernier cas, le calcul peut être effectué dans COSMOthermX à l'aide de l'outil "Nouvelle molécule", ou à l'extérieur en utilisant TURBOMOLE (ou son interface graphique TmoleX).

Une fois que toutes les molécules contenues dans le mélange sont disponibles et sélectionnées dans la liste des composés, l'utilisateur peut spécifier le type de calcul de propriété qu'il souhaiterait effectuer à partir de la plus grande partie de la fenêtre principale qui offre une sélection de cartes de propriété. À l'intérieur de chaque carte, il est possible d'ajuster les paramètres comme la température, la fraction molaire, etc. Les paramètres d'entrée des cartes de propriété sont transférés au panneau de sélection de propriété avec le bouton ADD. Le calcul COSMOtherm commence à partir du bouton RUN dans la section propriété, du menu RUN ou de la barre de raccourci.

Par défaut, COSMOtherm produit deux sortes de fichiers de sortie : un fichier de sortie (output) COSMOtherm nomfichier.out et un fichier nomfichier.tab qui contient les informations de propriété calculées sous forme de tableaux. Ces fichiers s'affichent automatiquement après la fin du calcul. Par défaut, seule la propriété moyenne du composé est imprimée sur le fichier de sortie et de table. Le mot-clé global «wconf» permet d'imprimer toutes les propriétés thermodynamiques conformères ainsi que les poids conformes (conformer Weights) pour toutes les températures et les mélanges au fichier de sortie (COSMOthermX 2011).

Des fichiers output supplémentaires seront générés si les options correspondantes dans EXTRAS / GLOBAL sont activées. Ces fichiers de sortie (output) peuvent contenir les

moments σ (.mom), σ -moments atomiques (.moma), σ -profiles (.prf) ou les potentiels σ (.pot) (COSMOthermX 2011).

Les sous-sections de définition de phase dans tous les panneaux de propriétés ont un menu contextuel. Avec un clic droit de la souris, les compositions de phase peuvent être copiées et collées dans un autre panneau de propriétés. Vous trouverez plus de détails sur les calculs (explications, exemples et résultats) dans le tutoriel COSMOthermX. L'organigramme d'un calcul de propriété de mélange dans COSMOthermX est illustré à la figure I-8

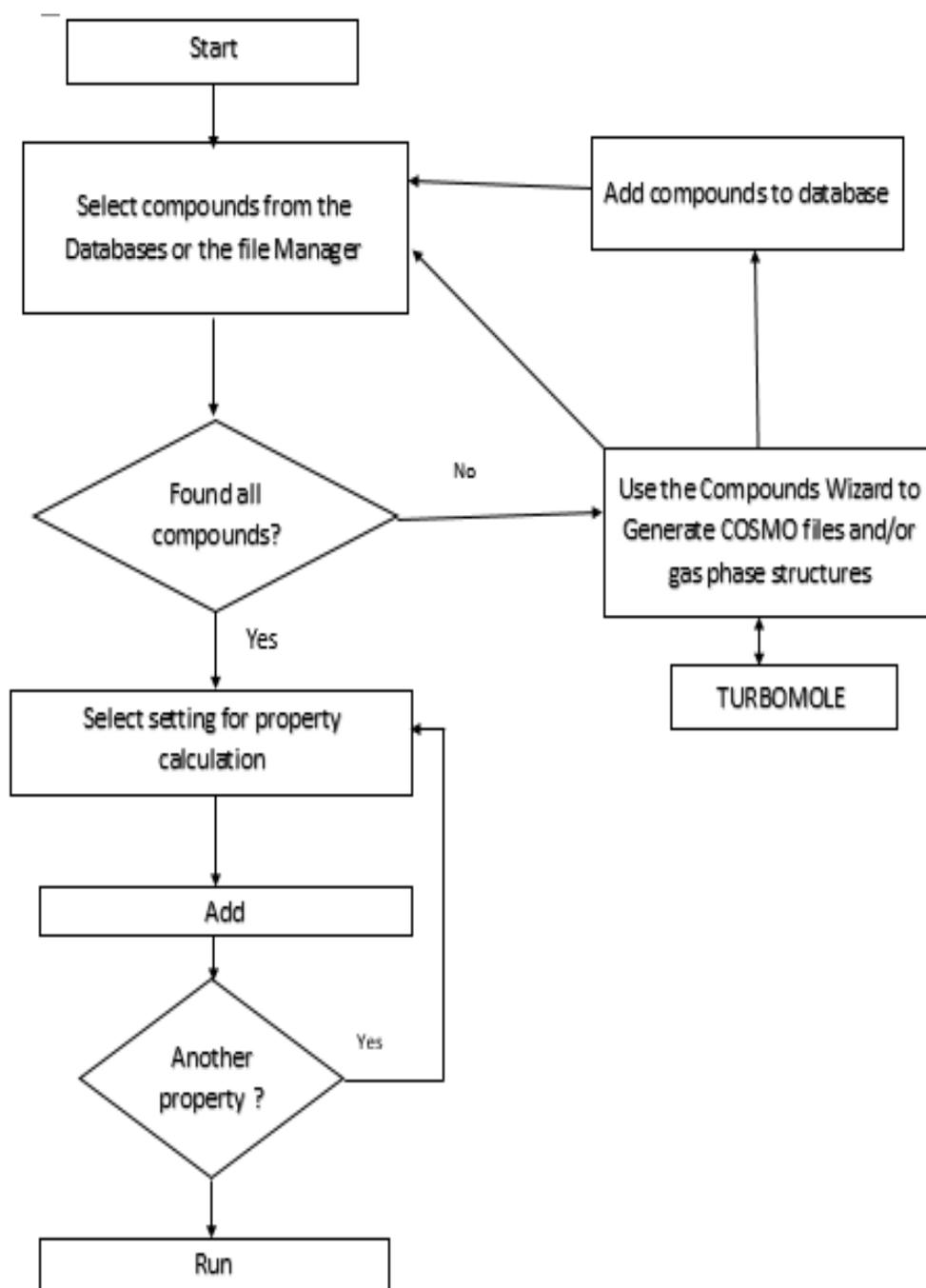


Figure I-8 : Organigramme d'un calcul de propriété avec le logiciel COSMOthermX. TURBOMOLE est le logiciel utilisé pour effectuer les calculs quantiques COSMO (De COSMOthermX)

I.3.4. Paramétrisation de COSMO-RS :

Le modèle de solvation de continuum COSMO et son extension au-delà de l'approximation diélectrique (COSMO-RS) ont été soigneusement paramétrés afin de reproduire de manière optimale 642 points de données pour une variété de propriétés, c'est-à-dire ΔG d'hydratation, de pression de vapeur et les coefficients de partage octanol/eau,

benzène/eau, hexane/eau et éther diéthylique/eau. Deux cent dix-sept molécules neutres de petite à moyenne taille, couvrant la plupart des fonctions chimiques des éléments H, C, N, O et Cl ont été considérées. Un ensemble de précision de 0,4(rms) kcal/mol pour les différences de potentiel chimique, correspondant à un facteur de 2 dans les constantes d'équilibre considérées ont été réalisées. Il s'agissait uniquement d'un seul rayon et d'une seule constante de dispersion par élément et un nombre total de huit paramètres inhérents à COSMO-RS. La plupart de ces paramètres étaient proches de leur estimation théorique. Les rayons de la cavité optimisés se sont avérés être en accord avec la règle largement acceptée de 120% des rayons van der Waals. L'ensemble de la paramétrisation était basée sur le calcul de la densité fonctionnelle en utilisant DMol / COSMO. À la suite de cette paramétrisation, la mesure et le calcul de presque tout équilibre chimique dans les systèmes liquide / liquide et vapeur / liquide est possible jusqu'à une précision d'un facteur de 2 sans avoir besoin de données expérimentales supplémentaires pour les solutés ou les solvants. Cela ouvre un large domaine d'applications en chimie physique et ingénierie chimique. (Klamt, et *al*, 1998)

Afin d'éviter, dans la mesure du possible, des interférences avec des insuffisances de la méthode chimique quantique sous-jacente, la méthode fonctionnelle de densité (DFT) a été utilisée. On sait que le DFT est capable de produire des propriétés des distributions de charges à l'état fondamental, c'est-à-dire des densités aussi fiables que les calculs de Hartree-Fock (HF) avec des corrections de corrélation supérieures mais à des coûts beaucoup plus faibles. Ceux-ci, même à des niveaux par défaut, ont des queues suffisamment bonnes pour reproduire de manière fiable des quantités telles que les moments dipolaires et les polarités. Ces propriétés sont d'une importance cruciale pour tout calcul de solvation. (Klamt, et al, 1998)

Pour validation de la pertinence du DMol, des moments dipolaires en phase gazeuse pour un ensemble représentatif de 64 molécules composées des éléments H, C et O ont été calculés en utilisant l'Hamiltonien semi-empirique AM1, la théorie de la densité fonctionnelle (DMol: SVWN / DNP Et BPW91 / DNP; Gaussian94: BP86/6-31G (d), BP86 /SVP, et B3LYP/ 6-311G (d)), et les méthodes Ab-initio Hartree-Fock (Gaussian94: HF / 6-31G (d), HF / 6-311G (d, p) et MP2 / 6-31G (d)). Tous les calculs étaient des calculs single point utilisant les géométries optimisées par DMol: BPW91 / DNP. L'analyse résultante, concernant l'exactitude de ces méthodes, est présentée dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Précision des moments dipolaire calculés avec différentes méthodes chimiques quantiques pour 64 composés des éléments H, C et O

method	program	basis set	rms unscaled	rms scaled	slope
DFT					
S-VWN ¹⁸	DMol ^{11,12,15}	DNP	0.1649	0.1585	1.0200
BPW91 ¹⁹⁻²¹	DMol	DNP	0.1380	0.1300	1.0228
BP86 ^{19,23}	Gaussian94 ²²	6-31G(d)	0.1500	0.1483	0.9755
BP86	Gaussian94	SVP ^{24,25}	0.1374	0.1379	0.9927
B3LYP ^{20,21}	Gaussian94	6-31G(d)	0.1479	0.1447	1.0124
ab initio					
HF	Gaussian94	6-31G(d)	0.3293	0.1682	1.1630
HF	Gaussian94	6-311G(d,p)	0.3137	0.1401	1.1648
MP2	Gaussian94	6-31G(d)	0.1953	0.1919	1.0124
semiempirical					
AM1	Gaussian94		0.1902	0.1909	0.9769

Les rayons utilisés pour la construction de la cavité dans COSMO sont les paramètres les plus élémentaires de COSMO-RS. Dans la mise en œuvre initiale, les valeurs des rayons ont été optimisées dans une procédure fastidieuse qui impliquait environ 20 000 calculs COSMO de chimie quantiques car chaque changement de rayon nécessite de nouveaux calculs COSMO (Klamt,2000) . Les résultats sont donnés dans le tableau I.2 avec quelques autres éléments supplémentaires.

Tableau I.2 : Paramètres spécifiques aux éléments

Element	Cavity radius [Å]	Bondi radius [Å]	Ratio	Dispersion coefficient [kJ mol ⁻¹ Å ⁻²]
H	1.30	1.20	1.08	0.0382
C	2.00	1.70	1.18	0.0348
N	1.83	1.55	1.18	0.0221
O	1.72	1.52	1.13	0.0366
F	1.72	1.47	1.17	0.0265
S	2.16	1.80	1.20	0.0510
Cl	2.05	2.05	1.17	0.0514
Br	2.16	1.85	1.17	0.0550
I	2.32	1.98	1.17	0.0580

Comme on peut le voir dans le tableau I.2, tous les rayons sont $17 \pm 4\%$ supérieurs au rayon VDW correspondant, la seule exception étant l'atome H, pour laquelle le rayon COSMO

optimisé est de 8% supérieur à celui de du rayon de Bondi. Les rayons relativement faibles pour H et O résultent du compromis entre les contacts normaux et la liaison hydrogène.

Le deuxième ensemble de paramètres spécifiques à l'élément est constitué des constantes de dispersion $\tau(\alpha)$. Elles sont données pour la paramétrisation DMol3 dans la 4^{ème} colonne du tableau I.1. Les valeurs détaillées, optimisées par régression linéaire, sont légèrement sensibles aux détails de la paramétrisation. Néanmoins, qualitativement, ils s'accordent très bien avec les polarisations des éléments, qui déterminent approximativement les interactions dispersives.

Par une paramétrisation attentive de la théorie COSMO-RS, qui prend les états de molécules idéalement polarisés comme point de départ pour les calculs de solvation suivants, Klamt a établi un modèle qui permet le calcul du potentiel chimique de presque tout soluté neutre X. Cela peut se faire dans presque tous les solvants organiques sans utiliser de données expérimentales pour le soluté ou le solvant. Une précision d'environ 0,4 kcal / mol peut être obtenue si les calculs COSMO sous-jacents pour les états idéalement polarisés sont effectués à l'aide de méthodes DFT.

Seulement huit paramètres généraux sont utilisés : un rayon moyen r_{av} pour la densité de charge de polarisation, une surface de contact effective a_{eff} , un coefficient d'interaction électrostatique α' , deux paramètres de la liaison hydrogène, une correction du cycle, (degeneracy difference) une différence de déséquilibre entre la phase gazeuse et l'état liquide, et un coefficient de dépendance taille, ainsi que deux paramètres par élément, c'est-à-dire le rayon de la cavité et le coefficient de dispersion. Jusqu'à présent, les éléments H, C, O, N et Cl ont été considérés. Des éléments supplémentaires communs comme F, Br et I, ainsi que S et P seront paramétrés plus tard. La négligence des paramètres spécifiques au type d'atome rendent la méthode présentée généralement applicable.

En dehors de l'élimination de l'approximation diélectrique douteuse pour les solvants à l'échelle moléculaire, l'avantage de l'approche COSMO-RS par rapport aux autres méthodes de solvation de continuum est sa capacité à traiter le solvant sur le même piédestal que le soluté. Presque tout solvant, même les mélanges, peuvent être manipulés, et la dépendance à la température est introduite (prise en compte) de manière naturelle.

La précision obtenue de 0.4 kcal / mol est satisfaisante. Pour de nombreuses propriétés, cette précision, qui correspond à des écarts d'un facteur 2 dans les constantes d'équilibre, est

presque dans l'erreur expérimentale. Compte tenu du fait que l'inexactitude dans le calcul de chimie quantique de l'électrostatique du soluté provoque des erreurs de cette ampleur dans l'énergie de polarisation idéale, aucune augmentation spectaculaire de la précision de COSMO-RS ne peut être attendue. Néanmoins, il reste encore une place pour d'autres améliorations, en particulier dans le terme de liaison heuristique de la liaison hydrogène, qui actuellement, représente une estimation du gain d'énergie de la liaison hydrogène en fonction de la densité de charge de polarisation sur la surface COSMO. Cela devrait bénéficier de l'introduction d'une densité de charge de polarisation auxiliaire, qui est évaluée sur une surface d'environ 0,5 Å plus proche des atomes, c'est-à-dire à une distance beaucoup plus caractéristique pour les contacts de liaison hydrogène. En raison de la généralisation de COSMO-RS à plusieurs descripteurs, l'inclusion d'un tiers des descripteurs dans l'algorithme est simple. Nous espérons que Surmonter les problèmes avec les amines par de telles modifications. (Klamt 1998)

L'optimisation des rayons de la cavité et des autres paramètres du modèle ont conduit aux résultats suivants : Les rayons sont de 1.30 Å pour H, 2,00 Å pour C, 1.72 Å pour O, 1.83 Å pour N et 2.05 Å pour Cl. À l'exception de l'hydrogène, ces rayons sont de 13 à 18% plus grands que les rayons de van der Waals correspondants, et concordent donc raisonnablement avec la règle de van Der Waals plus 20% (van der Waals plus 20% rule) pour les CSM diélectriques.

Considérons maintenant les paramètres nécessaires pour l'énergie libre du transfert de la phase gazeuse à la phase condensée idéalement écranté (polarisé), comme exprimé par l'équation suivante :

$$\mu'_{gas}^X = -\Delta'^X - \sum_k \gamma_k A_k^X - \omega n_{ra}^X - \eta RT \quad (I-36)$$

Les constantes de dispersion apparaissent comme : $\gamma_H = -0.041$, $\gamma_C = -0.037$, $\gamma_O = -0.042$, $\gamma_N = -0.027$ et $\gamma_{Cl} = -0.052$ (en kcal / (mol Å²)). Ces valeurs correspondent à environ -1,8 kcal / mol pour une molécule d'eau et environ -5 kcal /Mol pour l'indice d'octane. Les paramètres de dispersion pour H, C et O sont assez proches l'un de l'autre, ce qui a conduit initialement à supposer qu'une seule constante de dispersion universelle serait suffisante. Mais pour l'azote et le chlore, le besoin de constantes de dispersion spécifiques aux éléments est devenu évident

Le tableau suivant présente quelques paramètres général rapporté par Klamt (Klamt, 1998)

Tableau I.3 : Paramètres générales COSMO-RS

Symbole	Valeur
r_{av}	0.5 Å
a'	1288 kcal/(mol Å ²)/e ²
f_{corr}	2.4
c_{hb}	7400 kcal/(mol Å ²)/e ²
σ_{hb}	0.0082 e/Å *
a_{eff}	7.1 Å ²
λ	0.14
ω	-0.21 kcal/mol
η	-9.15

Références bibliographiques

Klamt, A. and Schuurmann, G. (1993), 'COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient', *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799-805

Klamt, A., Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena; *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2224-2235.

Klamt, A., Jonas, V., Burger, V., C. W. Lohrenz, J., Refinement and Parametrization of COSMO-RS, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5074-5085.

Klamt, A.; Eckert, F., COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids; *J. Fluid Phase Equilibria*, **2000**, *172*, 43-72.

Klamt, A., COSMO-RS from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design, Elsevier, **2005**.

Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models ; *J.chem.rev*, **2005**, *105*, 2999-3093.

Chapitre II

Modélisation des

diagrammes de phases

ELV

Introduction :

Dans le présent chapitre, nous présenterons et discuterons l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Il s'agit de la modélisation des équilibres liquide-vapeur à différentes températures pour des systèmes contenant des molécules dérivées de la biomasse ou d'intérêt environnemental.

Pour ce faire, le modèle COSMO-RS, qui combine les notions de chimie quantique et de thermodynamique comme cité dans le chapitre I, a été appliqué pour modéliser et prédire les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P - x - y) des systèmes binaires. Les calculs ont été effectués en utilisant le programme COSMOTermX.

II.1. Prédiction des diagrammes de phases d'équilibres liquide-vapeur

Les options binaires et ternaires permettent le calcul automatique des diagrammes de phases de mélanges de deux à trois constituants, respectivement.

Des diagrammes de phases de dimension supérieure peuvent être calculés avec l'option de diagramme de phases multinary (plusieurs constituants), si l'une des options binaires, ternaires ou à plusieurs constituants est appliquée, aucune donnée d'entrée de fraction molaire ($x = \{\}$) ou massique ($c = \{\}$) n'est requise, le programme calcule automatiquement une liste de concentrations couvrant toute la gamme des fractions molaires possibles du mélange. Ensuite, pour une température donnée COSMOTerm calcule automatiquement les propriétés d'excès, le diagramme de phases ainsi que d'autres informations utiles comme les points azéotropes.

Les pressions totales utilisées dans le calcul d'un diagramme de phases sont obtenues à partir de :

$$p_{tot} = \sum_i p_i^0 x_i \gamma_i$$

Les p_i^0 sont les pressions de vapeur des composées i pures ($i = 1,2$ pour des calculs binaire et $i = 1, 2,3$ pour le ternaire, respectivement). Les x_i sont les fractions molaires des composés dans le liquide, et γ_i sont les coefficients d'activité des composés comme prédits par COSMOTerm. Le comportement de la phase gazeuse est supposé idéal. Les fractions molaires de vapeur y_i sont obtenues à partir du rapport des pressions de vapeur partielles et totales :

$$y_i = p_i^0 x_i \gamma_i / p_{tot}$$

Ainsi, le calcul des diagrammes de phases nécessite la connaissance des pressions de vapeur saturante des composés purs p_i^0 à une température donnée. Pour chaque composé, il existe plusieurs possibilités de calculer ou d'approximer cette propriété.

II.2. Systèmes étudiés

Comme signalé précédemment, les mélanges traités dans ce travail contiennent des molécules dérivées de la biomasse ou présentant un intérêt environnemental. Des détails sur les composés considérés dans ce travail et sur les systèmes binaires étudiés sont rapportés dans les tableaux II.1 et II.2.

Ces systèmes ont été modélisés à l'aide d'un programme disponible au sein de notre laboratoire : COSMOThermX.

Tableau II.1. Composés considérés dans la présente étude avec leurs formules chimiques et numéros de CAS.

Nom du composé	Formule Chimique	CAS#
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5
MIBK	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1
Eau	H ₂ O	7732-18-5
Méthanol	CH ₄ O	67-56-1
Ethanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5
Propanol	C ₃ H ₈ O	71-23-8
2-propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0
2-butanol	C ₄ H ₁₀ O	78-92-2
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1
Toluène	C ₇ H ₈	108-88-3
2-Ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7

Tableau II.2. Systèmes binaires contenant les molécules dérivées la biomasse

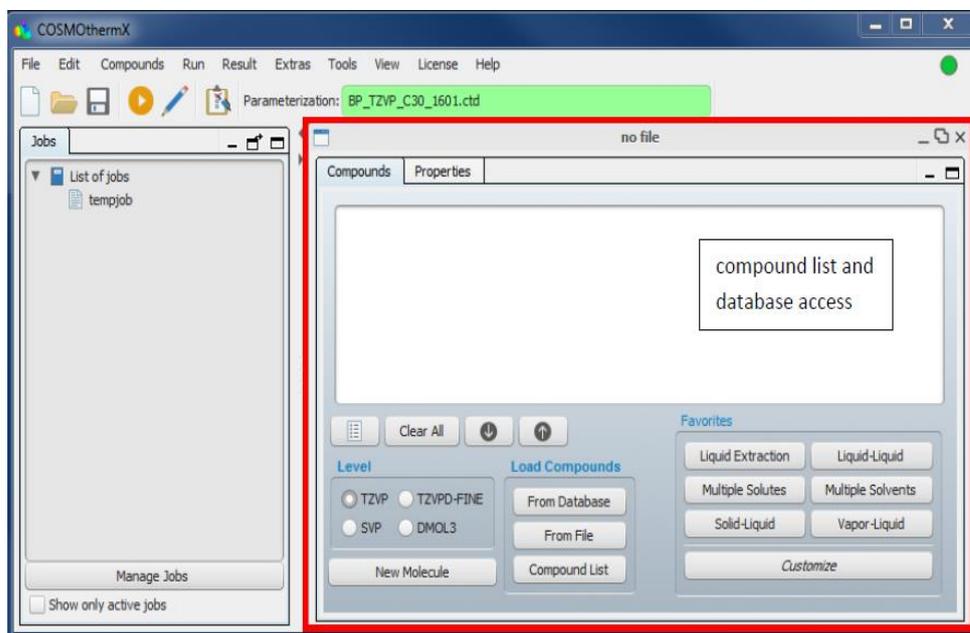
Systèmes	T(K)	Références
Eau (1) + glycérol (2)	273.15, 293.15, 313.15, 333.15, 353.15	Zaoui-Djelloul Daouadji, M. et <i>al.</i> ; J. Thermochemica Acta, 642 (2016) 111–123
Méthanol (1) + glycérol (2)	273.15, 293.15, 313.15, 333.15, 353.15	Zaoui-Djelloul Daouadji, M. et <i>al.</i> ; J. Thermochemica Acta, 642 (2016) 111–123
Ethanol (1) + glycérol (2)	273.15, 293.15, 313.15, 333.15, 353.15	Zaoui-Djelloul Daouadji, M. et <i>al.</i> ; J. Thermochemica Acta, 642 (2016) 111–123
Furfural (1) + 2-butanol (2)	353.3	Zaitseva, A. et <i>al.</i> ; J. Fluid Phase Equilibria 372(2014) 85-99.
Furfural (1) + methyl isobutyl ketone (2)	353.3	Zaitseva, A. et <i>al.</i> ; J. Fluid Phase Equilibria 372(2014) 85-99.
Furfural (1) + toluene (2)	283.15, 293.15, 313.15, 333.15, 343.15	Bendiaf et <i>al.</i> ; Fuel 122 (2 ;014) 247–253
méthyl isobutyl ketone (1) + 2-butanol (2)	368	Laavi et <i>al.</i> ; J. chem.Eng.Data 57(2012) 3092-3101
méthyl isobutyl ketone (1) + 2-Ethyl-1-hexanol (2)	388	Laavi et <i>al.</i> ; J. chem.Eng.Data 57(2012) 3092-3101
Propanol (1) + methyl isobutyl ketone (2)	338.15, 353.15, 368.15	Funmilola Avoseh,et <i>al.</i> ; J. Chem. Eng. Data 62(2017) 2014-2020
2-Propanol(1) + methyl isobutyl cétone(2)	323.15, 338.15, 353.15	Funmilola Avoseh,et <i>al.</i> ; J. Chem. Eng. Data 2017, 62 (7), pp 2014–2020.

II.3. Présentation du programme COSMOThermX :

Le programme COSMOThermX est la première mise en œuvre publique et avancée de la théorie COSMO-RS, publiée par A. Klamt en 1995. Ce programme permet le calcul des données thermodynamiques et thermo-physiques des liquides. Il est basé sur la théorie COSMO-RS qui est une théorie des surfaces moléculaires en interaction calculée selon les méthodes de la chimie quantique (QM). COSMOTherm a trouvé une utilisation répandue dans de nombreuses branches industrielles liées à la chimie, à la pharmacie, aux biens de consommation ou aux parfums.

Les calculs peuvent être effectués en utilisant l'interface proposée par le logiciel, la procédure générale pour un calcul COSMOTherm implique deux étapes : sélection des composés, et entrée des propriétés que l'on souhaite calculer. L'interface utilisateur graphique comporte des panneaux et des dialogues pour ces étapes. Les différentes étapes sont décrites dans ce chapitre.

Au démarrage du programme, il existe deux onglets dans une fenêtre de travail COSMOThermX : Composés et Propriétés (COMPOUNDS, PROPERTIES)



Les composés peuvent être sélectionnés à partir de l'onglet COMPOUND. Deux types de procédures existent :

- À partir de l'une des bases de données, en sélectionnant le niveau requis et en cliquant sur le bouton FROM DATABASE.

- À partir d'un répertoire sur le système informatique, en cliquant sur le bouton FROM FILE.

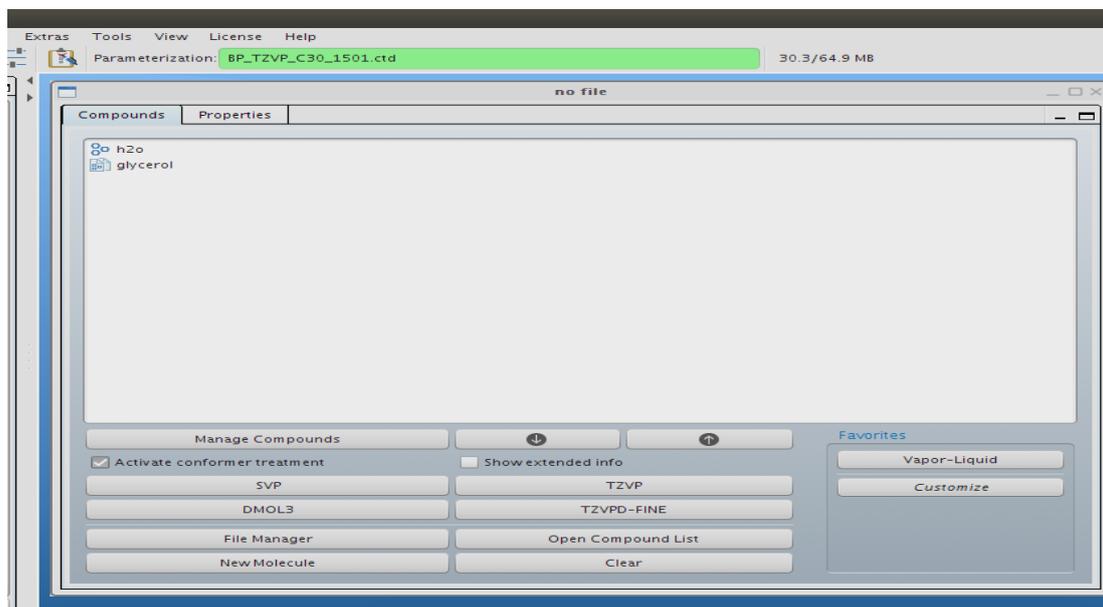
Pour sélectionner un composé à partir de l'une des bases de données, il est nécessaire de sélectionner un niveau, par exemple TZVP (les fichiers COSMO sont calculés sur le niveau chimique quantique BP / TZVP), et d'ouvrir la base de données qui répertorie tous les composés disponibles.

La boîte de dialogue de la base de données comporte plusieurs fonctionnalités :

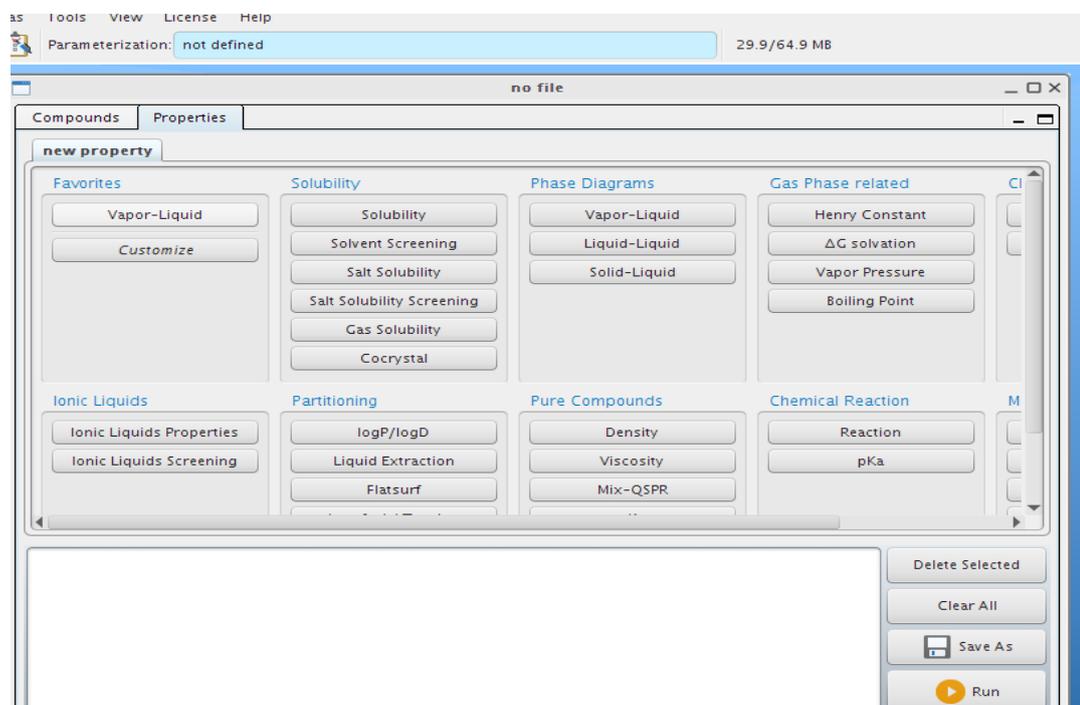
- Par défaut, les composés de toutes les bases de données du niveau sélectionné seront répertoriés. Les bases de données peuvent être sélectionnées ou désélectionnées à l'aide des cases à cocher dans la ligne SELECT DBS TO SEARCH.
- Les composés peuvent être étiquetés pour la sélection en cochant la case dans la première colonne. Tous les composés marqués seront transférés à la section composée dans la fenêtre principale lorsque vous appuyez sur le bouton GET SELECTION.
- Les tables de base de données sont consultables. Il s'agit de nom, formule, numéro CAS, code SMILE du composé. La recherche est lancée en appuyant sur SEARCH ou SEARCH SMILES.

Sel.	COSMO name	Database label	Charge	Use conf.	CAS Number	MW	Formula	SMILES	BP(°C)	MP(°C)	S
<input checked="" type="checkbox"/>	glycerol	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 10	000056-81-5	92.09	C3H8O3	OCC(O)CO	290.00	18.20	
<input checked="" type="checkbox"/>	H2O	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	007732-18-5	18.02	H2O	O	100.00		
<input checked="" type="checkbox"/>	1-octanol	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 2	000111-87-5	130.23	C8H18O	OCCCCCCCC	195.10	-15.50	
<input type="checkbox"/>	5-methyl-4-nitrobenzofuroxane	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	195.13	C7H5N3...	Cc2ccc1n(=O)o...				5
<input type="checkbox"/>	7-methyl-4-nitrobenzofuroxane	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	195.13	C7H5N3...	Cc2c1n(=O)onc...				7
<input type="checkbox"/>	dmpc-di	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	677.94	C36H72...	CCCCCCCCCCCC...				d
<input type="checkbox"/>	dppc	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	734.05	C40H80...	CCCCCCCCCCCC...				d
<input type="checkbox"/>	popc	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	760.09	C42H82...	CCCCCCCCCCCC...				p
<input type="checkbox"/>	sds_single	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	265.39	C12H25...					s
<input type="checkbox"/>	aspirin	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 3	000050-78-2	180.16	C9H8O4	CC(=O)Oc1ccccc...		135.00	
<input type="checkbox"/>	cci4	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000056-23-5	153.82	CCl4	ClC(Cl)(Cl)Cl	76.80	-23.00	T
<input type="checkbox"/>	glycine	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 6	000056-40-6	75.07	C2H5NO2	[NH3+][C](O-)[D...		245.00	g
<input type="checkbox"/>	5,5-diphenylhydantoin	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000057-41-0	252.27	C15H12...	O=C3NC(=O)N...		286.00	p
<input type="checkbox"/>	propyleneglycol	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 9	000057-55-6	76.09	C3H8O2	OCC(O)C	187.60	-60.00	p
<input type="checkbox"/>	theophylline	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000058-55-9	180.16	C7H8N4...	Cn2c1nc[nH]c1c...		273.00	tl
<input type="checkbox"/>	diethylether	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 2	000060-29-7	74.12	C4H10O	CCOCC	34.50	-116.30	e
<input type="checkbox"/>	acetamide	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000060-35-5	59.07	C2H5NO	CC(=O)N	222.00	81.00	a
<input type="checkbox"/>	aniline	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000062-53-3	93.13	C6H7N	Nc1ccccc1	184.10	-6.00	a
<input type="checkbox"/>	ethanol	Default-TZVP	0	<input checked="" type="checkbox"/> 2	000064-17-5	46.07	C2H6O	OCC	78.20	-114.10	e
<input type="checkbox"/>	formic acid	Default-TZVP	0	<input type="checkbox"/>	000064-18-6	46.03	CH2O2	OC=O	101.00	8.30	fr

- Une fois les composés sélectionnés par exemple l'eau et le glycérol, en appuyant sur GET SELECTION, une fenêtre mettant en évidence les produits sélectionné apparait alors.

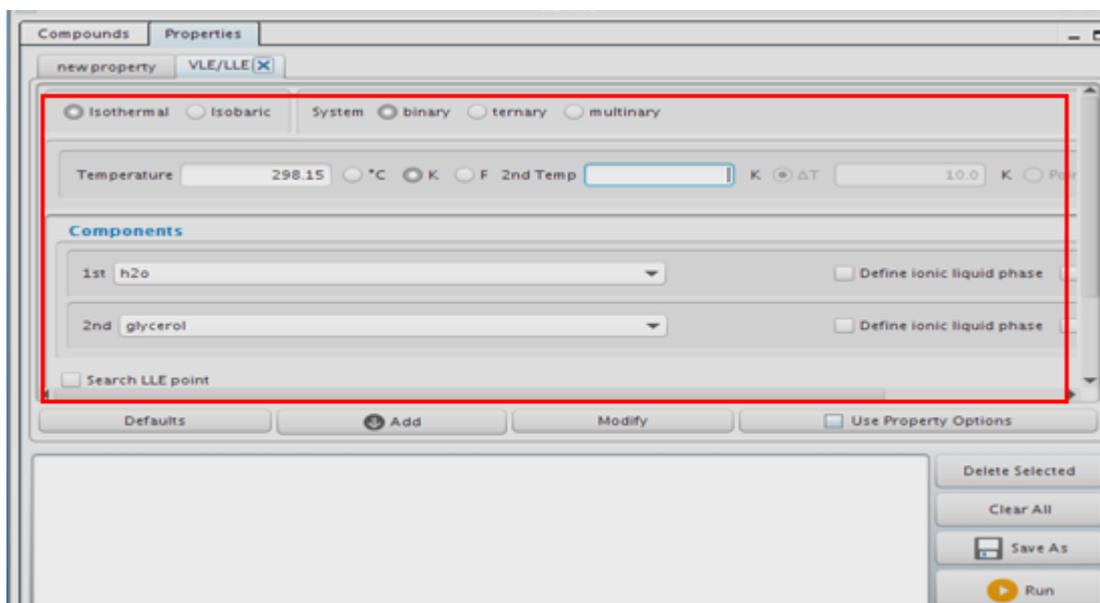


- L'onglet PROPERTIES (PROPRIÉTÉS) permet de sélectionner la propriété à calculer. Chaque panneau de propriétés comprend des champs pour les paramètres réglables. Les paramètres requis pour tous les calculs de propriétés sont la température et la composition du système.

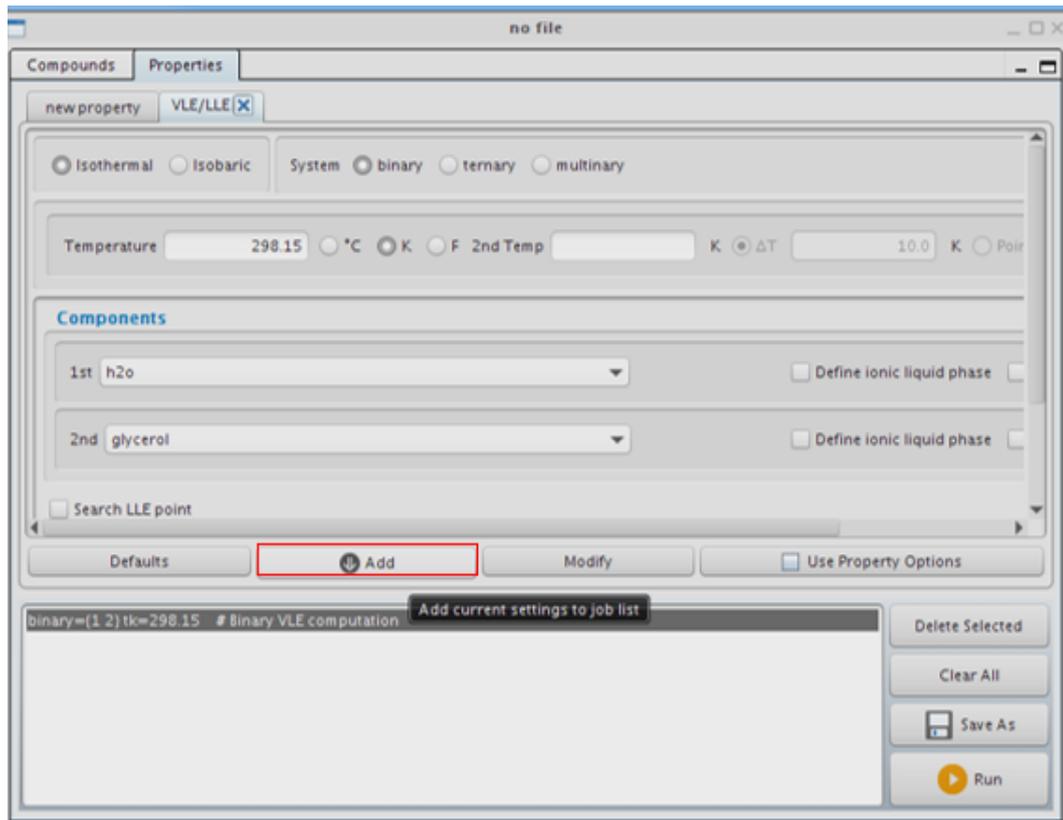


Si on considère un exemple de calcul des propriétés d'équilibre liquide-vapeur pour le système binaire eau (1) + glycérol(2) :

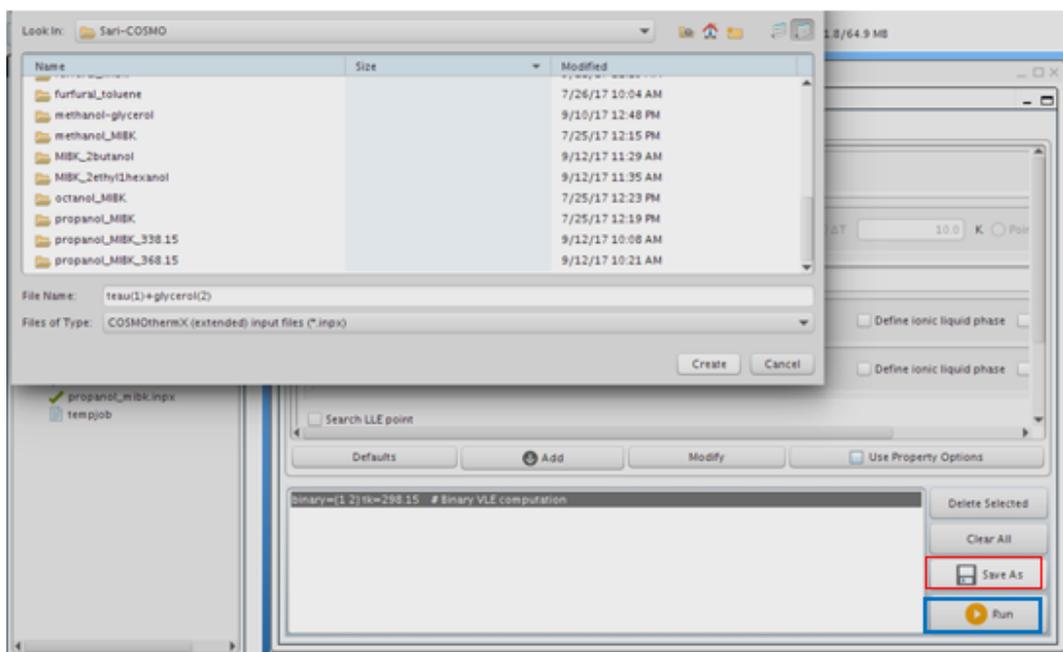
- Dans l'onglet COMPOUND de la fenêtre, on ouvre la base de données TZVP et on sélectionne les deux corps purs : l'eau et le glycérol.
- Dans l'onglet PROPRIÉTÉS, on sélectionne VAPOR-LIQUID.
- Les paramètres par défaut sont isothermes pour la condition du diagramme de phases, 25 ° C pour la température, et le système est binaire par défaut. Néanmoins, il est possible de changer les conditions du calcul.



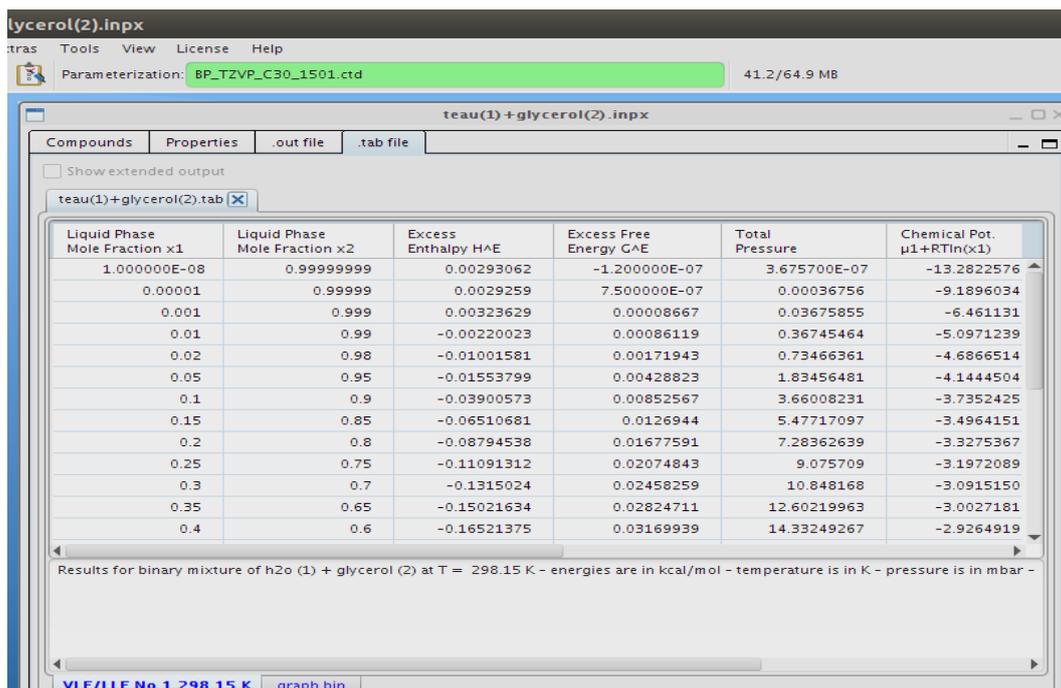
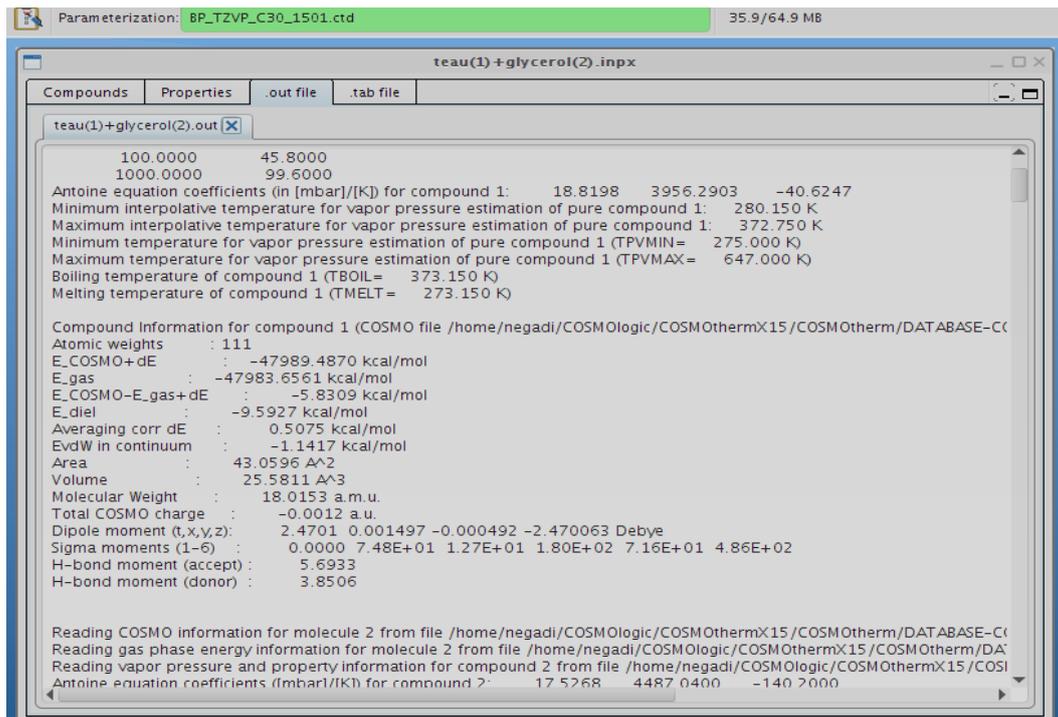
- On Clique sur ADD pour transférer les paramètres dans la section de propriétés.



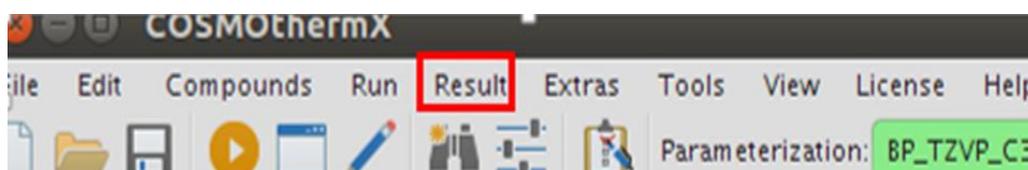
- On sauvegarde le travail en appuyant sur SAVE AS, puis on lance le calcul en appuyant sur RUN.



Une fois le calcul terminé un fichier .out et un fichier .tab sont générés comme illustré ci-dessous



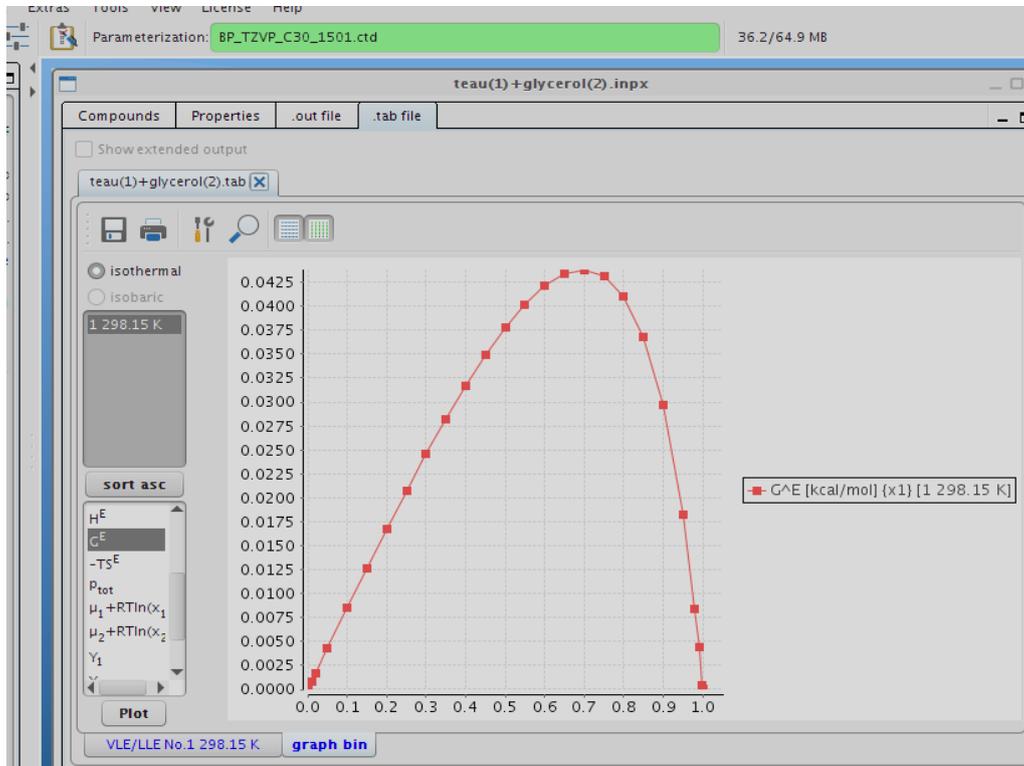
- COSMOthermX permet d'apercevoir et d'enregistrer les résultats affichés sous forme de tableaux (.tab file) sous forme de document Excel en cliquant sur l'onglet RESULT puis sur SAVE AS .XLS.



Results for binary mixture of h2o (1) + glycerol (2) at T = 298.15 K

job 1	Mole Fraction x1	Mole Fraction x2	Enthalpy H ^E	Energy G ^E	Total Pressure	$\mu_1 + RT \ln(x_1)$	$\mu_2 + RT \ln(x_2)$	$\ln(y_1)$	$\ln(y_2)$	Fraction y1
8	0.0000001	0.9999999	0.00293062	-0.0000012	0.0000037	-13.28225768	-3.69802439	0.14596398	-0.0000002	0.99999372
9	0.0001	0.9999	0.0029259	0.0000075	0.00036756	-9.18960344	-3.69803031	0.14596372	-0.0000002	0.99999996
10	0.001	0.999	0.00323629	0.00008667	0.03675855	-6.4611311	-3.69861683	0.14592464	0.00000035	1.0
11	0.01	0.99	-0.00220023	0.00086119	0.36745464	-5.09712397	-3.70398009	0.1455685	-0.00000215	1.0
12	0.02	0.98	-0.01001581	0.00171943	0.73466361	-4.68665148	-3.70999536	0.14523415	-0.00000261	1.0
13	0.05	0.95	-0.01553799	0.00428823	1.83456481	-4.14445045	-3.72839343	0.14409328	0.00003494	1.0
14	0.1	0.9	-0.03900573	0.00852567	3.66008231	-3.73524259	-3.76029768	0.14162444	0.00025283	1.0
15	0.15	0.85	-0.06510681	0.0126944	5.47717097	-3.49641513	-3.79393809	0.13926242	0.00063152	1.0
16	0.2	0.8	-0.08794538	0.01677991	7.28362639	-3.32753671	-3.82949674	0.13662049	0.00123875	1.0
17	0.25	0.75	-0.11091312	0.02074843	9.075709	-3.19720899	-3.86715845	0.13344958	0.00221024	1.0
18	0.3	0.7	-0.1315024	0.02456259	10.848168	-3.09151505	-3.90711434	0.12952273	0.00376387	1.0
19	0.35	0.65	-0.15021634	0.02824711	12.60219963	-3.00271816	-3.94975098	0.12524721	0.00590792	1.0
20	0.4	0.6	-0.16521375	0.03169939	14.33249267	-2.92649196	-3.99538741	0.12037362	0.00892354	1.0
21	0.45	0.55	-0.17842523	0.03488504	16.04511502	-2.85961648	-4.04477094	0.11546585	0.01258331	1.0
22	0.5	0.5	-0.19464963	0.03774487	17.70451611	-2.80130812	-4.09750059	0.10852065	0.01889414	1.0
23	0.55	0.45	-0.20468735	0.04019367	19.33715875	-2.74904683	-4.15239882	0.10141928	0.02679995	1.0
24	0.6	0.4	-0.21331697	0.04212554	20.91810743	-2.70248644	-4.21823241	0.0929945	0.03826142	1.0
25	0.65	0.35	-0.218178	0.04339888	22.45679282	-2.66043395	-4.28836652	0.08392977	0.0534175	1.0
26	0.7	0.3	-0.21799566	0.04382868	23.92877991	-2.6228186	-4.36659646	0.07331057	0.07552837	1.0
27	0.75	0.25	-0.21297243	0.04314946	25.33873435	-2.58889819	-4.45620317	0.06157001	0.10660793	1.0
28	0.8	0.2	-0.20105521	0.04099034	26.67701317	-2.5584048	-4.56155865	0.04849953	0.15192803	1.0
29	0.85	0.15	-0.17916216	0.03679623	27.95069311	-2.53077289	-4.69258003	0.03451321	0.21846669	1.0
30	0.9	0.1	-0.14406981	0.02969994	29.16707106	-2.50553368	-4.87164595	0.0199546	0.32169675	1.0
31	0.95	0.05	-0.08860305	0.0182672	30.38296418	-2.4813361	-5.18331796	0.00672907	0.48879073	1.0
32	0.98	0.02	-0.04073741	0.00835194	31.17315919	-2.46612415	-5.63633576	0.00131386	0.64045884	1.0
33	0.99	0.01	-0.02141209	0.0043733	31.64106104	-2.46067744	-6.00983315	0.00035467	0.70303253	1.0
34	0.999	0.001	-0.00224419	0.00045619	31.73596196	-2.45552302	-7.33727015	0.0000047	0.76528207	1.0
35	0.99999	0.00001	-0.00002249	0.00000461	31.76726473	-2.45493892	-10.06143996	0.00000006	0.77248316	1.0

- Il é également possible à l'aide de COSMOThermX de dessiner des graphes en appuyant sur l'onglet graph bin et ensuite on sélectionne la propriété dont on souhaite tracer la courbe puis d'appuyer sur PLOT, comme illustré dans l'image suivante. Cette image représente la courbe de G^E pour le système binaire eau(1) + glycérol(2) à T=298.15K



Il est à noter que :

- Pour commencer un nouveau travail il suffit de cliquer sur NEW JOB.
- **TZVP** : représente la base avec laquelle le calcul de chimie quantique a été fait, il est basé sur des structures moléculaires récupérées à partir des calculs DFT. Les calculs COSMOtherm sur le niveau TZVP sont plus rapides.

II.1. Résultats et discussion :

Dans cette partie, les résultats obtenus après modélisation à l'aide de COSMO-RS des équilibres liquide-vapeur pour différents mélanges binaires sont présentés.

Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales pour vérifier la capacité de prédiction du modèle COSMO-RS. Pour la plupart des systèmes étudiés, et selon la disponibilité des données expérimentales, la modélisation des systèmes binaires a été faite pour différentes températures.

La comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles obtenues par le modèle COSMO-RS est donnée graphiquement dans les Figures de (II.1) à (II.10).

Les diagrammes de phases pour tous les systèmes binaires étudiés dans cette étude sont dans l'ensemble, correctement représentés dans toute la gamme de composition compris entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ par COSMO-RS.

Pour tous les systèmes binaires contenant le glycérol dans l'eau et les alcools (méthanol et éthanol), les prédictions des données VLE ont été effectuées aux températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K. Nos résultats prédits avec le modèle COSMO-RS sont en très bon accord avec ceux reportés par Manel Zaoui (2016), comme le montre les figures de II.1 jusqu'à fig II.3. Ces systèmes ne présentent pas d'azéotropie expérimentalement ce qui est totalement prédit par le modèle COSMO-RS.

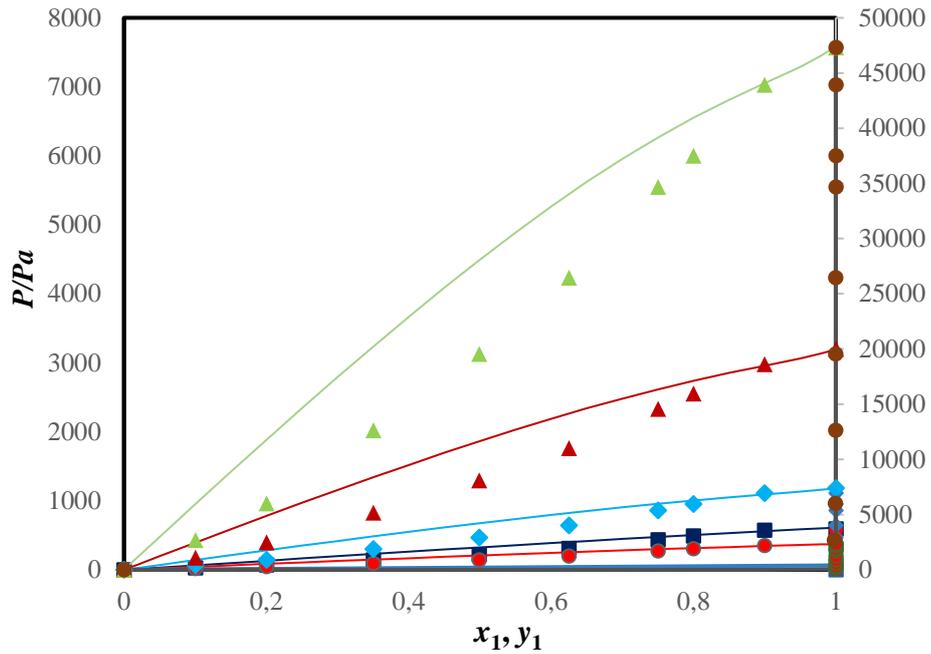


Figure II.1. Equilibre liquide-vapeur du système binaire eau + glycérol Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ■, 273.15K; ●, 293.15K ; ◆, 313.15 K ; ▲, 333.15 K ; ▲, 353.15 K ;—, valeurs calculée.

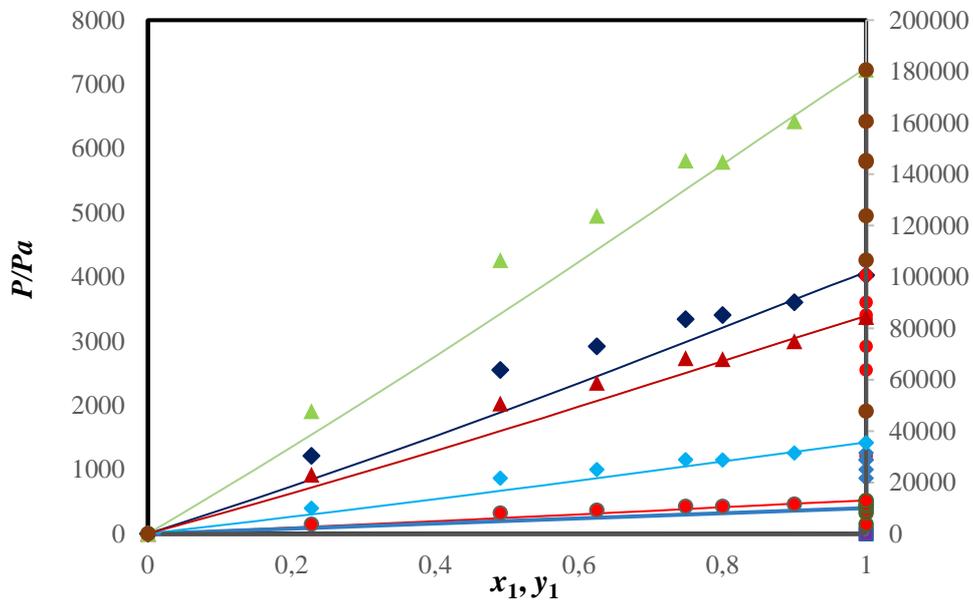


Figure II.2. Equilibre liquide-vapeur du système binaire methanol + glycerol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ◆, 273.15K; ●, 293.15K ; ◆, 313.15 K ; ▲, 333.15 K ; ▲, 353.15 K ;—, valeurs calculée.

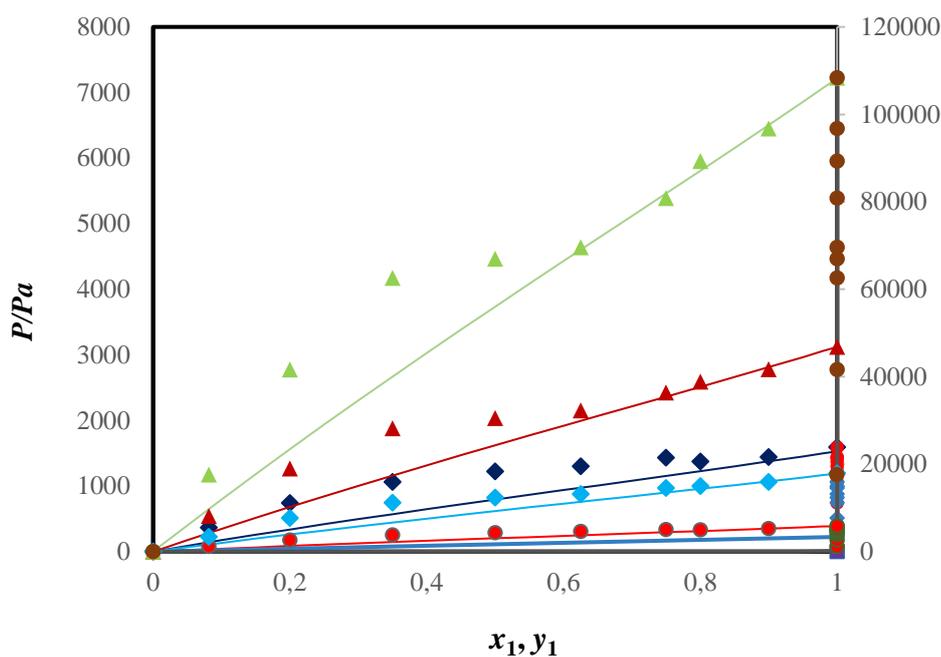


Figure II.3. Equilibre liquide-vapeur du système binaire éthanol + glycérol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ◆, 273.15K; ●, 293.15K ; ◆, 313.15 K ; ▲, 333.15 K ; ▲, 353.15 K ; —, valeurs calculée.

Concernant le comportement de phases des deux mélanges binaires furfural + MIBK et furfural + 2-butanol à la température 353.2K, les propriétés d'équilibre liquide-vapeur sont également reproduites malgré la présence de fortes interactions présentes dans le mélange (Cf. Figures II.4 & II.5).

Nous constatons pour le système furfural (1) + toluène (2) que les isothermes P-x(y) expérimentales et celles corrélées à l'aide du modèle COMSO-RS sont presque superposables dans toute la gamme de composition. (Cf. Figure II.6).

Ces systèmes ne présentent pas d'azéotropie, les résultats COSMO-RS montrent également ce comportement une non-azéotropie.

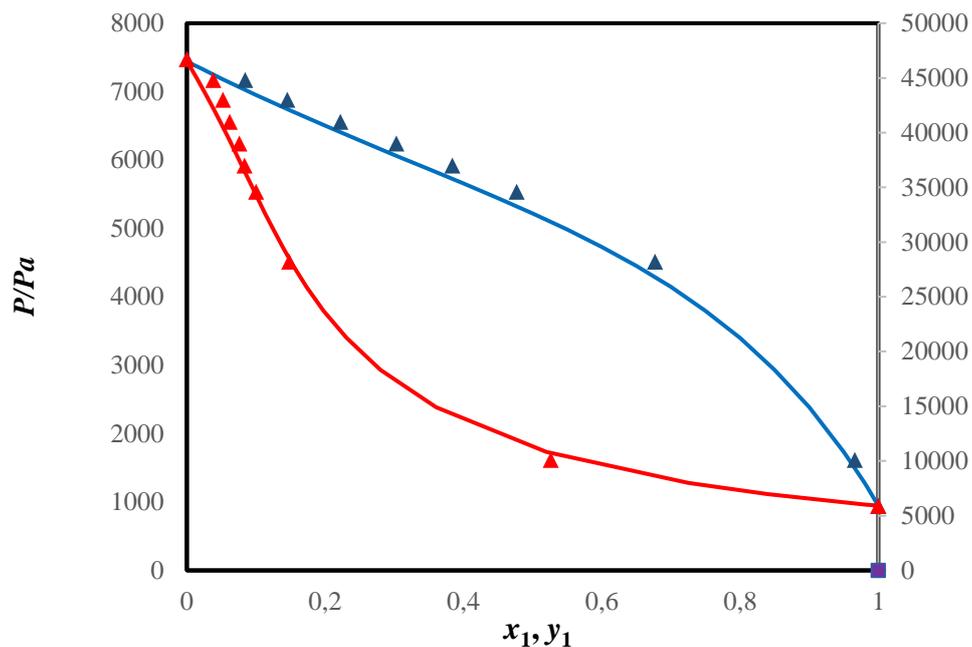


Figure II.4. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + 2-Butanol à la température de 353.3 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de COSMO-RS. ▲, 353.3 K; —, valeurs calculée.

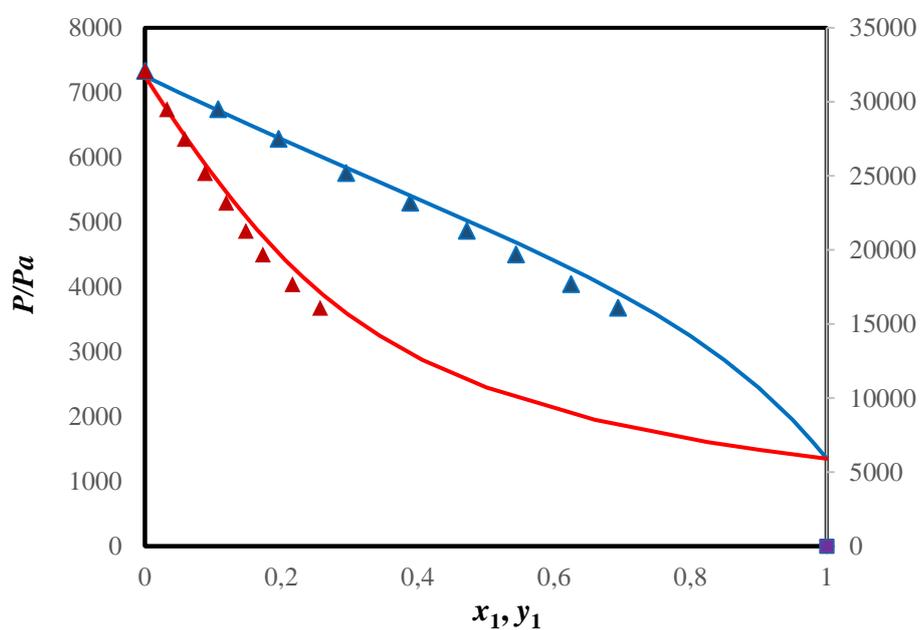


Figure II.5. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + MIBK à la température de 353.3 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de COSMO-RS. ▲, 353.3K; —, valeurs calculée.

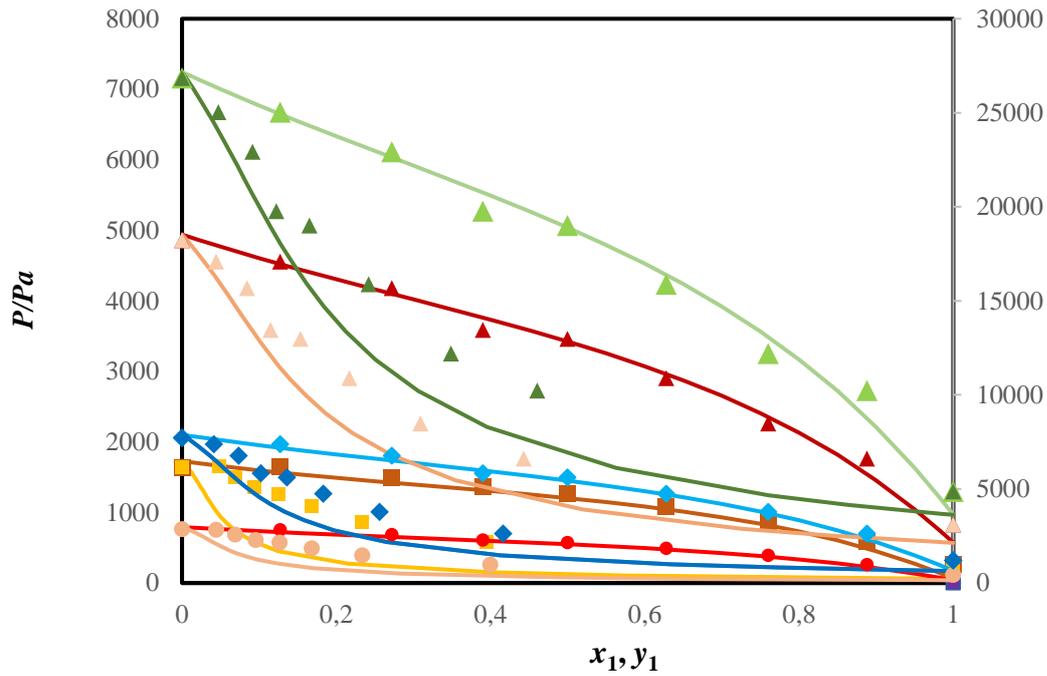


Figure II.6. Equilibre liquide-vapeur du système binaire furfural + toluène Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ■, 283.15K; ●, 293.15K ; ◆, 313.15 K ; ▲, 333.15 K ; ▲, 343.15 K ;—, valeurs calculée.

Pour le système MIBK + 2-butanol le diagramme isotherme à la température 368 K représenté dans la Figure II.7, on remarque que les données d'équilibres liquide-vapeur sont relativement bien corrélées et correctement prédites par le modèle COSMO-RS. Un petit décalage est néanmoins observé en raison de la faible surface du fuseau.

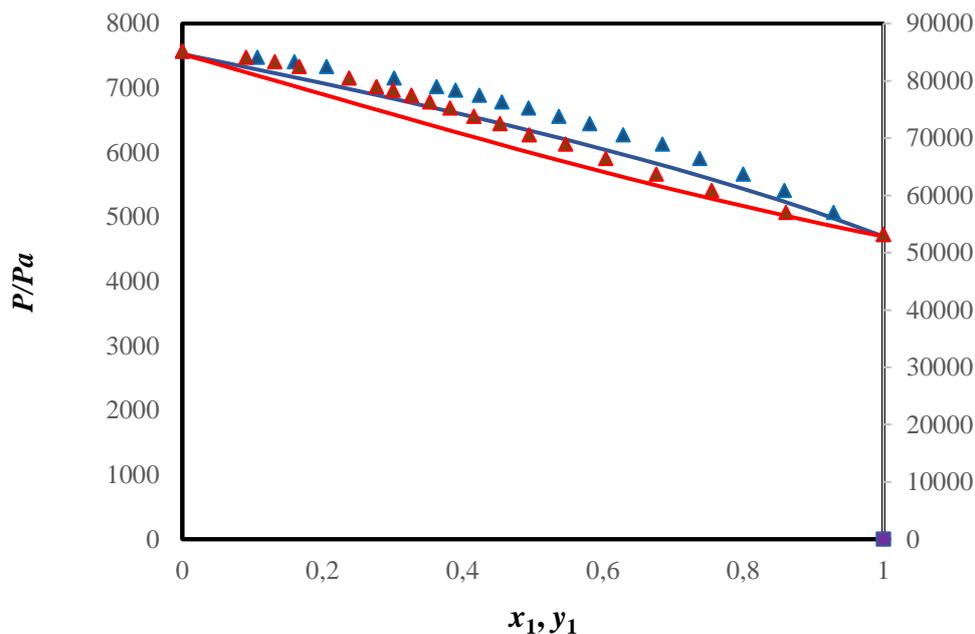


Figure II.7. Equilibre liquide-vapeur du système binaire MIBK + 2-Butanol à la température de 368 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de COSMO-RS. ▲, 368 K; —, valeurs calculée

Par contre, pour le système MIBK (1) + 2-ethyl-1-hexanol, les courbes P-x-y expérimentales et calculés à la température 388 K (représentés dans la Figure II.8) sont presque superposables et concordent parfaitement. Ce qui met en évidence la force du modèle utilisé.

Il est à noter que la courbe de bulle isotherme de cette solution est une droite ce qui signifie que l'équation de la courbe de bulle est linéaire et on voit que l'équation de la courbe de rosée est quant à elle l'équation d'une branche d'hyperbole ; Ce qui signifie que le mélange MIBK+2-EH se comporte comme une solution idéale.

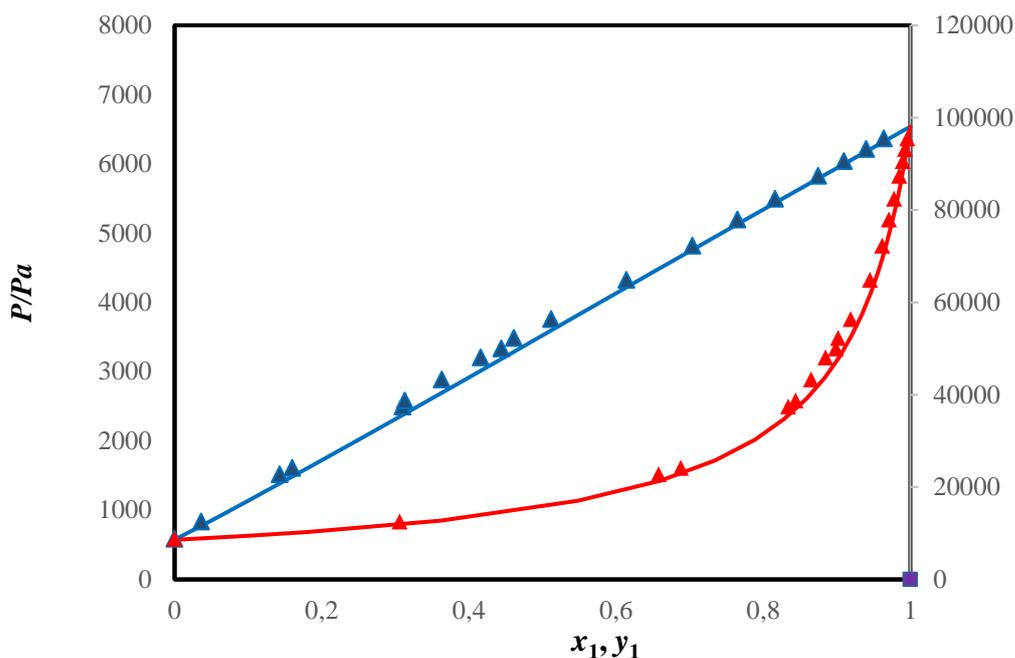


Figure II.8. Equilibre liquide-vapeur du système binaire MIBK + 1-ethyl-2-hexanol à la température de 388 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de COSMO-RS. ▲, 368 K; —, valeurs calculée.

Enfin les équilibres liquide-vapeur VLE ont été calculés dans des conditions isothermes pour les systèmes (1-propanol + MIBK) et (2-propanol + MIBK) avec le modèle COSMO-RS. Les courbes P-x-y pour le mélange binaire 1-propanol + MIBK à 338.15, 353.15 et 368.15K sont présentés dans la figure II-9, quant au système 2-propanol + MIBK, les courbes P-x-y à 323.15, 338.15 et 353.15 K sont représentés dans la figure II.10. Pour les deux systèmes et pour toutes les températures, une bonne corrélation est observée.

De plus, selon les résultats rapportés par Funmilola Avoseh (Avoseh, 2017), le système 1-propanol + MIBK présente une azéotropie aux températures 338.15 et 353.15 K tel que la composition azéotropique expérimentale est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : composition azéotropique du mélange 1-propanol (1) + MIBK (2)

T/K	$x_1^{AZ,exp}$	$P^{AZ,exp}$ (kPa)
338.15	0.780	26.98
353.15	0.872	51.65
368.15	0.995	93.92

Ce comportement a été reproduit par le modèle COSMO-RS puisqu'aussi bien la composition que la pression azéotropiques sont obtenus comme le montre la figure II.9.

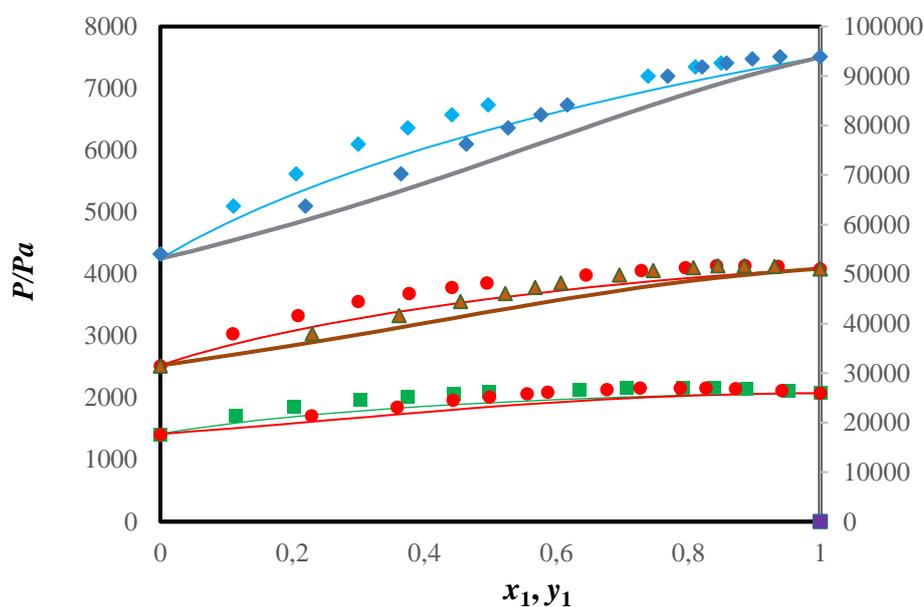


Figure II.9. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-propanol + MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ●, 338.15K ; ▲, 353.15K ; ◆, 368.15 K ; —, valeurs calculée.

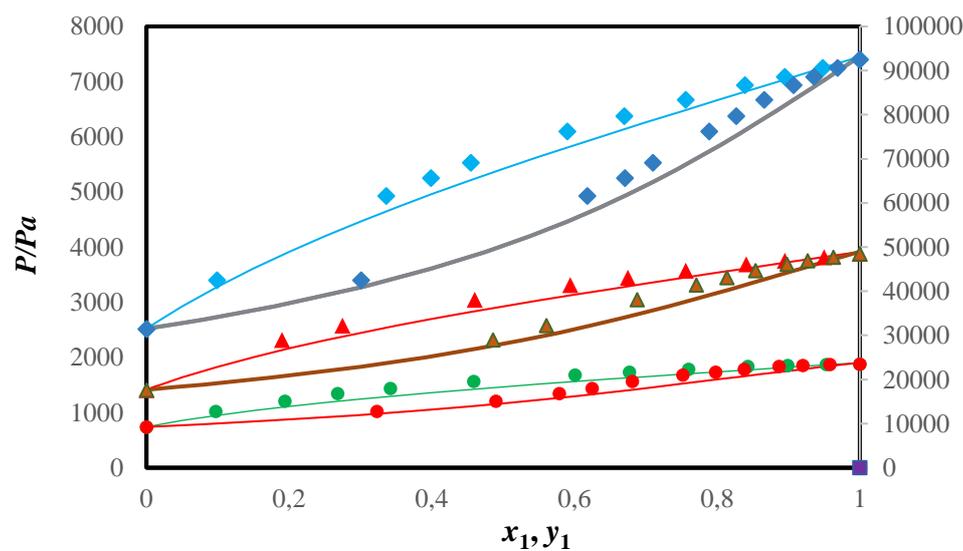


Figure II.10. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2-propanol + MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction du modèle COSMO-RS. ●, 323.15K ; ▲, 338.15K ; ◆, 353.15 K ; —, valeurs calculée.

En conclusion, nous pouvons conclure que le modèle COSMO-RS utilisé par le logiciel COSMOTermX est capable de prédire le comportement azéotrope des mélanges binaires, et s'avère être un outil de prédictions plutôt précis pour les équilibres liquide-vapeur.

Références bibliographiques

Funmilola Avoseh, et al. , Vapor–Liquid Equilibrium for Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) + (1-Propanol or 2-Propanol) Binary Mixtures ; J. Chem. Eng. Data 62(2017) 2014-2020.

Laavi et al. , Vapor–Liquid Equilibrium, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) and 2-Butanol, tert-Pentanol, or 2-Ethyl-1-hexanol ; J. chem.Eng.Data 57(2012) 3092-3101

Latifa Bendiaf et al. , Isothermal vapor-liquid equilibria of binary systems containing green solvents derived from biomass: (Furfuryl alcohol plus toluene), (furfuryl alcohol plus ethanol), or (furfural plus toluene); J. Fuel 122 (2 ;014) 247–253

Zaitseva, A. et al. , Isothermal vapor–liquid equilibrium and excess molar enthalpies of the binary mixtures furfural + methyl isobutyl ketone, +2-butanol and +2-methyl-2-butanol; J. Fluid Phase Equilibria 372(2014) 85-99.

Zaoui-Djeloul Daouadji, M. et al. Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel : Mesure et modélisation ; J. Thermochimica Acta, 642 (2016) 111–123

Conclusion Générale

La méthode COSMO-RS (Klamt 1995, 1998, 2005 et 2011) est une méthode a priori entièrement prédictive largement utilisée dans l'ingénierie chimique. Notre objectif était de l'appliquer aux systèmes dérivant de la biomasse afin de vérifier et de confirmer le pouvoir prédictif du modèle. COSMO-RS est une méthode à enthalpie libre d'excès comme la méthode UNIFAC, avec l'avantage qu'elle ne nécessite pas l'identification des paramètres d'interaction entre les groupes chimiques.

Dans un premier temps une description détaillée de la méthode COSMO-RS est donnée dans le chapitre I. Cette méthode combine des concepts d'électrostatique, de chimie quantique et de thermodynamique statistique pour prédire le potentiel chimique et par conséquent toutes les autres propriétés des systèmes liquides. Le liquide dans COSMO-RS est considéré comme un ensemble de molécules étroitement liées (tassées) et idéalement polarisé (écranés), et les interactions des molécules sont exprimées en interactions par paires des charges de polarisation (d'écrantage).

Ceci inclut les interactions électrostatiques ainsi que l'interaction de la liaison hydrogène et les interactions van der Waals. Par cette réduction des interactions moléculaires à des surface de contact, la thermodynamique statistique est réduite à un ensemble simple d'équations, qui sont similaires, mais un peu plus précises que les équations de type UNIQUAC utilisées dans les modèles UNIFAC. Plusieurs constantes internes atomes-base sont nécessaires lorsqu'on utilise cette méthode ; Par exemple les rayons COSMO, des éléments utilisés pour la construction de la cavité et correspondant aux rayons de Bondi multipliés par un facteur d'échelle d'environ 1.17 ; la correction du cycle coefficient ω , le coefficient λ utilisé dans la partie combinatoire du potentiel chimique ; la constante de transfert η qui relie le gaz et les états de référence condensés. Ces constantes ont été déterminées une fois pour plusieurs éléments atomiques (H, C, N, O, F, P, S, Cl, Br ou I) et depuis lors améliorées dans plusieurs versions du modèle COSMO-RS qui a été initialement développé pour traiter des mélanges aqueux contenant principalement des composés neutres.

La modélisation a été faite en utilisant un programme (COSMOTermX) disponible au niveau du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M).

Dans une seconde étape, nous avons appliqué le modèle COSMO-RS pour modéliser et prédire les diagrammes de phases d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Nous n'avons pas eu besoin de faire les calculs quantiques pour déterminer les profils σ car les composés étudiés existent déjà dans la base de données de COSMOTermX

Cette prédiction a permis de montrer que le modèle COSMO-RS, dans l'ensemble, est capable de représenter correctement les courbes d'ébullition pour tous les systèmes contenant les molécules dérivées de la biomasse.

Ce travail est un premier pas dans l'utilisation de ce programme au niveau du laboratoire LATA2M qui se consacre à la détermination expérimentale et théorique des propriétés thermodynamiques et thermo-physiques de plusieurs classes de molécules simples et complexes. Tout comme j'ajouterais que le laboratoire LATA2M est le premier en Algérie et pour l'instant le seul à posséder le logiciel COSMOTermX ce qui fait l'originalité de cette thèse.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier, et d'approfondir, l'utilisation du modèles thermodynamiques COSMO-RS (COnductor-like Screening Model for Real Solvent) pour prédire les propriétés d'équilibre liquide-vapeur. Pour cela, dix systèmes binaires contenant des molécules dérivées de la biomasse sont pris pour référence (sont étudiés à différentes températures). Dans un premier temps, une description du modèle COMO-RS est présentée, et quelque détail concernant les calculs et la paramétrisation du modèle sont donnés. Dans un second temps les différents diagrammes isothermes d'équilibre LV des systèmes étudiés sont tracés à l'aide des données de pression de vapeur calculés avec le logiciel COSMOThermX (logiciel utilisant le modèle COSMO-RS), Enfin les résultats sont comparés aux données expérimentales existants dans la littérature, afin de vérifier la précision et la fiabilité du modèle en ce qui concerne sa capacité à décrire le comportement LV de mélanges binaires neutres.

Mots clés : Modèle COSMO-RS, Equilibre liquide-vapeur, modélisation, pression de vapeur.

Abstract

The objective of this thesis (end-of-study dissertation) is to study and deepen the use of COSMO-RS thermodynamic models (COnductor type screening model for Real Solvent) to predict liquid-vapor equilibrium properties. For this purpose, ten binary systems containing molecules derived from biomass are taken for reference (are studied at different temperatures). In a first step, a description of the COMO-RS model is presented, and some details concerning the calculations and the parameterization of the model are given. Secondly, the different isothermal equilibrium LV diagrams of the studied systems are plotted using the vapor pressure data calculated with the COSMOThermX software (software to the COSMO-RS model). Finally, the results are compared with experimental literature data in order to verify the accuracy and reliability of the model with regard to its ability to describe the L-V behavior of neutral binary mixtures.

Key words: COSMO-RS model, Liquid-vapor equilibrium, modeling, vapor pressure.

ملخص

الهدف من إنجاز هذه الدراسة يكمن في نمذجة التوازنات الناتجة عن التحولات المرحلية اعتمادا على نظرية **COSMO-RS (COnductor like-screening Models for Real Solvent)** للتنبؤ بخصائص التوازنات الطورية سائل-بخار للمزائج. ولهذا الغرض، تم من خلال هذه الدراسة اختيار عشرة أنظمة ثنائية تحتوي على جزيئات مشتقة من الكتلة الحيوية (تتم دراسة هذه التوازنات الطورية عند درجات حرارة مختلفة).

أولاً، تم تقديم وصف للنموذج **COMO-RS** وتقديم بعض التفاصيل حول الحسابات والتعديل البارامترية في هذا النموذج. ثانياً قمنا برسم المنحنيات الطورية سائل-بخار للأنظمة الثنائية باستخدام ضغوط البخار كبيانات والتي تم حسابها باستعمال البرنامج **COSMOThermX** (و هو برنامج يستخدم نظرية او نموذج **COSMO-RS**) وأخيراً، تم مقارنة النتائج المتحصل عليها بالمعطيات التجريبية الموجودة في الدراسات السابقة، وذلك للتحقق من دقة وموثوقية النموذج **COSMO-RS** فيما يتعلق بقدرته على وصف سلوك التوازنات الطورية للمزائج الثنائية المحايدة.

الكلمات المفتاحية: نموذج **COSMO-RS** ، التوازنات الطورية سائل - بخار ، النمذجة ، ضغط البخار .