



HAL
open science

THERMODIFFUSION DANS LES FLUIDES DE LENNARD-JONES PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Guillaume Galliero

► **To cite this version:**

Guillaume Galliero. THERMODIFFUSION DANS LES FLUIDES DE LENNARD-JONES PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE. Génie des procédés. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT: . tel-00325267

HAL Id: tel-00325267

<https://theses.hal.science/tel-00325267>

Submitted on 26 Sep 2008

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

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

N° d'ordre : 2677

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Guillaume GALLIÉRO**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Mécanique**

**THERMODIFFUSION DANS LES FLUIDES DE
LENNARD-JONES PAR DYNAMIQUE
MOLECULAIRE**

Soutenue le : 26 juin 2003

Après avis de :

MM. Philippe Ungerer, PAST, Université de Paris XI Orsay
Jean-Claude Legros, Professeur, Université Libre de Bruxelles

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Philippe Bopp, Professeur, Université Bordeaux I
Jean-Claude Legros, Professeur, Université Libre de Bruxelles
Philippe Ungerer, PAST, Université de Paris XI Orsay
François Montel, Expert, Total Exploration Production Pau
Jean-Paul Caltagirone, Professeur, Université de Bordeaux I
Bernard Rousseau, Chargé de Recherche, Université de Paris XI Orsay

Président
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur de soutenance
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Modélisation Avancée des systèmes Thermiques et Ecoulements Réels (MASTER) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux (ENSCPB) sur le campus de l'Université de Bordeaux I. Cette thèse a été financée par la société Elf Aquitaine Exploration Production, devenue depuis Total Exploration Production.

Je remercie tout d'abord Eric Arquis, professeur et directeur du laboratoire d'avoir accepté un physicien au sein de cette structure de mécanique des fluides. Il faut savoir être discret dans un monde continu !

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à Jean-Paul Caltagirone, professeur et ex directeur du laboratoire qui m'a accueilli au sein de cette structure et qui m'a encadré durant ces quelques années. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour la liberté d'action qu'il m'a octroyée. Durant cette période il fut, et il reste, pour moi un modèle infatigable de motivation et de geotrouvetout de la recherche en mécanique des fluides numériques.

Ma plus profonde gratitude s'adresse à Francois Montel qui en plus d'être l'instigateur de ce projet m'a guidé tout au long de cette thèse. Ses connaissances éclectiques, sa grande compétence et ses idées foisonnantes ont été pour moi autant d'atouts qui m'ont permis de progresser et qui m'ont réellement donné goût aux aspects de la recherche tant académique qu'industrielle. Mon estime pour lui n'a d'égal que sa gentillesse et sa disponibilité.

Je suis reconnaissant au professeur Jean-Claude Legros et à Philippe Ungerer pour avoir accepté de s'acquitter de la lourde, et sûrement parfois fastidieuse, tâche d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Philippe Bopp, professeur, et Bernard Rousseau qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de thèse. Que toutes ces personnes reçoivent mes remerciements quant aux nombreuses informations qu'il est ressorti de nos discussions.

Je tiens à remercier tout particulièrement Bernard Duguay, pour sa disponibilité et sa gentillesse a mon égard. Sans son implication dans le projet je n'aurais pu mener à bien l'ensemble de ces travaux. Il fut pour moi, entre autre, le lien essentiel avec le monde des supercalculateurs sans lesquels ce travail essentiellement numérique n'aurait pu être mené à bien.

Bien qu'un travail de thèse puisse apparaître de prime abord comme une activité solitaire à la limite de l'autisme parfois (si j'évoque dans la rue les mots de physique des fluides ou même le doctorat, qui se trouvera interpellé ?), il est manifeste que le plus important est l'aventure collective liée au quotidien dans le laboratoire. J'ai eu la chance au cours de ces années de côtoyer des personnes aussi diverses qu'intéressantes à tout point de vue. L'ambiance au jour le jour dans le laboratoire a été plus qu'agréable et l'entraide entre « temporaires » permanente. Cette expérience, bien que numéricien, fut donc enrichissante pour moi tant scientifiquement qu'humainement. Je les remercie donc tous chaleureusement de m'avoir supporté, au sens propre comme figuré et d'avoir permis de m'entretenir tant physiquement que socialement.

Commençons par mes collègues du bureau S1-19 qui m'ont tous survécu : Naima la douce, qu'ils étaient bon tes gâteaux, Philippe le stochastique, attaché à bon pore, et Delphine qu'il ne faut surtout pas mettre en bière (je n'ai pu m'empêcher, désolé).

Il y a également les anciens : Franck et ses horaires démentes, François le champion des macro-ondes, Remy monsieur réservoir, p'tit Fred mon infatigable partenaire de toute activité sportive, merci pour ces heures passées et Jean mon mentor de physique des fluides.

Je pense aussi aux vieux jeunes : le serviable Hugues, comme dise les indiens au Canada, Jéjé le godzilla loin des japaniaiseries, Fred le surfeur sous tension, bien sur Hadji, la virevoltante, la millevoltante, aussi prolixie que moi (c'est à dire trop) et les deux rescapés, passés de l'autre coté de la barrière, les Stéphane(s), un prénom pérenne, aussi différents qu'agréables.

Je ne peux oublier également les nouveaux : les surfeurs brothers que sont Damien, l'éternel utopique tourbillonnant, Bobo le chameau l'ironman multiconstitué et le déferlant Pierrot pour qui la lune n'est pas celle du conte. Il y a également Dric, le calimero repent, petit par la taille mais grand par le cœur, Claudio, Monsieur « faut pas laisser sphères » et Cendrille sans le on, la touche de féminité bordelaise (antinomique ?).

Enfin, il y a tous les petits nouveaux : Greg le charentais sans les chaussures du même nom, Aurelie l'inrockuptible, Nicot le plasma éclairé, Christophe totalview, Luigi la bonne pâte et ma tendre et douce Stéphanie.

Que soit également remercié tous les (ex)membres permanents du laboratoire et qui font et ont fait que cette structure perdure : Jean, Mejdj, David, Natalie, Remy, Aziz, Sandrine, Guy, Serge, Nicolas et bien sur Marie-Paule.

Table des matières

I) INTRODUCTION.....	5
II) MODELES ET DESCRIPTIONS PHYSIQUES	13
1) Description de la thermodiffusion.....	13
a) Formulation phénoménologique.....	13
b) Coefficients décrivant la thermodiffusion.....	14
c) Définition des temps caractéristiques.....	15
2) Modélisation de la thermodiffusion.....	16
a) Modèles définis à partir de concepts moléculaires.....	18
b) Modèles définis près du point critique et dans la zone de crossover.....	21
c) Modélisation dans le cadre macroscopique.....	23
3) Expérimentation de la thermodiffusion.....	24
a) Résultats expérimentaux marquants.....	26
4) Résultats obtenus par dynamique moléculaire.....	27
a) Historique.....	27
b) Comparaison dynamique moléculaire/expériences.....	28
c) Règles générales obtenues.....	29
d) Influence du modèle de description du fluide.....	29
e) Comparaison dynamique moléculaire/modèle théorique.....	30
5) Diffusion en milieu poreux.....	30
a) Diffusion de Knudsen.....	32
b) Diffusion visqueuse.....	32
c) Diffusion ordinaire ou Fickienne.....	33
d) Diffusion de surface.....	33
6) Thermodiffusion en milieu poreux.....	34
7) Dynamique moléculaire et diffusion en milieu poreux.....	35
III) DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	37
1) Introduction sur les simulations moléculaires.....	37
a) Hydrodynamique généralisée.....	39
b) Historique de la dynamique moléculaire.....	40
c) Boîte de simulation.....	41
2) Intégration des équations du mouvement.....	42
a) Application aux molécules diatomiques.....	43
3) Potentils intermoléculaires.....	44
a) Potentiel de Lennard-Jones.....	45
b) Lois de mélange.....	47
c) Potentiel intramoléculaire.....	48
4) Loi des états correspondants.....	49
a) Variables thermodynamiques réduites.....	49

b)	Loi des états correspondants appliquée aux propriétés de transport	50
5)	Approche à un fluide.	51
a)	Cas classique.....	51
b)	Cas diatomique.	52
6)	Potentiers d'interaction avec le milieu poreux.	54
a)	Modélisation des interactions.	54
b)	Géométries simulées.	55
c)	Nature des réflexions.	56
d)	Potentiel d'interaction fluide-solide.....	56
e)	Description atomique.....	57
7)	Calcul des propriétés physiques.	58
a)	Ensemble statistique.	58
b)	Grandeurs statiques.....	59
1)	Grandeurs d'état.....	59
2)	Tension interfaciale.....	60
3)	Grandeur de structure statique.	61
c)	Propriétés dynamiques.	63
1)	Mesures de flux.....	63
2)	Mesure des propriétés de transport.....	63
d)	Propriétés de transport thermiques.....	64
1)	Algorithmes de NEMD directe.	64
2)	Conductivité thermique.....	67
3)	Facteur de thermodiffusion.	68
8)	Création d'un système initial.	68
9)	Thermalisation d'un système.	69
10)	Méthodes d'optimisation.	70
a)	Liste de Verlet.....	70
b)	Méthodes des cellules.	71
11)	Parallélisation.	72
a)	Stratégie employée.....	73
IV)	RESULTATS PRELIMINAIRES	75
1)	Résultats sur les algorithmes	75
a)	Sur la parallélisation	75
1)	Répartition de la charge	75
2)	Efficacité.....	76
3)	Taille mémoire	78
b)	Mise en place de l'algorithme hors équilibre.....	78
1)	Sur un corps pur	78
2)	Sur un mélange binaire	81
3)	Sur un mélange ternaire	83
c)	Choix de l'algorithme de mise hors équilibre.....	85
2)	Influence des paramètres de simulations	88
3)	Validation des résultats	94
a)	Comparaison avec résultats MD	94
1)	Mélange gaz rares	94
2)	Mélange d'alcanes.....	95
b)	Comparaison avec résultats modèle thermodynamique.....	97
c)	Comparaison MD-expérimentation	98

1)	Mélange gaz rares	98
2)	Mélange d'alcane.....	98
V)	RESULTATS EN FLUIDE LIBRE.....	101
1)	Corps purs.....	101
2)	Mélange binaire équimolaire.....	103
a)	Influence des paramètres séparés.....	103
1)	Loi des états correspondants et thermodiffusion	103
2)	Influence de la masse	105
3)	Influence de la masse en phase dense.	110
4)	Influence de la profondeur du potentiel de Lennard-Jones.	113
5)	Influence du diamètre atomique.....	118
6)	Sur une explication thermodynamique de la migration relative.....	126
b)	Couplage entre contributions	126
c)	Résultat sur des mélanges réalistes	131
1)	Mélanges méthane/ <i>n</i> -alcane	131
2)	Mélanges méthane/autres composés	135
3)	Mélanges éthane/ <i>n</i> -alcane	135
d)	Influence des paramètres d'interactions croisées	137
1)	Influence du k_{ij}	137
2)	Influence du l_{ij}	139
e)	Molécules diatomiques	141
1)	Qualité de l'adimensionnement.....	141
2)	Influence de l'élongation	143
3)	Différences liaisons contraintes/liaisons souples	144
4)	Influence du moment d'inertie en phase supercritique.....	144
5)	Résultats en phase dense.....	148
3)	Mélanges binaires non équimolaires.....	150
a)	Mélange méthane/ <i>n</i> -décane	151
b)	Mélanges méthane/ <i>n</i> -alcane.....	158
c)	Autres mélanges d'alcane.....	161
d)	Couplages entre les contributions moléculaires.....	162
e)	Couplages avec un paramètre d'interaction croisé.....	164
4)	Mélanges ternaires.....	166
a)	Paramètres moléculaires séparés.....	167
b)	Mélanges réalistes.....	169
1)	Influence de la fraction molaire.	169
2)	Mélange méthane/éthane/ <i>n</i> -décane	170
3)	Mélange méthane/ <i>n</i> -pentane/ <i>n</i> -décane.....	172
5)	Influence des conditions thermodynamiques	174
VI)	RESULTATS EN MILIEU POREUX	179
1)	Dynamique moléculaire et milieu poreux.....	179
a)	Modus operandi	179
b)	Différences avec les fluides libres.	181
c)	Qualités et limitations du modèle intégré	182
2)	Convection thermocapillaire.....	184
a)	Glissement thermique ou thermal creep.....	185
b)	Effet Marangoni microscopique	188
c)	Couplages convection thermocapillaire/thermodiffusion	191
3)	Mélange équimolaire méthane/ <i>n</i> -décane	192

a)	Résultats sur les sphères composites.....	192
b)	Thermodiffusion dans un pore lamellaire	195
c)	Résultats dans un pore lamellaire spéculaire	200
1)	Influence de la largeur du pore.....	200
2)	Influence de la profondeur du potentiel fluide-solide	202
d)	Résultats dans un pore lamellaire diffusif.....	206
1)	Influence de la largeur du pore.....	207
2)	Influence de la profondeur du potentiel fluide-solide	209
4)	Mélange méthane/<i>n</i>-décane non équimolaire	210
a)	Influence du potentiel d'interaction fluide-solide	210
b)	Influence de la largeur d'un pore lamellaire	211
VII)	CONCLUSION.....	215
A.	Annexe A	221
B.	Annexe B	223
C.	Annexe C	225
D.	Annexe D	227
E.	Annexe E	229
F.	Annexe F.....	233
G.	Annexe G	235
H.	Annexe H.....	237
II.	BIBLIOGRAPHIE	238

I) Introduction

Le comportement des fluides multiconstituants est caractérisé par de nombreux phénomènes n'ayant pas cours dans les corps purs. En particulier, lorsqu'un mélange de plusieurs espèces au départ homogène, fluide ou solide, est soumis à un différentiel de température, on observe une migration relative des constituants les uns par rapport aux autres. Selon les espèces et les conditions thermodynamiques, cette migration partielle s'effectue vers les zones chaudes ou froides. Cette séparation relative des composés est appelée effet thermodiffusif, diffusion thermique ou encore thermodiffusion. En phase condensée, ce processus est aussi appelé effet Soret ou Ludwig-Soret. On parle également de thermophorèse lorsque l'on s'intéresse à des molécules/particules de grandes tailles par exemple de types colloïdales ou polymères. Par ailleurs ce phénomène possède son pendant : l'effet Dufour qui caractérise le gradient de température induit par un gradient de fraction molaire dans un mélange.

La séparation des constituants produite par ce gradient de température n'est que partielle car la diffusion de masse ordinaire (de Fick) tend à s'opposer au gradient de concentration. La figure (I.1) représente l'effet de ce processus sur un mélange ternaire : sous l'action d'une différence de température, une espèce, la noire, a tendance à s'accumuler dans la zone chaude tandis qu'une autre, la verte, se concentre préférentiellement au niveau de la zone froide, enfin la troisième, la rouge, reste répartie de manière homogène. Après une phase transitoire, le mélange atteint un état stationnaire, où diffusion de masse ordinaire et thermodiffusion se compensent.

C'est habituellement un phénomène de second ordre qui peut être parfois négligé. À titre indicatif, son amplitude peut atteindre des valeurs de l'ordre de celui de la diffusion de masse ordinaire, mais en fluide simple dans des conditions standard elle est typiquement de 10^2 à 10^3 fois plus petite.

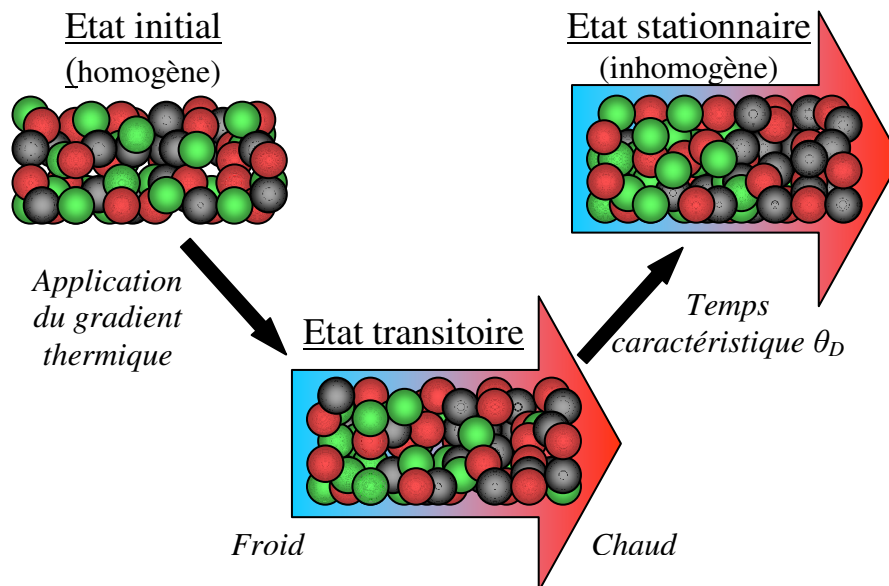


Figure (I.1) : Etablissement d'un gradient de fraction molaire dans un mélange ternaire sous l'action d'une différence de température : la thermodiffusion.

Comme son nom l'indique, cet effet est purement diffusif et est donc induit par l'anisotropie des forces intermoléculaires soumises au gradient de température. Cet effet est donc systématiquement présent dès qu'un mélange est soumis à un gradient de température et ceci que la gravité soit présente ou non, contrairement à la convection thermique.

On attribue la découverte du processus de thermodiffusion à Ludwig, physicien autrichien, qui étudiait en 1856 des solutions sodium-sulfate (Ludwig, 1856). C'est un scientifique suisse, Charles Soret, qui, en 1879, identifiera de manière plus rigoureuse cet effet dans l'eau salée (Soret, 1879). Son étude profita des travaux de Fick, qui au milieu du XIX^{ème} siècle, avait commencé à formaliser le phénomène de diffusion de masse dans les fluides. Cette paternité, au moins au niveau formel, fait que maintenant ce processus de transport est aussi appelé effet Soret (ou Ludwig-Soret dans la littérature allemande) dans les phases condensées. Il est par ailleurs assez étonnant que ce processus croisé, qui est du second ordre, fut identifié relativement rapidement après les processus de transport direct, décrits par la loi de Fourier pour la chaleur, la loi de Fick pour la diffusion de masse ou encore la loi de Newton pour la diffusion de quantité de mouvement. En ce qui concerne les gaz, cet effet fut prédit théoriquement indépendamment par Enskog et Chapman au début du XX^{ème} siècle, avant d'être déterminé expérimentalement (!), les premières mesures de la thermodiffusion en phase gazeuse ayant été menées par Chapman et Dootson en 1917 (Chapman et Cowling, 1970).

Il existe de nombreuses raisons d'étudier le processus de thermodiffusion. Une bibliographie plus complète des tenants et aboutissants de la thermodiffusion peut être trouvée dans (Costeseque et Jamet, 1999), (Dupuis, 1983) ou encore (Kincaid et Hafskjold, 1994).

- Le processus de thermodiffusion intervient dans de très nombreux cas naturels. Dès qu'un mélange est soumis à un gradient de température et que son temps caractéristique de thermodiffusion n'est pas trop grand par rapport à celui lié à la convection thermique, on peut estimer que cette diffusion thermique pourra influencer de manière non négligeable sur le système. Pour Costeseque et Jamet (1999), « *On risque de passer encore longtemps à côté de la reconnaissance de son rôle et de l'évaluation réelle de ses conséquences si une recherche fondamentale sur ces processus n'est pas activement poursuivie* ». Ainsi en géologie, la thermodiffusion est utilisée pour expliquer l'évolution du cœur de la terre (Majewski et Walker, 1998). Elle semble modifier la différenciation magmatique et est utilisée pour comprendre certains mécanismes de cristallisation des magmas (Schott, 1983). On la cite aussi en ce qui concerne les zones concomitantes où eau douce et océan se rencontrent (Caldwell et Eide, 1985). Elle semble également jouer un rôle dans l'érosion accrue de containers de produits hautement radioactifs (Vidal et Murphy, 1999). Elle modifie la répartition de certains isotopes dans la glace et permet ainsi de mieux appréhender les brusques changements climatiques (Grachev et Severinghaus, 2003). Elle est par ailleurs impliquée dans des phénomènes aussi divers que la météorologie ou l'astrophysique. De plus, son influence sur le comportement de la combustion semble être relativement importante (Rosner et al., 2000). Certains lui attribuent également une influence dans le transport biologique à l'intérieur du corps humain (Bonner et Sundelof, 1984). Elle est même évoquée comme un possible mécanisme pour l'évolution prébiotique (Braun et Libchaber, 2002) ! Enfin elle intervient, et c'est cela en quoi elle nous concerne, dans la répartition des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers (Costeseque et al., 1987).
- La thermodiffusion peut également avoir un intérêt économique et servir dans différents procédés industriels. La plus importante des applications de ce processus croisé en phase gazeuse est la séparation des isotopes (Dupuis, 1983). Par une méthode de colonne thermogravitationnelle, qui couple convection et thermodiffusion, proposée par Clusius et Dickel en 1938, il est ainsi possible par exemple d'enrichir le méthane en $^{13}\text{CH}_4$ jusqu'à une pureté de 99,998 % en partant d'un mélange de teneur comprise entre 55 et 70 % (Dupuis, 1983). De la même manière elle a servi à l'enrichissement isotopique de

l'Uranium pendant la seconde guerre mondiale. Une autre utilisation intéressante est l'enrichissement en composé radioactif, tel le ^{14}C , permettant d'améliorer la datation de certains échantillons (Stuivert et al., 1978) dont la teneur initiale peut être trop faible. Par ailleurs, de par son rendement assez faible, elle n'est utilisée que pour la séparation de produits à haute valeur ajoutée, comme certains produits pharmaceutiques ou pétroliers (Jones, 1955). Enfin on peut citer également son utilité dans l'analyse des propriétés thermoélectriques des solides ioniques et des sels fondus.

- La thermodiffusion peut avoir aussi d'autres influences qui peuvent être parfois perturbatrices. En effet tout appareillage qui met en jeu un chauffage quelconque doit prendre en compte un possible effet de la thermodiffusion. Ainsi ce processus de transport intervient dans certains problèmes liés à la physique des plasmas ou encore dans le raffinement de l'aluminium par un processus thermoélectrique (Kincaid et Hafskjold, 1994). Son influence peut mener à des comportements particuliers en optique, notamment dans les cristaux liquides dopés soumis à un laser (Tabiryan, 1999). En électrolyse l'effet Dufour peut modifier la production de chaleur locale au niveau des électrodes (Hafskjold, 1994).
- Enfin, la thermodiffusion peut s'avérer être une très bonne sonde de potentiel d'interactions entre molécules d'espèces différentes. En effet elle dépend très fortement de la forme des forces intermoléculaires (Chapman et Cowling, 1970). Ainsi on peut imaginer profiter de cette forte sensibilité pour remonter aux valeurs des paramètres d'interactions croisées (Youssef et al., 1982, 1986) si importants en thermodynamique. On peut également envisager de tester l'expression même du potentiel d'interaction par rapport aux résultats obtenus sur la thermodiffusion en phase gazeuse (Saxena et Mathur, 1965), voire d'en développer de nouveaux.

Pourtant malgré la relative ancienneté de la découverte de ce phénomène et ses multiples implications, c'est le seul processus hydrodynamique simple pour lequel aucune explication physique, au sens moléculaire, n'existe à l'heure actuelle (Kincaid et Hafskjold, 1994). Cette lacune implique qu'à notre connaissance il n'existe pas de modèle capable de prédire de manière fiable les coefficients de transport associés à la thermodiffusion pour l'ensemble des états thermodynamiques. Ceci même si depuis le début des années soixante, avec les travaux de Onsager, Prigogine ou encore de Chanu, la phénoménologie de ce processus croisé est parfaitement décrite (de Groot et Mazur, 1984).

Néanmoins certains de ces modèles permettent d'appréhender correctement la thermodiffusion, mais dans des conditions bien particulières ou sur des mélanges donnés de constituants. Ainsi la théorie de Chapman-Enskog, basée sur l'équation de Boltzmann, fonctionne bien pour les gaz peu denses. Les approches basées sur des lois d'échelles permettent d'appréhender la divergence de la thermodiffusion près du point critique. Certains modèles thermodynamiques permettent d'estimer correctement l'effet Soret sur des mélanges simples.

Cette carence vis à vis d'une explication simple provient, à notre avis, de plusieurs sources. Tout d'abord, comme l'a fait remarquer Chapman, la thermodiffusion est le seul processus de transport qui dépend de façon cruciale de la nature des interactions et non de leur occurrence comme c'est le cas pour les autres, conductivité thermique, viscosité, etc., voir (Chapman et Cowling, 1970). De plus, le signe du coefficient de transport associé à la thermodiffusion peut être positif ou négatif, ce qui est unique dans les propriétés de transport écrites dans le formalisme usuel (pas dans celui dit de Maxwell-Stefan). Par ailleurs pour étendre les travaux de Chapman-Enskog aux liquides, il est nécessaire d'avoir une théorie moléculaire des

liquides. Or à l'heure actuelle, même si de nombreuses avancées ont été réalisées (Hansen et McDonald, 1986), les différentes théories cinétiques de l'état liquide ne permettent pas de réaliser des prédictions quantitatives sur des systèmes réels.

Enfin la nature même du processus de thermodiffusion pose un problème plus général quant à sa possible modélisation. Ce phénomène, qui est par essence irréversible, est un processus qui implique un comportement collectif. En effet il est assez étonnant que lorsque l'on met un système hors équilibre, en lui imposant un gradient de température, celui-ci tende à se structurer, à ordonner la répartition de ses composés. Ce phénomène est donc symptomatique des processus irréversibles créateurs d'ordre et non de désordre comme c'est plus souvent le cas. La flèche du temps, chère au regretté Prigogine (1996), y est dans ce cas génératrice d'ordre. On peut donc y voir un processus d'auto-organisation loin de l'équilibre, qui dans l'optique de certaines modélisations semble difficile à intégrer.

On peut imputer également la relative limitation des différentes théories, au fait qu'il existe peu de mesures expérimentales, et leurs validités peuvent parfois prêter à caution. En effet, la thermodiffusion est difficile à étudier expérimentalement et plus particulièrement dans les liquides. La séparation partielle des espèces induite par l'effet Soret est en général de faible amplitude, ce qui fait qu'une analyse quantitative n'est pas aisée à mener. De plus, l'étude expérimentale de cet effet, qui est souvent de second ordre dans les expériences où existe un gradient de température, se heurte à une difficulté majeure sur terre, la convection thermique. En effet, à cause de la gravité, quand on applique un gradient de température à un fluide, sans que celui-ci soit colinéaire à la gravité, des courants de convection vont apparaître et dès lors brasser et mélanger le fluide, « la chaleur monte ». La distribution des espèces est alors fortement modifiée et il devient difficile d'en extraire la contribution thermodiffusive, qui, très souvent, possède un temps caractéristique bien supérieur à celui lié à la convection. Afin d'éviter ces difficultés, il existe plusieurs possibilités qui vont de l'expérimentation en microgravité, dans l'espace, au couplage convection-thermodiffusion ou encore à l'utilisation de gradients très faibles et très localisés. De plus amples informations seront fournies dans le chapitre concernant la thermodiffusion.

En s'appuyant sur ces différents constats, nous avons choisi une alternative complètement différente pour quantifier et analyser la thermodiffusion : la simulation numérique de la dynamique moléculaire (MD). Cette voie permet de s'affranchir totalement des effets de la gravité et d'obtenir le coefficient associé à la thermodiffusion pour des fluides modèles, sans limitations, ou presque, des conditions thermodynamiques accessibles.

Ainsi, pour étudier les propriétés de transport dans les mélanges fluides, nous avons donc opté pour une approche totalement numérique, la dynamique moléculaire. Cette démarche, vieille d'environ 50 ans, et qui se développe de manière spectaculaire depuis vingt ans, consiste à simuler la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

Pour faire ainsi, on décrit explicitement chaque molécule en tenant compte de ses interactions avec ses voisines, ceci de manière plus ou moins idéalisée ; puis, on fait évoluer leurs positions par le biais d'un intégrateur temporel des équations de la mécanique classique (équations de Newton), les aspects quantiques n'étant pas explicitement traités de par les conditions thermodynamiques et les mélanges étudiés. La trajectoire de chacune des particules est conditionnée par sa vitesse initiale et les multiples interactions avec ses congénères. La matière est donc décrite par une approche discrète en temps et en espace et on sort donc du cadre de la mécanique des milieux continus. De par la limitation actuelle des ordinateurs les systèmes simulés correspondent classiquement à des distances de l'ordre de la centaine de nanomètres pour des temps de simulation de l'ordre de la nanoseconde.

Néanmoins, cette approche coûteuse en temps de calcul possède de nombreux avantages. Après avoir choisi le modèle de description des particules et des interactions, il est possible d'obtenir toutes les propriétés de transport de ce fluide par la simulation. Ceci quelles que soient les conditions thermodynamiques, même si à très basses températures des difficultés apparaissent.

Cette méthode n'implique pas de connaissance du processus physique *a priori* auquel on peut être confronté. On n'a pas à rajouter de terme explicite correspondant à la modélisation de ce processus physique, contrairement aux approches macroscopiques. En fait tout est inhérent à la forme du potentiel d'interaction choisi. On peut ainsi voir la dynamique moléculaire comme une approche située à la frontière entre expérimentations et simulations numériques classiques ; elle peut s'appréhender comme un outil « d'expérimentations *in silico* » (Montel, 1994). Elle possède néanmoins les avantages de la simulation numérique, à savoir le contrôle de tous les paramètres physiques, une acquisition des données du système à chaque pas de temps, etc. En outre, contrairement à l'expérimentation, il est aisé de découpler diffusion et convection. Enfin, elle a un coût qui décroît avec le temps, parallèlement à l'augmentation de la puissance des ordinateurs et supercalculateurs, ce qui peut augurer d'un avenir florissant pour ces méthodes. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette approche pour évaluer la thermodiffusion de fluide modèle. Plus précisément, nous avons utilisé une technique, nommée dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD), qui permet d'évaluer directement le coefficient associé à la thermodiffusion pour le modèle de fluide utilisé.

Il peut toutefois sembler a priori assez paradoxal d'utiliser la dynamique moléculaire pour étudier la thermodiffusion. En effet la dynamique moléculaire est basée sur des équations déterministes, réversibles dans le temps, or la diffusion thermique est par essence un phénomène irréversible. De plus on cherche à évaluer un phénomène qui correspond à un comportement collectif par le biais d'une analyse en terme de trajectoires. Ce paradoxe peut être levé en cherchant les causes possibles de l'irréversibilité lors d'une simulation de dynamique moléculaire.

Ce problème à N corps est non intégrable au sens de Poincaré (Ruelle, 1991) et possède une très forte dépendance aux conditions initiales (Prigogine, 1994) ce qui induit qu'entre deux particules initialement infiniment proches leurs trajectoires vont inévitablement diverger l'une par rapport à l'autre. Ainsi la moindre erreur de mesure va s'amplifier de façon exponentielle dans le temps (Fink, 2002). On se trouve donc dans le cas d'un système qui se place idéalement dans ce que l'on appelle le chaos déterministe (Lurcat, 1999). Sans entrer dans les détails, le chaos induit par ces systèmes déterministes est dû au fait que certaines particules vont être soumises à des résonances, dites de Poincaré, qui vont engendrer ce comportement chaotique. On peut penser que, lors des simulations de dynamique moléculaire, l'irréversibilité nécessaire au processus de thermodiffusion puisse être imputée à cette cause.

Par ailleurs, comme le système n'est pas intégrable, l'évolution temporelle des positions des particules se fait de manière discrète dans le temps. Cela implique l'utilisation d'un intégrateur avec un pas de temps fini qui va engendrer inévitablement des petites différences avec la trajectoire réelle, d'où une irréversibilité. Il faut prendre en compte également que l'intégration numérique réalisée par les ordinateurs va introduire des erreurs de troncature, des arrondis qui eux aussi créeront de l'irréversibilité. Néanmoins pour les pas de temps typiquement utilisés, ces deux sources d'irréversibilités n'influencent pas trop fortement sur la thermodiffusion. En effet des résultats consistants entre eux peuvent être obtenus avec des pas de temps différents.

Il existe par ailleurs une autre source d'irréversibilité qui provient des différentes contraintes que l'on peut introduire lors des simulations : quantité de mouvement totale nulle,

thermostatisation, génération du gradient thermique. L'influence de ces dernières, telles que nous les avons appliquées, semble suffisamment localisée, dans le temps ou dans l'espace, pour ne pas modifier trop fortement la dynamique.

Les pétroliers s'intéressent particulièrement aux aspects thermodiffusifs des fluides de gisement, car il est probable que l'effet Soret influence de manière non négligeable la distribution des espèces au sein du réservoir (Faissat et Montel, 1996), (Lescher et Walker, 1991). Or une bonne connaissance des variations de composition des fluides qui imprègnent les réservoirs permet de développer une stratégie rationnelle d'exploitation du gisement.

De par le gradient de température géothermique, de l'ordre de 3°C pour 100 mètres, et la nature même des fluides pétroliers, c'est à dire multiconstituants, on estime que la thermodiffusion influence la répartition des espèces dans un réservoir (Faissat et al., 1996). Les temps caractéristiques géologiques auxquels s'ajoute le frein naturel qu'est le milieu poreux font que les phénomènes diffusifs, très lents, ont l'opportunité de s'établir. Ceci est d'autant plus vrai que la thermodiffusion, dans les hydrocarbures, a généralement tendance à s'opposer à la ségrégation gravitationnelle. Par ailleurs, localement dans le temps et dans l'espace, des aspects de couplages convection/thermodiffusion, du type séparation thermogravitationnelle peuvent apparaître et dès lors accentuer les migrations relatives des espèces les unes par rapport aux autres. Enfin les conditions thermodynamiques extrêmes dans lesquelles sont baignés les fluides pétroliers, font qu'autour de -4000 mètres (Montel, 1993), l'état du fluide se trouve proche de son point critique ce qui accentue l'évolution de la composition. En effet la thermodiffusion diverge au point critique.

Prenant la suite des modèles thermodynamiques d'équilibre préexistants (Lirea-Galeana et al., 1994), (Montel et Gouel, 1985), (Sage et Lacey, 1939), il existe quelques travaux qui ont essayé d'intégrer la thermodiffusion et les processus diffusifs pour améliorer la modélisation d'un gisement de pétrole. Ces travaux bien que différents entre eux dans la modélisation, montrent une influence non négligeable de la thermodiffusion sur la répartition des espèces (Faissat et Montel, 1996), (Riley et Firoozabadi, 1998), (Wilbois et al., 2003). Mais une difficulté vient du manque de données sur la thermodiffusion, notamment en milieu poreux et dans des conditions thermodynamiques propre à celles des fluides de gisements. Ceci explique le choix de l'utilisation de la dynamique moléculaire dans l'optique d'essayer de pallier partiellement à ces carences.

Ce travail entrepris s'inscrit donc dans un contexte assez général. L'objectif à moyen terme pour la Société Total est de pouvoir disposer d'un logiciel qui permette de simuler correctement la dynamique macroscopique d'un fluide multiconstituants en milieu poreux (Benano-Melly et al., 1999), en prenant en compte au mieux les aspects diffusifs (Montel, 1993). Ainsi, il serait possible d'améliorer l'évaluation de l'état initial des gisements pétroliers (Faissat et Montel, 1996). Depuis environ une dizaine d'années, Total Exploration Production, par l'intermédiaire de François Montel, a donc financé différentes actions afin d'aboutir à ce simulateur de fluide multiconstituants. Voici une liste des personnes impliquées et des travaux menés (les références ne sont pas notées mais peuvent être trouvées dans la bibliographie) :

- en simulation moléculaire (depuis 1994) : P.A. Bopp, J. Colombani, A. Perronace, B. Rousseau, J.-M. Simon,
- sur le changement d'échelle/l'homogénéisation (1996-2000) : B. Lacabanne ;
- en modélisation macroscopique (depuis 1991) : E. Arquis, J.-P. Caltagirone, P. Dutournié, J.-F. Figue, P. Georis ;

- sur un modèle macroscopique multiconstituants (depuis 1993): L. Benano-Melly, B. Wilbois.

Le travail présenté pour la présente thèse de doctorat contient deux objectifs différents :

- l'un « industriel », qui est de fournir des lois de corrélations sur certaines propriétés de transport en fluide libre et en milieu poreux, en particulier la thermodiffusion, qui serviront de point d'entrée pour le modèle macroscopique en cours d'implémentation (Wilbois et al., 2002, 2003) ;
- l'autre « académique », qui est d'améliorer la compréhension des mécanismes liés à la thermodiffusion, et de vérifier la pertinence des résultats obtenus par dynamique moléculaire. La figure (I.2) résume le cadre et les objectifs dans lesquels s'inscrit ce travail.

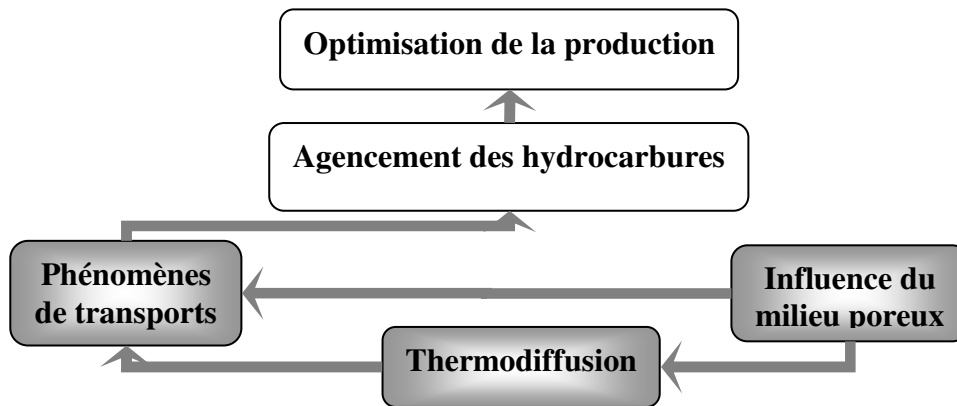


Figure (I.2) : Cadre et objectifs (en gris) de ce travail.

Par ailleurs ce travail s'inscrit également dans le cadre d'un projet avec l'Agence Spatiale Européenne, dénommé Diffusion and Soret Coefficient. Ce projet coordonné par le professeur Legros de l'université Libre de Bruxelles (ULB), fait intervenir de nombreuses équipes avec des spécialités diverses : le MRC de l'ULB (J.C. Legros), le laboratoire Thermodynamique de Total (F. Montel), l'IVC-SEP de l'université Technologique du Danemark (E. Stenby), le département de Mechanical Engineering de l'Université Polytechnique de Ryerson (Z. Saghir) et notre laboratoire. D'autres structures interviennent également tel que C-CORE (G.Piercey) ou encore ENI-AGIP (P. Ceragioli). Ce projet a comme principal objectif de fournir des résultats sur la thermodiffusion et la diffusion en masse par le biais d'expérimentations en microgravité. Malheureusement l'une des expériences, celle associée à la mesure de coefficients de Soret de divers mélanges, a échoué de par la destruction lors du décollage, le 15 octobre 2002, du vol Foton M1 qui devait amener l'expérience à bord de la Station Spatiale Internationale ISS.

L'idée générale de ce travail est donc d'obtenir des résultats par dynamique moléculaire sur les propriétés de transport et plus particulièrement sur la thermodiffusion, tout en ne restant pas uniquement focalisé sur des concepts microscopiques. Ainsi, ce travail de recherche se trouve aux confins de différentes spécialités, thermodynamique, mécanique des fluides, physico-chimie ou encore physique statistique.

La première étape a consisté à développer un logiciel de dynamique moléculaire, appliqué à des sphères de Lennard-Jones (LJ), permettant d'obtenir les résultats recherchés en fluide libre mais également en milieu poreux. L'outil numérique a été ensuite étendu aux mélanges

ternaires, afin d'en étudier les comportements qui peuvent être un point d'entrée pour les mélanges multiconstituants. Puis, afin de réduire les temps de restitution de calcul, il a fallu paralléliser ce programme. En effet l'obtention du coefficient associé à la thermodiffusion par dynamique moléculaire nécessite une forte puissance de calcul. À titre indicatif, et bien que les calculs aient été réalisés sur différentes machines, on peut estimer que l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire correspondent à plus de 60 000 heures équivalentes sur un supercalculateur SGI® Origin™ 3800. C'est pourquoi l'aboutissement de ce travail doit beaucoup aux différents centres de calculs auxquels nous avons accès : le SIMOA à Bordeaux, le CINES à Montpellier et l'IDRIS à Orsay. En ce qui concerne les résultats, l'effort n'a pas été porté sur la modélisation du fluide, ni sur la description du milieu poreux, mais sur la possibilité de déduire des lois simples et assez générales sur les coefficients décrivant la thermodiffusion. Ainsi en s'appuyant sur des concepts, comme la loi des états correspondants, nous avons recherché à décrypter les différents moteurs et freins du processus de thermodiffusion pour être capable ensuite de le prédire dans des mélanges simples de fluides modèles.

A titre indicatif, ce travail a fait l'objet de nombreuses publications (Galliéro et al., 2002a, 2002b, 2002c, 2003a, 2003b, 2003c), ainsi que plus d'une douzaine de conférences, séminaires et workshop. Nous avons par ailleurs participé à d'autres travaux de recherche dont les sujets sont connexes mais complémentaires à cette thèse (Colombani et al., 2002, 2003) et (Wilbois et al., 2002, 2003).

Dans le chapitre suivant nous présentons plus en détails la thermodiffusion, en commençant par en décrire la phénoménologie, puis les différentes modélisations et enfin les divers résultats obtenus que ce soit par l'expérience, par les théories ou par les simulations numériques. Dans ce chapitre, nous présentons également une description de la diffusion de masse en milieu poreux. Dans un second chapitre, nous décrivons la méthodologie de la dynamique moléculaire. La modélisation du fluide et du milieu poreux est ensuite présentée. Puis nous exposons de manière plus détaillée les différents algorithmes utilisés pour l'obtention de propriétés de transport et plus particulièrement celle du coefficient de thermodiffusion. Dans un souci de clarté, des remarques et concepts « macroscopiques » sont introduits afin de mieux matérialiser le lien entre dynamique moléculaire et grandeurs de transports macroscopiques. Après avoir indiqué les potentialités de ces méthodes, quelques indications quant à la parallélisation et aux différentes méthodes d'optimisation des temps de calcul sont présentées. Enfin, dans trois chapitres distincts nous présentons les résultats que nous avons obtenus en fluide libre puis en milieu poreux. Au travers de ces résultats, nous montrons qu'il est possible de déduire des corrélations simples permettant d'estimer le facteur de thermodiffusion de mélanges fluide de sphères de LJ dans de nombreuses configurations.

II) Modèles et descriptions physiques

Jusqu'à ce que les travaux d'Onsager, Prigogine, etc., au cours du deuxième quart du 20ème siècle, aient été en mesure d'en fournir une présentation unifiée, les phénomènes de transports dans les fluides furent étudiés en ordre plutôt dispersé durant le 19ème siècle (Chanu, 2001). Ces travaux qui ont aboutis au cadre formel de la thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires (TPI) (de Groot et Mazur, 1984), (Prigogine et Kondepudi, 1999) ont permis de généraliser les notions de flux et de force qui apparaissaient dans les lois phénoménologiques de Fourier, de Fick, de Newton ou encore de Darcy (Bruhat, 1968) et (Jou et al., 2001).

Les systèmes thermodynamiques hors de l'équilibre sont le siège d'une production d'entropie, que nous définirons plus loin, qui est la conséquence directe des phénomènes irréversibles qui s'y déroulent. La base du calcul de cette production d'entropie repose sur le postulat de l'équilibre local. Ce dernier énonce qu'un système peut être décrit par la seule connaissance des grandeurs thermodynamiques locales sans qu'il ne soit nécessaire de faire apparaître leurs gradients de manière explicite. Ce postulat qui est très largement utilisé peut parfois être mis en défaut dans des conditions extrêmes.

Aussi, récemment, plusieurs formalismes plus complets ont vu le jour, notamment celui de la thermodynamique irréversible étendue qui intègre les gradients comme variables d'état (Jou et al., 2001). Cette nouvelle approche prometteuse, qui permet par exemple de réconcilier évolution entropique cohérente et comportement hyperbolique du transport de chaleur par conduction, à l'avantage d'introduire une notion temporelle, comme dans la thermodynamique rationnelle (Truesdell, 1984), qui n'apparaît pas dans le formalisme de la TPI. Cet aspect qui reste très souvent négligeable pour les applications les plus courantes, implique la définition de nouveaux temps de relaxation liés à l'instauration des flux qui, aux échelles temporelles que nous avons étudiés, peuvent s'avérer non négligeable. Même si l'utilisation de ce nouveau formalisme, associé aux simulations de la dynamique moléculaire, semble pouvoir fournir un cadre plus complet, induisant parfois des différences (Evans et Morriss, 1990) qui peuvent aller jusqu'à quelques pour cents dans les cas extrêmes, nous avons néanmoins fait le choix de rester dans le cadre de la TPI qui, pour notre travail, est largement suffisante.

Le formalisme de la TPI est décrit dans l'annexe A. Le concept de production d'entropie ainsi que un développement original sur sa possible utilisation pour la prédiction de la thermodiffusion peuvent être trouvée dans l'annexe B.

1) Description de la thermodiffusion

a) Formulation phénoménologique.

Les flux de masse et de chaleur peuvent s'écrire, pour un mélange binaire sous pression uniforme, en utilisant la loi de Fick et la loi de Fourier et en tenant compte de la thermodiffusion, pour un jeu de coefficients de transport différents :

$$J_q = -\lambda \nabla T - \rho \frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} T D_T \nabla w_1 \quad (\text{II.1})$$

$$J_1 = -\rho w_1 w_2 D_T \nabla T - \rho D_{12} \nabla w_1$$

où ρ est la masse volumique du système, λ la conductivité thermique, D_{12} le coefficient de diffusion mutuelle et D_T le coefficient de thermodiffusion. Il est possible également de définir de la même manière un jeu d'équations en utilisant des quantités molaires et non massiques.

En comparant les équations (A.12) et (II.1) on peut relier les différents coefficients de mêmes natures entre eux :

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{L_{qq}}{T^2}, \\ D_{12} &= \frac{L_{11} \partial\mu_1/\partial w_1}{\rho w_2 T}, \\ D_T &= \frac{L_{1q}}{\rho w_1 w_2 T^2}.\end{aligned}\quad (\text{II.2})$$

Il est intéressant de noter que de par (A.13) :

$$\lambda \geq 0, D_{12} \geq 0, (D_T)^2 \leq \frac{\lambda D_{12}}{T \rho w_1^2 w_2 \partial\mu_1/\partial w_1} \quad (\text{II.3})$$

De plus si l'on considère un système idéal, il est possible dès lors d'avoir une expression analytique de la dérivée du potentiel chimique (de Groot et Mazur, 1984), ce qui donne pour le coefficient de thermodiffusion :

$$(D_T)^2 \leq \frac{\lambda D_{12} [M_1 - w_1 (M_1 - M_2)]}{RT^2 \rho w_1 w_2} \quad (\text{II.4})$$

Cette inégalité peut s'avérer très intéressante près du point critique, où les différents coefficients de transport ont des comportements singuliers, certains tendent vers l'infini et d'autres semble s'annuler (Luettmer-Strathmann, 1996), nous y reviendront par la suite.

Ce formalisme phénoménologique de description du transport diffusif, qui est le plus couramment utilisé, peut parfois être mis en défaut dans le cas de mélanges multiconstituants, notamment au niveau de la diffusion de masse où il est possible de montrer expérimentalement que le modèle Fickien ne permet pas d'appréhender toutes les situations. Il est alors nécessaire d'utiliser un formalisme différent, dit de Maxwell-Stephan, dans lequel les coefficients de diffusions de masse peuvent être négatifs (Taylor et Krishna, 1993), ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on introduit un milieu poreux (Krishna et Wesselingh, 1997). Ces problèmes sont similaires à ceux de type flux à contre gradients qui apparaissent dans les écoulements turbulents décrits par un modèle de diffusion turbulente (Foudhil, 2002). Il est probable que ces évolutions « contre nature » puisse être formalisées de manière plus correcte avec l'avènement d'une nouvelle thermodynamique du hors équilibre (Jou et al., 2001).

b) Coefficients décrivant la thermodiffusion.

À l'état stationnaire, le flux thermodiffusif et le flux de diffusion de masse se compensent et le flux de masse s'annule, soit $J_1=0$. Ainsi en utilisant (II.1) il vient que dans un mélange binaire :

$$w_1 w_2 D_T \nabla T + D_{12} \nabla w_1 = 0 \quad (\text{II.5})$$

De cette relation on définit l'expression du coefficient de Soret S_T , qui quantifie la séparation à l'état stationnaire, dans un mélange binaire comme :

$$S_T = \frac{D_T}{D_{12}} = -\frac{1}{w_1(1-w_1)} \frac{\nabla w_1}{\nabla T} \quad (\text{II.6})$$

Nous utiliserons une autre grandeur pour caractériser la thermodiffusion lors des différentes simulations numérique, le facteur de thermodiffusion α_T , qui s'écrit simplement comme :

$$\alpha_T = T S_T \quad (\text{II.7})$$

Nous avons opté pour l'utilisation de α_T plutôt que de S_T ou de D_T car, d'une part, il intègre la valeur de la température moyenne à laquelle est effectuée la mesure et est de ce fait

adimensionnel, et d'autre part, beaucoup des modèles décrivant la thermodiffusion sont basés sur l'étude du facteur de thermodiffusion.

Les différences entre les formulations des coefficients décrivant la thermodiffusion dans la littérature, provenant soit des approches thermodynamiques (Kempers, 1989 et 2001), (Shukla et Firoozabadi, 1998), soit des approches basées sur la théorie cinétique des gaz (Chapman et Cowling, 1970), (Kincaid et al., 1987), sont essentiellement dues à la définition du flux de diffusion Fickienne généralisée qui peut s'exprimer en fonction de la fraction massique ou de la fraction molaire. La définition même de D_T diffère également entre les approches cinétiques et macroscopiques, ce qui peut provoquer des confusions. Pourtant, souvent, les différentes expressions (Colombani, 1998) du coefficient de transport en mélange binaire associé à la thermodiffusion déduites de ce flux diffusif sont équivalentes, même si des confusions existent toujours. En mélange multiconstituants la plupart de ces différences persistent.

Ainsi en utilisant (A.9), (A.10) et (A.11), il vient :

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_j x_j M_j}. \quad (\text{II.8})$$

Or, en supposant que le gradient de température est imposé suivant une seule direction de l'espace, en l'occurrence x lors de nos simulations, comme le gradient de fraction molaire lui est colinéaire, le facteur de thermodiffusion dans un mélange binaire peut s'écrire comme :

$$\alpha_T = -\frac{T}{w_1(1-w_1)} \frac{\partial w_1}{\partial x_1} \frac{\nabla x_1}{\nabla T} \quad (\text{II.9})$$

En utilisant (II.8), il vient que :

$$\frac{\partial w_1}{\partial x_1} = \frac{w_1 w_2}{x_1 x_2} \quad (\text{II.10})$$

Ce qui permet d'écrire le facteur de thermodiffusion en fonction des fractions molaires :

$$\alpha_T = -\frac{T}{x_1(1-x_1)} \frac{\nabla x_1}{\nabla T} \quad (\text{II.11})$$

Plus généralement, on peut définir que dans un mélange multiconstituants, le facteur de thermodiffusion d'un composé i dans ce mélange s'écrit :

$$\alpha_{T_i} = -\frac{T}{x_i(1-x_i)} \frac{\nabla x_i}{\nabla T} \quad (\text{II.12})$$

Certains auteurs utilisent encore un autre coefficient caractérisant le transport thermodiffusif, le rapport de thermodiffusion k_{T_i} d'un composé i , qui est défini comme :

$$k_{T_i} = x_i(1-x_i)\alpha_{T_i} = -T \frac{\nabla x_i}{\nabla T} \quad (\text{II.13})$$

Ce dernier coefficient de transport permet, pour un composé donné, de quantifier et par la même de comparer, quelle que soit sa concentration, son aptitude à migrer par thermodiffusion relativement aux autres espèces. C'est une grandeur que nous utiliserons parfois pour appréhender dans certains mélanges l'amplitude de la thermodiffusion.

c) Définition des temps caractéristiques.

de Groot, au cours de sa thèse et lors de travaux ultérieurs (de Groot, 1945), a montré qu'il était possible, comme pour tout phénomène diffusif, d'associer à la thermodiffusion un temps caractéristique θ_D correspondant à l'atteinte de l'état stationnaire et définit comme :

$$\theta_D = \frac{d^2}{\pi^2 D_{12}} \quad (\text{II.14})$$

où d est la distance entre les deux murs, ou couches dans le cas de nos simulations, aux températures différentes, l'établissement du gradient de fraction molaire se faisant suivant une classique loi exponentielle du type e^{-t/θ_D} . Il s'est avéré par la suite que cette formulation était valide uniquement pour les temps longs, soit ceux supérieurs à la moitié du temps caractéristique (Tyrell, 1961). Il est d'ailleurs intéressant de noter que de nombreuses améliorations quant à l'appréhension de la forme de la loi décrivant l'évolution du gradient de fraction molaire existent (Colombani, 1998). De plus dans le cadre de la thermodynamique irréversible étendue, il est possible de montrer qu'il faut introduire un nouveau temps de relaxation, très court, afin d'obtenir une forme hyperbolique et non parabolique de l'équation de diffusion (Jou et al., 2001). Mais dans une première approximation nous utiliserons la simple loi exponentielle. de Groot considère que l'état stationnaire est atteint après $t_D = 5\theta_D$, ce qui correspond pour un liquide de coefficient de diffusion mutuelle $D_{12}=10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, dans une cellule de taille $d = 1\text{cm}$, à une valeur d'environ 14 heures ! Pour nos simulations, la distance typique sur laquelle est appliqué le gradient de température est environ $2,5.10^{-9}\text{m}$, on obtient dès lors $t_D \approx 3,15.10^{-9}\text{s}$ ce qui commence à faire un temps de simulation non négligeable en dynamique moléculaire, de l'ordre du million de pas de temps.

De la même manière, il est possible, une fois l'état stationnaire atteint, de faire relaxer le système vers l'état d'équilibre en coupant le mécanisme créant le gradient de température et d'en déduire la même information. Ainsi, il est possible d'évaluer par cette approche, la diffusivité thermique a qui sera déduite du temps caractéristique θ_T d'établissement (ou de relaxation) du gradient thermique :

$$\theta_T = \frac{d^2}{a} \quad (\text{II.15})$$

où la diffusivité thermique est définie comme :

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{II.16})$$

avec C_p étant la capacité calorifique à pression constante du mélange.

Enfin cette utilisation de la partie transitoire de l'évolution du système peut permettre également d'évaluer la diffusion visqueuse, la viscosité cinématique ν , à partir du temps caractéristique de l'établissement d'un gradient de quantité de mouvement. Nous avons pu obtenir un bon accord avec les résultats obtenus par une approche de NEMD classique.

Néanmoins, l'utilisation d'une relation du type (II.14), introduisant ou non la normalisation en π^2 , pour déduire les propriétés diffusives d'un mélange, n'est pas aisée dans la plupart des cas. En effet, le bruitage des mesures ou des simulations ne permet pas toujours de faire une approximation correcte de l'évolution des gradients par une loi exponentielle et de son temps caractéristique associé. Nous avons néanmoins réalisé des simulations sur des gros systèmes pour évaluer le coefficient de diffusion mutuelle de mélange binaire et les bons résultats obtenus indiquent que cette approche s'ajoutera, dans un avenir proche, aux méthodes déjà existantes. D'un point de vue pratique cette méthode peut s'avérer très efficace, dans le sens où elle ne nécessite qu'une simulation très courte en nombre de pas de calculs, car seule la partie transitoire du phénomène est utile. Par contre elle implique l'utilisation de gros systèmes et donc nécessite de la mémoire vive.

2) Modélisation de la thermodiffusion.

Bien que depuis environ un siècle de très nombreux modèles cherchant à évaluer la thermodiffusion aient été proposés, il ne semble pas qu'il y en ait un, à l'heure actuelle, qui soit capable, de quantifier précisément la séparation induite par thermodiffusion dans les phases condensées. La situation est différente en ce qui concerne les gaz peu denses

monoatomiques où la théorie cinétique de Chapman-Enskog et ses dérivées donnent de bons résultats (Chapman et Cowling, 1970) qui ont été étendus avec un succès plus mitigé aux gaz polyatomiques (Bzowski et al., 1990), (Yamakawa et al., 2000). De même, pour les macromolécules, les particules colloïdales et les ferrofluides, la compréhension de la thermophorèse, correspondant à de la thermodiffusion pour ces particules, s'est considérablement améliorée ces dernières années (Keh et Tu, 2001), (Mezulis et al., 2002), (Morozov, 1999), (Piazza et Guarino, 2002). Il existe même des modèles basés sur les gaz sur réseaux qui fournissent des résultats satisfaisant sur des polymères (Luettmer-Strathmann, 2003). En ce qui concerne les fluides denses, cette carence provient certainement du fait qu'il n'existe pas encore d'explication physique simple, acceptée par tous, de ce processus de transport collectif loin de l'équilibre à l'échelle moléculaire (Kincaid et Hafskjold, 1994). Ceci est d'autant plus vrai en phase liquide, qu'il est difficile d'établir une théorie moléculaire des liquides qui fasse une bonne transition entre les théories cinétiques des gaz et les théories sur l'état solide (Delcroix, 2001), (Hansen et McDonald, 1986). De plus, autant il est relativement aisé de trouver des données expérimentales en phase gazeuse, autant en phase liquide il en existe peu. Par ailleurs, il existe aussi des travaux de modélisation non finalisés de ce processus de transport dans les solides (Janek et al., 2002), (Vikhrenko et al., 2003), qui peut s'avérer non négligeable (Hoffmann, 1987), (Korte et al., 1997).

Ce manque, et parfois l'inexactitude (Legros et al., 1985), des mesures expérimentales en phase liquide ne facilite pas la tâche des auteurs s'attendant à modéliser la thermodiffusion, qui éprouvent dès lors du mal à valider leurs modèles. Néanmoins, depuis une dizaine d'années, les différentes mesures expérimentales effectuées par des méthodes diverses sur des systèmes similaires semblent converger vers des valeurs communes (Bou-Ali et al., 1998), (Köhler et Müller, 1995) et (Zhang et al. 1996). Tout dernièrement un benchmark, dit de Fontainebleau, a été organisé, et les résultats sur différents mélanges binaires réalisés par cinq équipes concordent bien, avec un écart moyen inférieur à 7 % (Platten et al., 2003).

Une difficulté inhérente à la modélisation de la thermodiffusion est peut être en partie induite par l'aspect dynamique de groupe (comportement collectif et auto organisation loin de l'équilibre (Prigogine, 1994)) qui est l'essence même de l'effet Soret. Les corrélations, inhérentes à l'aspect concernant les mouvements collectifs, limitent certainement l'applicabilité des approches purement thermodynamiques. Aussi, est-il probable qu'une description complète de la thermodiffusion nécessiterait une prise en compte simultanée des contributions purement thermostatiques mais également des aspects cinétiques. Or différencier les possibles contributions ne semble pas être une tâche aisée. Enfin, dans l'optique d'une interprétation à l'échelle moléculaire, il transparaît que la thermodiffusion dans les gaz, contrairement aux autres propriétés de transport, est fondamentalement associée à la nature des interactions et non à leurs occurrences (Chapman et Cowling, 1970). Ceci pose un autre problème : celui de la description correcte des potentiels d'interactions intermoléculaires, pour lesquels la thermodiffusion peut s'avérer être une bonne sonde. Il est même possible de montrer que dans un gaz dilué, dont le modèle d'interactions moléculaires est celui de Maxwell avec des interactions en r^{-5} , la thermodiffusion disparaît, alors que les autres propriétés de transport continuent d'exister (Chapman et Cowling, 1970).

Néanmoins, même si ce phénomène reste largement incompris, il est possible de montrer théoriquement son existence dans les gaz dilués pour une forme de potentiel d'interaction adéquat. Intuitivement, on peut d'ailleurs imaginer que l'anisotropie des collisions intermoléculaires induites par le gradient de température puisse engendrer une migration relative des espèces afin de compenser ce déséquilibre. De même Wright (1971) propose une explication relativement simple de l'existence de la thermodiffusion dans un mélange gazeux Lorentzien à faible pression à partir de l'effet thermomoléculaire (Montel, 1994), en utilisant le modèle de *Dusty-gas* pour caractériser une des espèces (Mason et Malinauskas, 1983).

Malheureusement ces différentes démarches ne s'appliquent que dans des cas restreints et peuvent être rapidement mises en défaut hors de leurs cadres d'application.

D'une manière assez générale, l'utilisation d'un modèle est essentiellement conditionnée par l'état thermodynamique dans lequel se trouve le fluide étudié. Ainsi pour les gaz peu denses, les théories dérivées de la théorie cinétique des gaz fonctionnent bien. Près de la zone critique, les différentes approches basées sur des lois d'échelle permettent d'appréhender la divergence de la thermodiffusion près du point critique (Landau et Lifchitz, 1984). Pour les liquides et les gaz denses, les approches purement thermodynamiques et celles basées sur la théorie de l'énergie d'activation d'Eyring, sont celles qui semblent les plus adaptées.

a) Modèles définis à partir de concepts moléculaires.

La caractéristique première de ces modèles est de s'appuyer sur des considérations à l'échelle microscopique pour expliquer et quantifier la thermodiffusion. L'analyse de la dynamique des collisions moléculaires, de la nature des interactions qui induisent ces mouvements collectifs à l'échelle microscopique est souvent assez intuitive. De plus, elle permet parfois de « matérialiser » physiquement le processus de thermodiffusion, et par la même de mieux l'appréhender. Enfin, ces modèles qui sont basés sur une description discrète du fluide étudié, sont la plupart du temps facilement comparable avec les *expériences* de dynamique moléculaire qui permettent, en utilisant une forme de potentiel d'interaction donnée, d'infirmer ou de confirmer les grandes lignes déductibles de ces modèles.

Parmi cette grande catégorie de modèles, la théorie de Chapman-Enskog est celle qui est la plus connue et la plus utilisée pour évaluer la thermodiffusion dans les gaz dilués (Chapman et Cowling, 1970). Elle est basée sur la résolution de l'équation de Boltzmann pour un mélange dont les molécules sont décrites par des sphères. Cette équation, dont on ne peut trouver des solutions que dans des cas particuliers ou par des approximations successives, représente l'équation de transport d'une grandeur caractéristique du fluide étudié : la fonction de distribution des positions et des vitesses (Ngo et Ngo, 1995). La méthode de Chapman-Enskog, qui date du début du siècle, appliquée à la résolution de cette équation de transport, permet d'obtenir une expression du facteur de thermodiffusion en fonction des différents paramètres moléculaires du gaz dilué étudié, suivant le modèle d'interaction interparticulaire choisi. Il est intéressant de noter que la prédiction théorique de la thermodiffusion en phase gazeuse grâce à ce formalisme s'est faite avant la découverte expérimentale de l'existence de cet effet croisé (Chapman et Cowling, 1970). Par ailleurs, la comparaison de résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par le biais de cette théorie à permis de montrer que, pour une forme de potentiel d'interaction adéquat, cette approche donne de très bon résultats pour les gaz suffisamment dilués (Jones, 1940, 1941), (Moghadasi et al., 2001), (Moran et Watson, 1958) et (Saxena et al., 1961, 1965, 1966).

En appliquant cette théorie à des cas particuliers, il est possible d'extraire quelques relations générales quant à la dépendance du facteur de thermodiffusion avec les paramètres physiques d'un mélange binaire de molécules assimilées à des sphères.

Le facteur de thermodiffusion croît avec le rapport de masse dans les mélanges d'isotopes et une bonne approximation peut s'écrire comme une fonction linéaire de $(m_1 - m_2)/(m_1 + m_2)$:

$$\alpha_T = \alpha_0 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{II.17})$$

où α_0 est un coefficient fonction du modèle d'interaction choisi et de la température du mélange (Fury et al., 1939) et (Chapman et Cowling, 1970).

Pour les mélanges dont le rapport de masse est assez grand, le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire du composé le plus faible et est correctement décrit par une relation du type de celle utilisée pour des résistances en parallèle, classique pour une propriété de transport :

$$\alpha_T^{-1} = x_1(\alpha_T^{-1})_{x_2=0} + x_2(\alpha_T^{-1})_{x_1=0} \quad (\text{II.18})$$

où les $(\alpha_T^{-1})_{x_1, x_2=0}$ correspondent aux valeurs du facteur de thermodiffusion quand la concentration de l'une des espèces tend vers zéro.

Les espèces les plus grosses, en volume, tendent à migrer vers les zones les plus froides, lorsqu'elles ont des masses équivalentes.

En ce qui concerne la relation (II.17) concernant les isotopes, outre les résultats en phase gazeuse diluée (Jones, 1940, 1941), des mesures expérimentales en phase condensée ont montré que cette loi s'appliquait également mais avec un α_0 différent de celui déduit par la méthode de Chapman-Enskog (Rutherford, 1984, 1987), (Van Vaerenbergh et al., 1998). Quant à l'équation (II.18), cette loi a pu être démontrée dans le cas du modèle du *Dusty gas* (Annis et Malinauskas, 1970). Dans ce cas extrême, on considère un mélange composé d'un gaz monoatomique et de particules très lourdes et très grosses et de ce fait immobiles, le *Dusty gas* (Mason et Malinauskas, 1983).

Comme la thermodiffusion est très sensible à la forme des interactions, d'autres méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann pour obtenir de nouvelles expressions pour le facteur de thermodiffusion ont été proposées plus récemment.

Ainsi Castillo et Orozco (1997) ont appliqué une approche basée sur la théorie cinétique variationnelle pour obtenir numériquement la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire d'un des composés d'un mélange binaire de van der Waals. Leurs résultats sont en accord qualitatif avec ceux provenant des autres approches. Ils remarquent notamment que le signe de la thermodiffusion n'est conditionné que par le rapport de masse entre les deux espèces et ceci quelle que soit la partie attractive du potentiel d'interaction. Par ailleurs ils ont noté que le paramètre lié aux interactions croisées modifie la forme de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire.

Kincaid et al. (1987) ont, quant à eux, évalué la thermodiffusion dans le cadre d'une théorie de Enskog révisée, (Revised Enskog Theory RET) appliquée à des sphères dures. Erpenbeck (1989) a montré que cette théorie donnait des résultats en bon accord avec ceux obtenus par dynamique moléculaire concernant les propriétés de transport des gaz pour des mélanges de sphères dures. Par ailleurs, Kincaid et Hafskjold (1994) ont comparé les résultats obtenus sur la thermodiffusion par l'approche RET avec des simulations numériques de la dynamique moléculaire sur des potentiels continus du type Lennard-Jones splinés. Les résultats obtenus par RET présentent les mêmes variations qualitatives avec la densité, la composition de masse ou la concentration, mais les surestiment très nettement. Par ailleurs, une étude systématique en fonction des paramètres des sphères dures pour différentes masses volumiques a été menée (Kincaid et al., 1987). Globalement les résultats, du moins qualitativement, étendent ceux obtenus par l'approche classique de Chapman-Enskog à des gaz non dilués. Cette approche, appliquée à des gaz un peu plus denses, montre néanmoins que pour deux molécules identiques, sauf du point de vue volumique, contrairement au cas des solutions très diluées c'est celle qui est la plus petite qui migrera préférentiellement vers les zones les plus froides, cet effet s'accroissant avec la densité.

Kincaid et Hafskjold (1994) fournissent également les résultats obtenus en utilisant la théorie modifiée d'Enskog (modified Enskog theory MET), qui fournit la valeur du facteur de thermodiffusion à partir de l'évaluation à l'équilibre du diamètre moléculaire et de la fonction de distribution radiale (Hansen et McDonald, 1986). Les résultats obtenus avec la MET, qui

permet d'utiliser les résultats de la RET pour un potentiel continu, montre que cette théorie n'est pas satisfaisante, et que les propriétés thermodynamiques du fluide seules, ne sont pas suffisantes pour déduire une estimation raisonnable de la thermodiffusion.

Il existe également des extensions de la théorie de Chapman-Enskog pour les mélanges polyatomiques (Monchick et Masson, 1962). Ces modèles qui introduisent de nombreuses approximations, peuvent néanmoins dans certains cas donner des résultats satisfaisants (Omeiri et al., 2001), mais montrent aussi parfois leurs limitations (Acharyya, Barua, 1970). Il existe d'ailleurs plusieurs formalismes suivant la manière de traiter la notion de degré de liberté interne (Ern et Giovangigli, 1995). Il semble néanmoins qu'au travers de ces approximations, l'introduction des degrés de liberté interne montre une influence sur la thermodiffusion (Saxena et Mathur, 1966), mais dans une mesure difficile à évaluer.

Dans le cas de mélanges binaires d'isotopes polyatomiques, une analyse dimensionnelle proposé par (Schindewahn et al., 1961) à montré que le facteur de diffusion était lié, de manière additive, d'une part à la masse, comme dans la relation (II.17), et d'autre part à la répartition de masse caractérisée par le moment d'inertie I , qui permet d'introduire le degré de liberté lié à la rotation. Dans ces conditions ils obtiennent la relation :

$$\alpha_T = C_m \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right) + C_I \left(\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (\text{II.19})$$

où C_m et C_I sont des coefficients à déterminer empiriquement. Des résultats expérimentaux viennent corroborer la validité de cette relation (Rutherford 1987, 1989). Dernièrement (Debuschewitz et Köhler, 2001) ont proposé un modèle permettant de décrire quantitativement la thermodiffusion dans les mélanges liquides de Benzène + Cyclohexane. Ils supposent que le coefficient de Soret peut s'écrire comme la somme d'une contribution isotopique, incluant masse et moment d'inertie, indépendante de la composition, similaire à la relation (II.19), avec une contribution qu'ils ont appelé « chimique » qui, elle, dépend fortement de la concentration.

De manière générale, il est manifeste que, outre leur domaine restreint d'applicabilité, majoritairement les gaz, ces approches souffrent d'une faiblesse dans l'appréhension des interactions interparticulaires, qui sont souvent approximées par des modèles extrêmement simplistes. Or, plus le milieu devient dense, plus ces faiblesses deviennent prépondérantes. Celle-ci est particulièrement marquée en ce qui concerne les interactions croisées qui sont fondamentales dans le processus de thermodiffusion.

Il existe d'autres approches qui se basent sur des concepts cinétiques à l'échelle moléculaire, pour lesquels le domaine d'application ne se restreint pas aux phases diluées. Ainsi le modèle de Trevoy (Gonzales-Bagnoli, 2002) essaye de relier le rapport de thermodiffusion avec la différence de probabilité de trouver une forte concentration d'une espèce donnée dans la région chaude. Probabilité qui est directement proportionnelle à l'inverse de la masse et de la section croisée du composé. Ainsi dans cette approche masse et section croisée ont des effets similaires.

On peut citer également les travaux de Kramers et Broeder (1948) qui décrivent la thermodiffusion comme étant un phénomène induit par la variation de mobilité en fonction de la température. Cette approche assez intuitive, énonce que les espèces dont la mobilité décroît le plus fortement avec la température sont piégées du côté froid. Cette définition semble en très bon accord avec nos considérations décrites dans l'annexe B, à savoir que le système cherche à optimiser la mobilité ou la conductivité thermique de l'ensemble des espèces en fonction de la dépendance propre de ces propriétés avec la température. Comme les concepts de mobilité et de conduction thermique sont indéniablement liés il semble que les deux approches soient analogues. Récemment, Georis (1999) a effectué des développements sur ce type de modèle en intégrant la dépendance en température et en concentration des mobilités. Il

aboutit à des résultats satisfaisants quant à la dépendance en température et en concentration du coefficient de Soret dans un des mélanges les plus étudiés, celui composé de toluène et d'hexane.

Enfin, il existe une approche alternative qui cherche non plus à traiter les phases condensées comme seulement des gaz denses, mais aussi comme des solides déstructurés (Gaeta, 1969). Ce modèle est basé sur une définition assez intéressante du transport de chaleur au sein des liquides. Dans cette approche, le flux de chaleur n'est plus uniquement induit, comme pour les méthodes précédemment décrites, par le transfert d'énergie cinétique dû aux chocs interparticulaires. Le flux de chaleur suivant la direction du gradient thermique est le lieu d'une anisotropie du flux d'énergie ondulatoire, du type pression de radiation (Saint Cast, 2002) classique par exemple en océanographie. Gaeta prend en compte les interactions phonons-particules pour expliquer en partie le phénomène même de la thermodiffusion (Gaeta et al., 1993). Dès lors, on peut interpréter la notion d'anisotropie des chocs intermoléculaires induits par le gradient de température non plus en terme de chocs mais en terme de différences provoquées par les interactions phonons particules qui diffèrent d'un corps à l'autre. Ainsi pour (Gaeta et al., 1994) cette pression de radiation est le moteur même de la thermodiffusion. Cette approche, relativement différente des autres dans son concept même, s'applique aussi bien au transport de particules mésoscopiques, qui s'appelle alors thermophorèse, qu'à des molécules. Cette force de radiation est proportionnelle à la différence du rapport de la conductivité thermique par la vitesse de phase des phonons s'appliquant sur aval et l'amont de la particule plongée dans un gradient de température. Par ailleurs Gaeta a montré également que le coefficient de Soret est proportionnel à la section croisée de la particule et que l'on pouvait déduire que :

$$S_T = Hm^{2/3} \quad (\text{II.20})$$

où H est une constante dépendante de la géométrie et de la densité des particules étudiées. Il semble que cette relation permette de bien corrélérer certains résultats de thermodiffusion de polymères dans du toluène, pour lesquels il existe un rapport de masse très important avec le solvant. Des expériences en microgravité sont en projet pour chercher à valider expérimentalement les concepts sur lesquels est basée l'approche de Gaeta.

b) Modèles définis près du point critique et dans la zone de crossover.

Les propriétés thermodynamiques et de transports ont des comportements singuliers, de type asymptotique, près du point critique. Il est difficile de les appréhender dans cette zone, en effet les longueurs de corrélations de certaines grandeurs s'accroissent drastiquement au voisinage de ce point particulier, ceci ayant pour conséquence la divergence de certaines propriétés thermophysiques liées à ces corrélations. Ce comportement original a fait l'objet de nombreuses recherches théoriques, puis numériques ces dernières trente années (Kawasaki, 2000). Le comportement de la diffusion de masse ne déroge pas à cette situation particulière, que ce soit pour la thermodiffusion dont le facteur de thermodiffusion diverge (Luettmann-Strathmann, 2002), ou que ce soit pour l'interdiffusion qui tend à s'annuler, bien que des controverses existent toujours (De et al., 2001), (Ecenarro et al., 1993). Il semble néanmoins qu'un consensus commence à émerger sur le fait que l'autodiffusion ne s'annule pas au point critique mais que la diffusion mutuelle tend à disparaître à l'approche de celui-ci (De et al., 2001). Les simulations de la dynamique moléculaire corroborent d'ailleurs cette thèse (Kataoka, 1998, 2001).

Ainsi, de même que pour la capacité calorifique, le facteur de thermodiffusion tend vers l'infini près du point critique du mélange en suivant une loi d'échelle (Giglio et Vendramini, 1975) (Wiegand, 1999). Des valeurs d'un ou de deux ordres de grandeurs supérieurs aux

valeurs classiques ont été mesurées expérimentalement (Ecenarro et al., 1993), (Giglio et Vendramini, 1975), (Haase, 1971) et (Meyer et al., 1988).

En se rapprochant du point critique, les fluctuations de la masse volumique du système étudié augmentent de manière très importante (Landau et Lifchitz, 1984), dès lors, pour avoir une description correcte du comportement des propriétés physiques, il faut s'appuyer sur les concepts mathématiques de l'approximation de Landau pour les transitions de phase de second ordre, où le paramètre d'ordre est la masse volumique. Dans ces conditions il est possible de développer les propriétés thermodynamiques en puissance du paramètre d'ordre. Ce dernier peut être relié à la différence entre la température considérée et la température critique (Hecht, 1998). Près d'une transition du second ordre, une simple loi puissance décrit correctement ces propriétés physiques au voisinage du point critique :

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma}, T \geq T_c \quad (\text{II.21})$$

où χ est une propriété de la substance (capacité calorifique, compressibilité isotherme, rapport de thermodiffusion), T_c la température critique et γ un nombre positif appelé exposant critique. De manière assez étonnante, les valeurs numériques de ces exposants sont les mêmes pour une propriété physique donnée pour tous les fluides. Ils peuvent être déduits notamment grâce au modèle d'Ising (Ngo et Ngo, 1995), (Hecht, 1998). Cette universalité dans les valeurs de l'exposant critique, pour des systèmes ayant le même nombre de dimensions, s'étend à tout ce qui appartient à la même classe universelle.

Par ailleurs, de manière assez générale, il est possible de décomposer la dépendance des propriétés physiques avec la température et la masse volumique en deux parties : une régulière hors de la zone critique et une induite par la proximité du point critique (Luettemer-Strathmann et Sengers, 1996). La zone de transition vers le domaine des larges fluctuations, où les équations d'état classiques ne s'appliquent plus, pose des problèmes car aucune de ces deux contributions ne décrit correctement le comportement des propriétés. Elle s'appelle zone de *crossover*. Ces lois d'échelles définies près du point critique peuvent néanmoins s'étendre dans une certaine mesure loin de ce dernier dans cette zone de *crossover* (Kiselev, 1998). De nombreux développements de ce type sont en cours et s'appuient sur la théorie des couplage de modes (Luettemer-Strathmann et Sengers, 1996), la méthode du groupe de renormalisation (Folk et Moser, 1995). Parallèlement des travaux sont menés afin de pouvoir fournir des équations d'états permettant de représenter cette fameuse zone de transition vers la zone critique (Sengers et al., 2000). Des résultats, en partie basés sur des simulations numériques, semblent indiquer que ces travaux sont en bonne voie (Kiselev et al., 2002). La localisation de la zone exacte de ce *crossover* est d'ailleurs fondamentale, car elle peut apparemment expliquer que dans certains cas les mesures expérimentales près du point critique ne permettent pas de caractériser la divergence de telle ou telle propriété (Luettemer-Strathmann et Sengers, 1996) et (Meyer et Cohen, 1988).

Ainsi dans le cadre d'un développement asymptotique, il est possible d'avoir une expression du rapport de thermodiffusion en fonction de son écart à la température critique de la forme :

$$k_T \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\varphi} \quad (\text{II.22})$$

où φ est l'exposant critique associé à la thermodiffusion. Il est à noter qu'une telle approche, sous forme de loi d'échelle a également été proposée avec succès par Rauch et Köhler (2002) pour quantifier le coefficient de Soret pour des solutions de polystyrène/toluène près d'une transition vitreuse.

Même si un consensus général semble se dégager quant à la possibilité que la thermodiffusion puisse suivre une telle formulation, les valeurs de l'exposant critique diffèrent notablement d'un auteur à l'autre. Les valeurs de φ vont d'environ de 0,6 à 1,2

suyant la méthode d'obtention de cet exposant, expérimentale ou théorique (Cohen et al., 1983), (Giglio et Vendramini, 1975), (Luettmer-Strathmann, 2002) et (Meyer et al., 1988).

Par ailleurs, en écrivant la relation (II.4) différemment on obtient que, pour des mélanges idéaux :

$$S_T D_T \leq \frac{\lambda [M_1 - w_1 (M_1 - M_2)]}{RT^2 \rho w_1 w_2} \quad (\text{II.23})$$

Il est possible dès lors d'envisager une étude des divergences relatives des différents coefficients de transport. De plus, il semblerait que près du point critique D_T soit à peu près constant (Giglio et Vendramini, 1975), (Luettmer-Strathmann, 2002), et que l'augmentation de S_T ne serait due qu'à une décroissance de D_{I2} . Dès lors, **afin que la relation (II.23) soit toujours vérifiée, il est nécessaire que l'exposant associé à la divergence du coefficient caractérisant la thermodiffusion, φ , soit plus petit ou égal à celui associé à la conductivité thermique pour un mélange idéal.** Cette relation devant rester vrai également dans la zone de *crossover*. De nombreux résultats existent concernant la conductivité thermique, mais à notre connaissance aucun test de la validité des exposants obtenus par rapport à la contrainte imposée par la relation (II.23) près du point critique n'ont été réalisés.

c) Modélisation dans le cadre macroscopique.

Il est possible également de modéliser la thermodiffusion à partir des formules déduites de la thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires. Une bonne synthèse de ces différentes approches peut être trouvée dans (Gonzales-Bagnoli, 2002a). Le point de départ de ces différents modèles est l'expression de la thermodiffusion en fonction des chaleurs de transports réduites dans un mélange binaire, cf. équation (C.5). Les développements concernant le concept de chaleur de transport peuvent être trouvé dans l'annexe C.

$$\alpha_T = \frac{Q_2^* - Q_1^*}{x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)} \quad (\text{II.24})$$

La difficulté réside donc dans la possibilité d'obtenir une expression adéquate pour les chaleurs de transports. Il existe néanmoins une situation pour laquelle une expression des chaleurs de transport est connue, un gaz en milieu poreux pour lequel le libre parcours moyen des particules est plus petit que le diamètre du pore. Cette théorie de Knudsen permet de décrire le processus de l'effet thermomoléculaire (Montel, 1994).

Pour l'écriture des chaleurs de transport, il existe deux approches différentes. L'une est basée sur des considérations purement thermodynamiques, à l'équilibre ou hors équilibre. L'autre s'appuie sur un concept cinétique, le modèle d'énergie d'activation d'Eyring qui fait apparaître des propriétés moléculaires (Reid et al., 1987).

Ainsi, à partir de considérations de thermodynamique à l'équilibre et de physique statistique, Kempers (1989) a obtenu une expression du facteur de thermodiffusion. Son unique hypothèse est que l'effet Soret à l'état stationnaire est l'état macroscopique qui maximalise le nombre de microétats. Il obtient alors :

$$Q_2^* - Q_1^* = \frac{v_1 v_2}{v} \left(\frac{h_2}{v_2} - \frac{h_1}{v_1} \right) \quad (\text{II.25})$$

où les v_i sont les volumes molaires et les h_i les enthalpies molaires. Ces grandeurs sont déduites d'une équation d'état. Ce modèle semble donner de bons résultats et permet entre autre de vérifier les observations qualitatives de Kramers et Broeders (1948) sur les mélanges d'hydrocarbures. Néanmoins la faiblesse inhérente à ce modèle provient de sa très grande sensibilité aux données calculées par l'équation d'état et donc nécessite une précision extrême de ces dernières, chose qui ne semble pas être encore totalement accomplie. Un papier récent

montre même que l'influence de l'équation d'état est quasiment aussi importante que le modèle thermodynamique utilisé pour quantifier la thermodiffusion (Gonzalez-Bagnoli et al., 2002b). Dernièrement Kempers (2001, 2002) à légèrement modifié son modèle pour y introduire les contributions cinétiques α_T^0 , calculables à partir des modèles de la théorie cinétique des gaz (Chapman et Cowling, 1970). Dans ces conditions son état de référence devient celui du gaz parfait, et son expression pour le facteur de thermodiffusion prend la forme :

$$\alpha_T = \frac{RT}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}} \alpha_T^0 + \frac{v_1 v_2}{v} \frac{h_2 - h_2^0 - h_1 - h_1^0}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}} \quad (\text{II.26})$$

où les variables avec l'exposant 0 correspondent aux valeurs obtenues pour l'état de gaz parfait.

L'expression (II.26) est en fait très proche de celle obtenue par Haase (1949) à partir de considérations basées sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Pour obtenir la formulation de Haase, il suffit de remplacer les volumes molaires par des masses molaires. On peut obtenir l'une ou l'autre des expressions suivant que le référentiel soit pris en fonction du centre de masse du système ou du centre de volume (Kempers, 2001, 2002).

Il existe également une troisième formulation proposée par Shukla et Firoozabadi (1998) et Firoozabadi et al. (2000), très proche de celle de Kempers, obtenue à partir du formalisme de la TPI et de considérations physiques basées sur les modèles cinétiques. Les résultats fournis par cette approche semblent légèrement meilleurs qu'avec les modèles de Haase et Kempers (Shukla et Firoozabadi, 1998). Néanmoins, ce modèle, pas plus que les deux autres, ne semble à même de quantifier correctement la thermodiffusion dans la zone proche du point critique. Le modèle de Firoozabadi peut s'écrire simplement en fonction de celui de Kempers comme :

$$\alpha_{T, \text{Firoozabadi}} = \frac{\alpha_{T, \text{Kempers}}}{\tau} \quad (\text{II.27})$$

où τ est un paramètre physique compris entre 3 et 5, qui représente le rapport entre l'énergie de vaporisation et l'énergie du flux visqueux. On voit que par rapport au modèle de Kempers, celui de Firoozabadi introduit un paramètre ajustable.

Il existe également une autre grande famille de modèles pour exprimer les chaleurs de transport, les modèles dits cinétiques. Ces chaleurs de transport sont obtenues à partir des énergies d'activation qui, elles mêmes, sont déduites de la viscosité, par l'utilisation du modèle d'énergie d'activation d'Eyring (Prigogine et al., 1950). Ainsi le déplacement des particules peut être modélisé par un processus activé nécessitant la connaissance de l'énergie nécessaire pour la création d'un trou et le détachement d'une molécule de son emplacement initial (Rutherford et Drickamer, 1953). Mais ces différentes approches dont est tiré le modèle de Firoozabadi, engendrent parfois une mauvaise évaluation du signe même de la thermodiffusion (Van Vaerenbergh, 2002), ce qui est inquiétant. Enfin, il est intéressant de noter que dans certains cas, ces approches cinétiques peuvent fournir une expression du facteur de thermodiffusion similaire à celle obtenue dans le cadre de la TPI ou de la thermodynamique à l'équilibre, indiquant clairement une connexion entre ces différentes approches macroscopiques.

3) Expérimentation de la thermodiffusion.

Il existe actuellement un grand nombre de techniques très diverses, plus ou moins efficaces, pour mesurer la thermodiffusion. Cependant il n'en n'existe pas une qui soit adaptée à l'étude de tous les fluides et à tous les cas possibles de thermodiffusion. De plus le

coefficient de transport associé n'est pas forcément positif ce qui limite l'applicabilité de certaines méthodes. D'une manière générale, ces techniques sont confrontées à un problème majeur lors de l'étude de ce mode de transport diffusif, la convection naturelle. En effet, sur terre du fait de la gravité, l'introduction d'un gradient de température implique presque toujours une déstabilisation du fluide, parfois uniquement très locale, qui peut mener à un brassage par convection qui dès lors va mélanger le fluide et donc noyer la thermodiffusion. Ceci car, dans la plupart des cas, le temps caractéristique associé à la convection est très nettement plus petit que celui lié à la thermodiffusion.

Cette difficulté majeure, associée aux problèmes purement expérimentaux, explique en partie pourquoi tant de controverses existent entre les résultats obtenus par différents auteurs et différentes techniques en phase liquide (Tyrrell, 1961). Le signe même de la thermodiffusion peut différer d'un auteur à un autre (Legros et al., 1985). Ces disparités sont, en grande partie, imputables à des instabilités convectives mal évaluées (Velarde et Schechter, 1971). C'est pourquoi, afin de s'affranchir de la gravité, des mesures ont été, ou seront prochainement, réalisées en microgravité (Bert et Dupuy-Phillon, 1997), (Van Vaerenbergh et al., 1995, 1998), (Georis et al., 1998), afin de fournir des valeurs de références pour les expériences sur terre qui seules peuvent être envisagées dans l'optique d'une étude systématique. Malheureusement, certaines de ces expériences spatiales n'ont pas toujours apportées les réponses escomptées. Mais il est probable que dans un avenir assez proche, les différents projets pourront fournir des données fiables de référence. La comparaison entre les données obtenues sur Terre et les résultats en microgravité doit pouvoir apporter un éclairage nouveau sur certaines difficultés (Van Vaerenbergh et Legros, 1998). Par ailleurs, un effort de modélisation du comportement des cellules d'études de la thermodiffusion en microgravité est mené, afin de voir les différentes influences des vibrations indésirables, les *g-jitters* (Chacha et al., 2002).

Notre but ici n'est pas de faire un catalogue exhaustif de toutes les méthodologies existantes, mais plutôt de décrire brièvement les méthodes les plus couramment utilisées. Parmi ces méthodes, il existe plusieurs grandes familles qui tirent profit de la nature même des fluides étudiés. Il est important de noter également que la plupart de ces différentes techniques sont basées sur une modélisation théorique qui parfois n'est pas aisée et compliquée d'autant plus l'interprétation des résultats.

Certaines méthodes tirent ainsi avantage de la convection thermique induite par le gradient de température. La méthode de la colonne thermogravitationnelle, profite du couplage entre convection et thermodiffusion pour accroître la séparation. A la fin des années trente Cluisus et Dickel (1938) l'utilisait pour la première fois pour la séparation d'isotopes en mélanges gazeux. Mais cette méthode repose sur une étude analytique assez complexe, ce qui complique l'interprétation des résultats. Elle semble être néanmoins devenue une méthode fiable qui est largement utilisée (Chavepeyer et Platten, 1996), (Costeseque et al., 1996), (Ecennaro et al., 1993). Cette méthode peut même être appliquée à des systèmes ayant un coefficient de Soret négatif (Bou-Ali et al., 2000). Dans cette famille de méthodes, il existe également celle qui utilise la modification du seuil de déclenchement de la convection de Rayleigh Bénard, soit le nombre de Rayleigh critique, induite par l'effet Soret pour évaluer ce dernier (Platten et Chavepeyer, 1972). Par ailleurs, l'analyse des instabilités (Platten et Legros, 1984) qui peuvent apparaître dans un tel système a surtout été menée par des mécaniciens des fluides numériques pour lesquels l'effet Soret est un paramètre d'entrée (Futterer et Lucke, 2002). Enfin, il existe une méthode récente qui utilise la mesure de l'accroissement transitoire de la vitesse près d'une paroi lors d'une expérience de thermogravitation, induite par la thermodiffusion pour mesurer cette dernière (Chavepeyer et Platten, 1996b), (Dutrieux et al., 2002).

Il y a également la méthode basée sur une cellule à écoulement (Thomaes, 1957). Le principe général est le suivant : le mélange s'écoule de manière laminaire entre deux parois à des températures différentes, puis à l'extrémité de l'écoulement, le fluide est séparé en deux par le biais d'une lame. De par l'effet Soret, la concentration va différer dans les deux échantillons obtenus. Cette méthode est délicate à mettre en place (VanVaerenbergh, 2002).

Il existe également une grande variété de méthodes qui ne s'appliquent que sur une gamme de fluide particulier, polymères, suspensions colloïdales, électrolytes, en tirant profit de certaines de leurs propriétés (Colombani, 1998), (Giddings, 1993), (VanVaerenbergh, 2002). On peut citer également les méthodes utilisant un microscope à rayon X pour cartographier le champs de concentration, mais dont la mise en place n'en est qu'à ses premiers balbutiements (Rondot et al., 2002).

Enfin, il existe l'ensemble des méthodes optiques qui, bien que conceptuellement assez différentes, sont pour la plupart basées sur une étude de la modification de l'indice de réfraction due à l'effet Soret. Elles semblent être actuellement d'une manière générale les méthodes les plus fiables, mais elles ne sont pas applicables à tous les fluides. Parmi celles ci, on peut citer, la méthode de déflexion de faisceau, qui consiste en la mesure de l'évolution de la déviation d'un faisceau traversant une cellule chauffée (Giglio et Vendramini, 1975), (Zhang et al., 1996). Il existe également une méthode purement optique qui n'implique pas un appareil de chauffage externe, la diffraction Rayleigh forcée de thermodiffusion (TDFRS) (Köhler, 1993). En fait cette méthode utilise deux lasers, un pour générer un chauffage local très faible, de l'ordre du μK qui permet de s'affranchir de la convection, et un autre qui va mesurer la modification de l'indice de réfraction engendrée par la variation de composition due à l'effet Soret. Cette méthode très précise a permis de progresser nettement dans l'étude de l'effet Soret dans les mélanges binaires de quelques cycles aromatiques et cycloalcanes (Debuschewitz et Köhler, 2001). On peut également citer une méthode basée sur la mesure des fluctuations hors équilibre par diffraction Rayleigh à petit angle qui permet, par le biais de la modélisation de ces fluctuations (Li et al., 1998), d'en déduire le coefficient de Soret (Li et al., 1994).

Malheureusement, le nombre de résultats expérimentaux fiables concernant la thermodiffusion n'est pas encore suffisant pour valider, ou invalider, les modèles théoriques existants. Néanmoins, depuis quelques années, une démarche constructive quant à l'étude des coefficients de Soret se met en place, à savoir la comparaison de résultats obtenus sur des mélanges étalons par des équipes et des méthodologies différentes. Ainsi, il semble maintenant acquis qu'il existe des données fiables sur quelques mélanges organiques, notamment les mélanges toluène/*n*-hexane (Simon, 1997) ou encore ceux composant le Benchmark de Fontainebleau (Platten et al., 2003). Cet effort permettra de clarifier, voire de poser à plat, les différents problèmes pouvant apparaître lors des mesures terrestres. Cette étape est nécessaire pour améliorer l'appréhension des mécanismes liés à l'effet Soret et pouvoir ainsi développer de nouveaux modèles permettant l'obtention de prédictions qualitatives. De la même manière, si un jour l'utilisation des méthodes de simulation numérique de dynamique moléculaire se démocratise, il est fondamental de pouvoir comparer leur prédictions avec des données expérimentales difficiles à obtenir, tel que peut l'être l'effet Soret, afin de modifier, le cas échéant, les modèles moléculaires utilisés.

a) Résultats expérimentaux marquants.

Même si certains résultats expérimentaux peuvent prêter à caution, nous allons essayer de résumer quelques uns des résultats généraux les plus importants concernant la thermodiffusion.

D'une manière très générale, les composés les plus lourds ont tendance à migrer vers les zones froides, mais il existe de nombreux contre-exemple (Tyrrell, 1961) particulièrement en ce qui concerne les électrolytes (Colombani, 1998). Les règles empiriques les plus connues sont celles obtenues par Kramers et Broeder (1948) qui énoncent que les composés qui s'enrichissent dans la partie froide sont ceux dont l'énergie d'activation de déplacement est la plus élevée, soit en général les composés :

- les plus lourds des isotopes ;
- dont le nombre de carbones est le plus grand pour une série homologue ;
- dont le volume molaire est le plus petit pour un même point d'ébullition ;
- qui ont le point d'ébullition le plus élevé pour des composés ayant le même volume moléculaire ;
- qui présente la plus petite surface moléculaire pour le même point d'ébullition et le même volume moléculaire.

La plupart de ces règles ont pu être vérifiées par des expériences récemment menées. Si l'on s'attache à appliquer ces règles à des fluides pétroliers, la répartition des familles d'hydrocarbures s'effectue dans l'ordre suivant du haut vers le bas de la colonne : alcanes linéaires, isoalcanes, cycloalcanes, cycles aromatiques. Ces résultats ont été vérifiés par des mesures en cellule thermogravitationnelle à garnissage poreux (Costeseque et al., 1996). Ils peuvent être partiellement confirmées par des études expérimentales récentes (Debuschewitz et Köhler, 2001), (Perronace et al., 2002a).

Par ailleurs le coefficient de Soret est fortement dépendant de la concentration, et un changement de signe peut même s'opérer pour certains mélanges binaires à des fractions massiques différentes (Debuschewitz et Köhler, 2001), (Tyrrell, 1961).

Enfin, si l'on regarde de manière générale l'évolution du coefficient de Soret avec les conditions thermodynamiques, on s'aperçoit qu'il a tendance à s'accroître, en valeur absolue, quand on se rapproche du point critique.

4) Résultats obtenus par dynamique moléculaire.

L'étude de ce processus de transport croisé par dynamique moléculaire est relativement récent (MacGowans et Evans, 1986). Par la suite, même si des efforts certains ont été entrepris, peu d'équipes ont travaillé, ou travaillent actuellement, sur le sujet. On peut citer dans l'ordre chronologique celles de Evans, de Ciccoti, de Vogelsang, de Erpenbeck à la fin des années 1980, de Heyes, de Hafskjold au début des années 1990 et enfin plus récemment celles de Rousseau, de Müller-Plathe ou encore celle de Yeganegi. Le nombre assez restreint de travaux sur le sujet provient essentiellement de la durée des simulations nécessaires afin de pouvoir évaluer le coefficient de transport associé à la thermodiffusion, qui est de l'ordre de vingt fois les temps de simulation classique pour les autres propriétés de transport (Vogelsang et al., 1987). De plus la petite quantité de résultats expérimentaux sur des mélanges simples en phase condensée n'a pas contribué à l'essor de ces techniques qui ne trouvaient alors pas de point de comparaison.

a) Historique

Nous allons brièvement décrire chronologiquement les différents travaux entrepris sur l'étude de la thermodiffusion par dynamique moléculaire en phase fluide, il existe des travaux en phase solide (Janek et al., 2002), (Lopasso et al., 2001) mais nous n'en parlerons pas. Un bon historique peut être trouvé dans (Simon, 1997) ou encore dans (Reith, 1998). Comme nous l'énoncions précédemment les premières simulations de la thermodiffusion, basées sur des méthodes hors équilibre synthétique, ont été réalisées par (MacGowans et Evans, 1986)

sur des mélanges de sphères de Lennard-Jones. L'année suivante les premières mesures par une méthode à l'équilibre, grâce aux relations de Green-Kubo, ont été menées par (Paolini et Cicotti, 1987). Assez étonnamment, ce n'est qu'à la fin des années 80 que Erpenbeck (1989), effectua les premières simulations sur des sphères dures. Puis trois ans plus tard, Kincaid et al. (1992) ont utilisé pour la première fois un algorithme de dynamique hors équilibre directe pour évaluer la thermodiffusion. L'année suivante l'algorithme HEX, que nous avons utilisé, fut proposé par Hafskjold et al. (1993). Puis Schaink et al. (1992, 1993) utilisèrent un modèle non atomique pour la description des molécules, en l'occurrence un mélange de CH₄/CF₄ et de benzène/cyclohexane, et une méthode à l'équilibre pour la détermination de l'effet Soret. En 1994, une synthèse des principaux résultats obtenus jusqu'à lors a été réalisé par Hoheisel Hoheisel (1994), afin d'essayer de décrire l'effet Soret dans les liquides moléculaires avec comme conclusion que beaucoup de travail restait à faire. Hafskjold (1996) et Kjelstrup et Hafskjold (1996) effectuèrent des simulations de la thermodiffusion au travers d'une interface liquide-gaz. Bresme et al. (1996) et Wold (1997) introduisirent des charges ioniques dans leur système, pour évaluer la thermodiffusion de mélanges chargés électrostatiquement. Puis Simon et al. (1997, 1998) couplèrent, avec succès, méthode hors équilibre directe et description complexe des molécules. Simultanément Wold et al. (1997, 1999) étudiaient pour la première fois l'influence d'un milieu poreux sur la thermodiffusion. Les premières études intensives sur des sphères de Lennard-Jones sont apparues avec l'apparition de supercalculateurs plus puissants (Reith, 1998) (Reith et Müller-Plathe, 2000). Certains se sont même attelés à étudier la thermophorèse par le biais de la dynamique moléculaire bidimensionnelle (Paredes et al., 2000). Dernièrement Perronace et al. (2001, 2002a, 2002b) ont réalisé des simulations par une méthode hors équilibre synthétique appliquée à des molécules articulées. Maghari et Yeganegi (2001) ont, quant à eux, réalisés des simulations en utilisant un potentiel intermoléculaire réaliste sur un mélange de H₂-D₂, différent de celui de Lennard-Jones. Enfin, Colombani et al. (2002) ont été les premiers à simuler un mélange dans un milieu poreux complexe pour étudier l'influence de ce dernier.

Par ailleurs, l'utilisation quasi-systématique du potentiel de Lennard-Jones dans tous les cas que nous connaissons, excepté dans (Maghari et Yeganegi, 2001), est d'ailleurs étonnante, car plusieurs auteurs comparant résultats expérimentaux et théorie de Chapman-Enskog pour les gaz dilués ont montré que le potentiel de Buckingham, dont la partie répulsive est de forme exponentielle, était bien mieux adapté que celui de Lennard-Jones pour estimer la thermodiffusion (Moran et Watson, 1957), (Saxena et Mathur, 1965). L'explication, quant à cette utilisation quasi exclusive, tient probablement au fait que le potentiel de Lennard-Jones est le plus utilisé pour l'étude des propriétés de transport dans les fluides simples.

b) Comparaison dynamique moléculaire/expériences.

Du fait du faible nombre de mesures expérimentales fiables sur des systèmes simples à simuler, pour lesquels la dynamique moléculaire est adaptée, il existe très peu de confrontations de résultats de dynamique moléculaire avec des mesures expérimentales. À notre connaissance, il n'existe qu'une seule comparaison qui concerne les gaz rares, en l'occurrence un mélange Ar-Kr, ou un bon accord a pu être trouvé (Perronace et al., 2002b). Quant aux mélanges d'alcane normaux, il existe des confrontations pour les mélanges méthane/*n*-pentane et méthane/*n*-décane, où les simulations ont été réalisées sur des molécules articulées. Les résultats sont plutôt concordants (Perronace et al., 2002a) et (Simon et al., 1998), mais des différences de l'ordre de 20 à 30 % existent néanmoins. Récemment nous avons montré que les sphères de Lennard-Jones permettaient d'obtenir des résultats en bon accord concernant ces deux mélanges (Galliéro et al., 2002c, 2003a). Enfin (Reith, 1998) a montré, que les sphères de Lennard-Jones ne semblaient pas à même de pouvoir quantifier

correctement la thermodiffusion dans les mélanges plus complexes, en l'occurrence un mélange de Benzène/Cyclohexane, d'autres tests non publiés ont confirmé cette inadéquation.

c) Règles générales obtenues.

Néanmoins, concernant les résultats des simulations sur des mélanges binaires de sphères de Lennard-Jones, de nombreux progrès ont été réalisés dans la compréhension de la thermodiffusion dans ces mélanges simples. Ceci, même si des résultats contradictoires ont pu être publiés (Bordat et al., 2001), pour lesquels il semble malgré tout qu'un consensus émerge progressivement depuis quelques années. Nous avons essayé de résumer les grandes tendances obtenues par différents auteurs sur la dépendance du coefficient de Soret, ou facteur de thermodiffusion, avec les paramètres décrivant les sphères de Lennard-Jones. Le composé migrant, relativement à l'autre, le plus vers les zones froides est celui dont :

- la masse est la plus importante, pour un même diamètre atomique et une même force d'interaction et ceci quel que soit l'état thermodynamique, (Hafskjold et al., 1993), (Kincaid et al., 1992), (Reith et Müller-plathe, 2000), (Rousseau et al., 1994). Ce résultat confirme les résultats expérimentaux obtenus sur les isotopes ;
- la profondeur du potentiel d'interaction est la plus grande, pour une même masse et un même diamètre atomique (Hafskjold, 2002), (Maghari et Yeganegi, 2000), (Reith et Müller-Plathe, 2000), (Vogelsang et Hoheisel, 1988), cette contribution étant loin d'être négligeable par rapport à celle de la masse ;
- le rayon moléculaire est le plus petit, pour une même masse et une même profondeur de potentiel (Bordat et al., 2001), (Maghari et Yeganegi, 2000), (Reith et al., 2000). Ceci dans le cas de simulation en gaz non dilués. C'est sur ce point qu'une controverse semble exister, (Bordat et al., 2001), (Hafskjold, 2002), mais la faible statistique de certains des résultats obtenus par le passé semble être la cause principale de cette discordance. Cette clarification est d'autant plus nécessaire que ce résultat est contraire à celui prédit par la théorie de Chapman-Enskog (Chapman et Cowling, 1970). On peut penser que cette différence provient du fait qu'à basse pression ce sont les contributions purement cinétiques qui interviennent majoritairement et que, dès que la pression augmente, la contribution thermodynamique s'accroît, ce qui implique que dès lors l'approche purement cinétique n'est plus représentative ;
- le nombre de carbones est le plus élevé dans un mélange méthane ou éthane avec un petit *n*-alcane (Simon et al., 1997, 1998), (Perronace et al., 2002a).

De plus (Reith et Müller-Plathe (2000) ont montré qu'en phase liquide, une simple sommation de toutes les contributions séparées, de masse, diamètre atomique et profondeur de potentiel, permet une bonne estimation du coefficient de Soret obtenu pour une simulation pour lesquels tous ces paramètres ont été changés simultanément.

Par ailleurs, Wold (1997) a pu montrer que lorsque l'on introduit des charges coulombiennes, la thermodiffusion est réduite par rapport à des mélanges sans charges électrostatiques.

Concernant la dépendance de la thermodiffusion avec les conditions thermodynamiques, les résultats ont montré que l'amplitude de la séparation est fortement accrue en phase liquide par rapport à celle en phase gazeuse, mais les résultats sont trop peu nombreux pour pouvoir généraliser (Bordat et al., 2001).

d) Influence du modèle de description du fluide.

Par ailleurs Schaik et al. (1992) ont montré que l'introduction d'une description plus complexe des molécules par rapport à de simples sphères de Lennard-Jones pouvait introduire des différences sur les valeurs obtenues du coefficient de Soret, mais ils avaient des barres d'erreurs trop importantes pour conclure. Simon et al. (1999) ont poursuivi ce type de comparaison et ils ont abouti à la conclusion que la modélisation sous forme de sphères de Lennard-Jones peut rendre compte de la dépendance qualitative du facteur de thermodiffusion, dans un mélange méthane/*n*-décane, avec la composition, la pression et la température, mais surestime systématiquement ce dernier par rapport à des simulations sur des molécules articulées.

Quant aux différentes méthodologie de dynamique moléculaire, il semble qu'elle soient à même de donner des résultats très similaires (Paolini et Ciccotti, 1987), (Perronace et al., 2002a, 2002b), (Reith, 1998), même si des différences subsistent (Perronace, 2001). Ces différences proviennent essentiellement du besoin d'évaluer les enthalpies molaires partielles pour certaines méthodes qui introduisent des incertitudes plus grandes (Simon, 1997).

e) Comparaison dynamique moléculaire/modèle théorique.

Les résultats obtenus par dynamique moléculaire sur des mélanges de sphères dures montrent que pour les faibles densités, l'approche de Chapman-Enskog permet une estimation correcte (Erpenbeck, 1989), mais que pour les fluides à forte masse volumique, la différence s'accroît de manière drastique ; ceci montrant l'inadéquation de cette méthode théorique pour les fluides denses (Erpenbeck, 1993). Ces résultats ont été confirmés par Kincaid et Hafskjold (1994) qui ont montré que, pour un potentiel de Lennard-Jones, les approches cinétiques du type de celle de Chapman-Enskog donnent les bonnes tendances mais avec des amplitudes différentes de celles obtenues par MD.

Certains auteurs, (Kincaid et Hafskjold, 1994), (Simon, 1997) ont aussi montré que les résultats obtenus par les modèles théoriques thermodynamiques, celui de Haase ou de Kempers, ne sont pas à même d'évaluer les résultats obtenus par dynamique moléculaire. Mais la comparaison est très difficile à réaliser car ces modèles macroscopiques sont extrêmement sensibles aux équations d'état utilisées, tout comme le sont les simulations de dynamique moléculaire par rapport aux paramètres décrivant les molécules.

Une solution serait de comparer des résultats obtenus par dynamique moléculaire sur des sphères de Lennard-Jones avec ceux déduits d'un de ces modèles dont l'équation d'état utilisée serait une du type de celle dite de Lennard-Jones (Sun et Teja, 1998) et qui semble à même de bien représenter un fluide composé de sphères de Lennard-Jones (Liu et al., 2000), (Nezbeda, 2001).

Un autre travail envisageable, pour jauger de la qualité des modèles macroscopiques, serait d'utiliser la dynamique moléculaire d'une part, pour évaluer sur un mélange donné directement la thermodiffusion et d'autre part pour calculer sur le même fluide chacun des termes apparaissant dans les modèles macroscopiques et notamment les grandeurs partielles en utilisant par exemple les techniques décrites dans (Hafskjold et Ikeshoji, 1995) et (Henrichsen et Rowley, 1997). La confrontation des deux résultats obtenus permettrait de valider ou invalider directement les différents modèles macroscopiques testés.

5) Diffusion en milieu poreux.

L'introduction d'un milieu poreux modifie fortement le comportement diffusif et convectif d'un fluide (Bejan et Nield, 1998), (Pasquier, 1995) et (Thovert, 1996). Il existe maintenant de nombreuses approches macroscopiques théoriques des écoulements en milieu poreux essayant d'intégrer au mieux la structure même de la phase solide : changement d'échelle, de

volume représentatif élémentaire, etc. (Arquis, 1993), (Bourgeat et al., 1988), (Lacabanne, 2001) ou encore (Quintard et Whitaker, 1987). Néanmoins il reste qu'une étude microscopique des effets du milieu poreux peut s'avérer utile pour évaluer l'influence de l'adsorption, les déviations par rapport au comportement hydrodynamique classique, les aspects de court circuit thermique induits par la phase solide. Il existe quelques développements théoriques qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants parmi lesquelles ceux basés sur des méthodes qui sont des extensions des théories cinétiques des gaz (Zhdanov, 1996). Il y a également l'approche dite du *Dusty-Gas*, qui traite le milieu poreux comme une espèce supplémentaire mais immobile dans le référentiel associé au laboratoire (Mason et Malinauskas, 1983), et les méthodes dérivées concernant le transport au travers de membranes (Mason et Viehland, 1977). Les approches basées sur le formalisme de Maxwell-Stefan semblent aussi assez prometteuses (Krishna et Wesselingh, 1997) et (Krishna, 2002), mais elles impliquent des suppositions et des restrictions qui peuvent s'avérer non négligeables.

D'un point de vue macroscopique, pour ce qui concerne le régime purement diffusif, plusieurs cas de figures peuvent être envisagés en fonction de la masse volumique du fluide et de la taille des pores considérés.

Il est possible de définir quatre modes de transport diffusif différents (en fait trois plus un lié aux interfaces fluide-solide) en phase gazeuse, outre la thermodiffusion et les autres effets induits par des champs externes. Ces différents flux diffusifs deviennent plus ou moins prépondérant en fonction du nombre de Knudsen K_n , défini comme :

$$K_n = \frac{l_m}{d_m} \quad (\text{II.28})$$

où l_m est le libre parcours moyen des molécules au sein du pore et d_m est le diamètre moyen des pores.

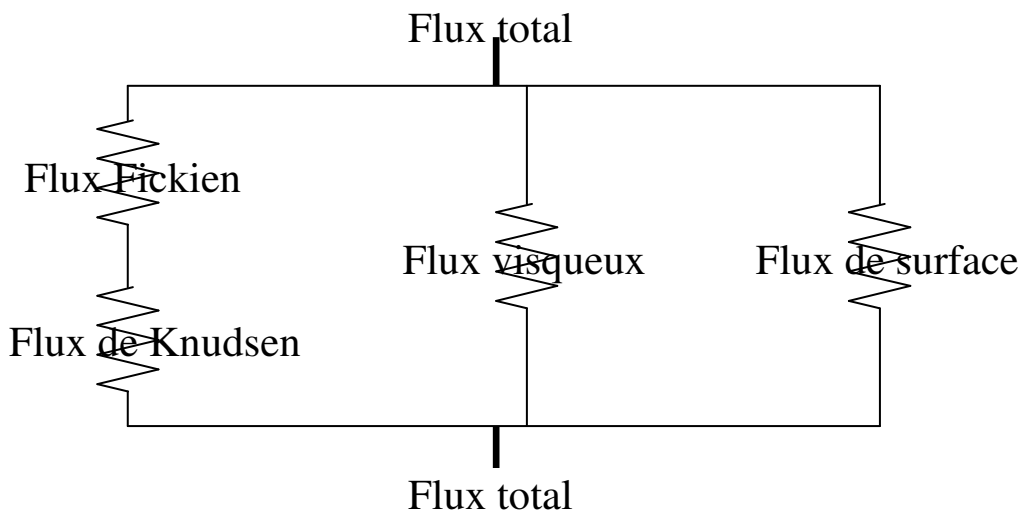


Figure (II.1): Analogie électrique pour la combinaison des différents modes de transport diffusif dans un milieu poreux.

Nous allons maintenant définir ces quatre modes principaux de transport diffusif qui peuvent intervenir (Kast et Hohenthanner, 2000), (Mason et Malinauskas, 1983), (Nicholson, 1996) et (Shapiro, 1993) :

- 1^{er}) La diffusion de Knudsen, pour laquelle la densité du gaz est tellement faible que les collisions intermoléculaires peuvent être négligées par rapport aux collisions des molécules avec les parois poreuses.
- 2^{ème}) La diffusion visqueuse, dans laquelle le fluide se comporte comme un continuum guidé par la perte de charge (gradient de pression). Les collisions intermoléculaires sont prédominantes par rapport aux collisions molécules-murs poreux.
- 3^{ème}) La diffusion Fickienne, où les espèces migrent les unes par rapport aux autres en fonction des gradients de concentrations. Elle a lieu dans le régime continu, comme la diffusion visqueuse.
- 4^{ème}) Enfin la diffusion de surface, qui, bien que souvent négligée, peut parfois être importante. Elle correspond à un mouvement moléculaire le long des parois solides dans la couche adsorbée.

Dans cette approche, la principale supposition, qui parfois peut prêter à caution, est de considérer l'indépendance des différents modes de transport entre eux, excepté entre la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire. Une analogie avec un système électrique représenté sur la figure (II.1) peut fixer les idées quant à la manière avec laquelle ces différents modes de transport se couplent.

a) Diffusion de Knudsen.

Dans le cas où $K_n \gg 1$, le libre parcours moyen des particules devient très grand devant le diamètre moyen des pores. Les interactions entre molécules n'existent plus et le phénomène de viscosité disparaît. Dès lors, chaque constituant du mélange gazeux diffuse indépendamment des autres espèces et est fonction uniquement de son gradient de masse volumique. Cette diffusion moléculaire ou de Knudsen est donc uniquement gouvernée par les chocs avec la paroi solide et le flux associé \mathbf{J}_{iK} peut s'écrire :

$$\mathbf{J}_{iK} = -D_{iK} \nabla \rho_i \quad (\text{II.29})$$

où D_{iK} est le coefficient de diffusion de Knudsen et ρ_i est la masse volumique partielle du composé i . Ce coefficient ne dépend que de paramètres géométriques et de la vitesse moléculaire moyenne \bar{v}_i . Il est souvent utile de définir un coefficient de perméabilité K_0 qui est relié au coefficient de diffusion de Knudsen par :

$$D_{iK} = \left(\frac{4}{3}\right) K_0 \bar{v}_i \quad (\text{II.30})$$

La valeur de K_0 ne dépend que de la géométrie du pore, de la nature de la surface et des interactions du gaz avec celle-ci. Pour le cas d'un long tube circulaire droit de rayon r avec des rebonds diffusifs (cette notion sera définie plus loin), K_0 est égal à $r/2$. Ainsi on obtient dans ce cas particulier $D_{iK} = \left(\frac{2}{3}\right) r \bar{v}_i$.

b) Diffusion visqueuse.

Ce mode de transport intervient quand l'écoulement est induit par un gradient de pression et que K_n est proche ou inférieur à 1, ce qui correspond à un régime continu contrairement au cas précédent. La description d'un tel transport diffusif peut être assimilée à la loi de Darcy (Bejan et Nields, 1998), des travaux sont ainsi en cours pour formaliser ces liens apparents dans le cadre de la TIP (Nicholson, 1996) et (Wilbois et al. 2001, 2002). La loi qui définit cette diffusion visqueuse permet de retrouver la loi de Poiseuille pour un liquide dans un capillaire (Mason et Malinauskas, 1983). L'expression de ce flux qui est basée sur un équilibre entre les forces de type dissipation visqueuse et celles induites par le gradient de pression peut s'écrire pour un fluide pur comme :

$$\mathbf{J}_{visc} = -\frac{\rho B_0}{\eta} \nabla p \quad (\text{II.31})$$

où η est la viscosité cinématique et B_0 le paramètre de flux visqueux. Cette expression du flux visqueux impose, afin de retrouver les résultats de la mécanique des fluides qu'il y ait condition d'adhérence aux parois (Bocquet et Barrat, 1996), (Brenner et Ganesan, 1999). Tous les effets induisant une vitesse non nulle aux parois, de type *slip flow* ou encore *thermal creep* (Mason et Malinauskas, 1983), sont contenus dans les termes de diffusion de Knudsen ou de diffusion de surface que nous décrirons par la suite.

Quant au paramètre de diffusion visqueuse B_0 , qui est le pendant de la perméabilité pour la diffusion de Knudsen, il est caractéristique de la nature géométrique du pore. Ainsi dans le cas d'un pore circulaire, infiniment long, droit, de rayon r , il est possible déduire de la loi de Poiseuille que :

$$B_0 = \frac{r^2}{8} \quad (\text{II.32})$$

Par ailleurs, dans le cas d'un mélange, le flux visqueux d'une espèce i est proportionnel à sa fraction molaire x_i et peut s'écrire :

$$\mathbf{J}_{i\,visc} = x_i \mathbf{J}_{visc} \quad (\text{II.33})$$

c) Diffusion ordinaire ou Fickienne.

De la même manière que pour le flux de diffusion visqueuse, la diffusion Fickienne induite par une différence de concentration des espèces au sein du pore devient importante dans le cas où K_n est proche ou inférieur à 1. L'expression du flux de diffusion ordinaire peut s'écrire de la même manière que celle décrite par l'équation (II.1) sans gradient de température, soit, dans un mélange binaire concernant le composé 1,

$$\mathbf{J}_{1D} = -D_{12}^p \nabla \rho_1 \quad (\text{II.34})$$

où D_{12}^p est l'équivalent du coefficient de diffusion mutuelle en fluide libre D_{12} mais pondéré par la présence du milieu poreux qui induit une résistance au transfert diffusif. Il est possible de relier ce coefficient à celui utilisé en fluide libre en utilisant :

$$D_{12}^p = \frac{\varepsilon}{q} D_{12} \quad (\text{II.35})$$

où le rapport ε/q est appelé le facteur de porosité-tortuosité (Bejan et Nield, 1998), (Mason et Viehland, 1977). Ce terme de frein peut être modélisé par d'autres approches plus complexes (Mason et Malinauskas, 1983). Dans la majorité des cas il est très difficile d'en obtenir des valeurs, excepté sur des modèles simples.

d) Diffusion de surface.

Du fait de la nature même de la structure des surfaces solides en contact avec le fluide il existe parfois des effets de type diffusif aux interfaces fluide-solide qui doivent être traités indépendamment (Roldughin et Zhdanov, 2002). Ainsi les effets de mouillabilité (Almeras et al., 2000), d'adsorption différentielle (Talbot et al., 2000), liés à la nature même de l'adsorption du fluide sur les surfaces des pores induisent parfois un transport diffusif qui n'est pas pris en compte par les trois modes de transports cités précédemment. En supposant que la couche d'adsorption n'interagit pas avec le fluide « libre » du pore, excepté pour maintenir un équilibre local d'adsorption pour chaque espèce, le flux de surface peut s'écrire comme, par analogie avec la loi de Fick :

$$\mathbf{J}_{iS} = -D_{iS} \nabla \rho_i \quad (\text{II.36})$$

où D_{iS} est le coefficient de diffusion de surface, qui prend en compte tous les effets liés à la géométrie du milieu poreux, à la structure de la surface ou encore à l'équilibre d'adsorption.

Il est à noter également que lorsque la diffusion de surface est couplée à un autre mode de transport diffusif, elle modifie alors fortement les conditions aux limites des écoulements étudiés et engendre différents types de glissement près des parois : *diffusive slip*, *viscous slip* ou encore *thermal creep* (Mason et Malinauskas, 1983). Ce dernier qui nous intéresse plus particulièrement correspond au fait que sous l'action d'un gradient de température parallèle aux parois du milieu poreux, un glissement thermique, le *thermal creep*, va s'établir et ainsi modifiera fondamentalement le comportement global du fluide confiné.

Le problème principal d'une telle approche décomposant les différentes contributions pouvant intervenir lors du transport diffusif de matière au travers d'un milieu poreux, est que, excepté pour quelques géométries et conditions bien particulières, il est très difficile d'évaluer séparément les différents coefficients de transport qui interviennent dans les équations (II.29), (II.31), (II.34) et (II.36).

Par ailleurs, il existe ce que l'on pourrait appeler une généralisation du formalisme qui a été présenté précédemment, qui sépare le transport diffusif en milieu poreux en seulement deux contributions : la diffusion en phase gazeuse et la diffusion de surface (Reyes et al., 2000). En fait cette approche regroupe au sein d'un seul mode de transport, la diffusion de Knudsen, la diffusion ordinaire et la diffusion visqueuse. Pour ce faire il suffit d'exprimer la diffusion en phase gazeuse comme une fonction du gradient de potentiel chimique, qui « intègre » les différentes contributions. Il est néanmoins nécessaire de définir également un coefficient de diffusion effectif qui peut être très différent de celui en fluide libre. Dans ce modèle la grandeur décisive qui détermine lequel des deux processus de transport est prédominant, est le rapport de la surface sur le volume total des pores considérés (Reyes et al., 2000).

6) Thermodiffusion en milieu poreux.

De même que pour la diffusion de masse, il est probable que la thermodiffusion soit influencée par le milieu poreux, même si un modèle en cours de développement semble montrer le contraire (Shapiro, 2002). Par ailleurs, une description complète du formalisme thermodynamique régissant le comportement d'un fluide multiconstituants dans un milieu poreux à été réalisée par (Faissat et al., 1994), afin de fournir une base quant aux développements futurs (Benano-Melly et al., 1999), (Wilbois et al., 2002).

Les approches de modélisation de la thermodiffusion effective en milieu poreux, sont soit basées sur des méthodes mathématiques de changement d'échelle (Lacabanne, 2001), (Lacabanne et al., 2002), soit sur des simulations numériques à l'échelle du pore (Arquis et Caltagirone, 1996), soit sur des comparaisons entre simulations numériques et expérimentations (Benano-Melly et al., 2001) et (Jamet et al., 1996). Certains auteurs appliquent également la même approche que pour les coefficients de diffusion de masse à la thermodiffusion, à savoir qu'il multiplie le coefficient de thermodiffusion en fluide libre par le facteur de porosité-tortuosité (Mason et Malinauskas, 1983). Cette méthode peut prêter à caution car il est probable que la thermodiffusion, qui est par essence liée à des effets de température, soit influencée par le comportement thermique de la phase solide, ce qui n'est pas le cas de la diffusion de masse pure.

Des résultats relativement concluant quant à la comparaison du modèle et des expériences de thermogravitation ont été obtenus (Costesèque et al., 2002), (Jamet et al., 1996a, 1996b) et

(Fargue et al., 1998). L'extension de certains de ces résultats à d'autres cas n'est pas aisée, car le couplage convection-thermodiffusion (Marcoux et Charrier-Mojtabi, 1998), qui engendre un comportement dispersif, implique des non linéarités qui ne devraient pas apparaître lors de l'étude de la thermodiffusion en milieu poreux sans convection. Néanmoins, l'étude de ces couplages s'avère nécessaire, car dans la plupart des cas réalistes, diffusion et convection sont couplés, et dès lors il faut parler de thermodispersion et non plus de thermodiffusion (Jamet et al., 1996b).

Par contre, il n'existe à notre connaissance, que très peu de modélisation de la thermodiffusion en milieu poreux à partir de considération physico-chimiques microscopiques, en dehors des travaux menés par notre équipe avant et pendant cette présente thèse (Colombani et al., 2002, 2003), (Galliéro, 1998) et (Galliéro et al., 2002b). Costeseque et al. (1996) ont essayé d'évaluer par une méthode de réseau de neurones la relation entre structure moléculaire et thermodiffusion à partir de résultat de thermogravitation. Cette première étude encourageante ne semble pas avoir été poursuivie, ceci étant en partie dû à une faiblesse de la description phénoménologique de la diffusion thermogravitationnelle. Wold (1997) a réalisé, quant à lui, des simulations numériques de dynamique moléculaire de la thermodiffusion en milieu poreux pour essayer de quantifier son influence en fonction des paramètres physiques du milieu poreux, taille du pore, nature des interactions fluide-solides, etc. Même si des résultats intéressants ont été obtenus, le facteur de thermodiffusion étant très fortement influencé et allant même jusqu'à un changement de signe, il n'a pas pu énoncer des règles générales quant à l'évolution de la thermodiffusion avec le milieu poreux. Ceci est certainement dû à des simulations trop courtes et des systèmes trop petits, ainsi qu'à l'apparition d'un *thermal creep* très fort qui modifiait certainement la séparation induite par la thermodiffusion qui était mesurée (Wold et Hafskjold, 1999).

Afin d'éviter toute confusion et pour étudier l'influence réelle d'un milieu poreux sur la thermodiffusion, nous avons gardé la même définition du facteur de thermodiffusion qu'en fluide libre (Colombani et al., 2002), à savoir :

$$\alpha_{Ti}^p = -\frac{T}{x_i(1-x_i)} \frac{\nabla x_i}{\nabla T} \quad (\text{II.37})$$

De ce fait, ce coefficient de transport englobe les aspects de séparation relative induit par tous les effets possibles y compris celui de la thermodiffusion pure. Ainsi l'adsorption différentielle et le *thermal creep* pourront influencer de facteur de thermodiffusion effectif.

7) Dynamique moléculaire et diffusion en milieu poreux.

Grâce à la dynamique moléculaire, il semble possible d'envisager une étude paramétrée d'une grande partie des phénomènes de transports en milieu poreux, et ainsi évaluer les résultats obtenus par les différents modèles théoriques décrits précédemment. Le principal inconvénient réside dans la dimension des pores accessibles par dynamique moléculaire qui n'est que de l'ordre du dixième de micromètre au mieux, d'où une faiblesse dans la représentativité des milieux poreux étudiés. Mais la dynamique moléculaire peut permettre d'étudier assez intensivement les micro et nanopores (Arya et al., 2001), (Nicholson, 1998a, 1998b) et (Xu et al., 1998), typiques des sols argileux, les membranes, (Macelroy et Boyle, 1999) et (Pohl et Heffelfinger., 1998) ou encore les zéolites (Krishna, 2000, 2002), fondamentales en catalyse. Une étude assez complète des informations que peuvent fournir la dynamique moléculaire appliquée aux fluides confinés en milieu poreux peut être trouvée dans (Schoen, 1993).

Concernant plus précisément le transport diffusif en milieu poreux par dynamique moléculaire, il existe deux grandes familles d'algorithmes, l'une basée sur les méthodes à

l'équilibre, l'autre sur des approches hors équilibre. Il semble, que de plus en plus, les méthodes hors équilibre soient utilisées, mais leur validité peut parfois prêter à caution. Malgré tout, ces méthodes hors équilibre ont l'avantage de permettre la mesure à la fois des contributions diffusives, mais aussi des contributions visqueuses, contrairement aux méthodes à l'équilibre (Craknell et al., 1995a), quoique récemment une étude semble prouver le contraire (Bhatia et Nicholson, 2003).

Les résultats obtenus par les méthodes à l'équilibre ont permis d'obtenir des résultats en bon accord avec certaines théories (Almeras et al., 2000), (Bocquet et Barrat, 1996), mais qui sont très fortement conditionnés par la manière de modéliser le milieu poreux (Biggs et Agarwall, 1994) et les interactions fluide-solide (MacElroy et Raghavan, 1990), (Schoen, 1993).

Les méthodes hors équilibre, qui sont des méthodes pour lesquelles on modifie les conditions aux limites, peuvent être essentiellement résumées à celle dite du *Dual Control Volume Grand Canonical Molecular Dynamics* (DCV-GCMD) et ses dérivées. Elle consiste en l'application, à la boîte de simulation, d'un gradient de potentiel chimique couplé avec un thermostat. Le système répond alors en engendrant un flux de masse qui permet une déduction directe du coefficient de diffusion effectif du fluide étudié (Pohl et Heffelfinger, 1998), (Xu et al., 1998). Les résultats obtenus indiquent, d'une manière générale, un comportement assez différent de ceux ne prenant en compte que l'aspect de diffusion pure (Nicholson et al., 1996), (Nicholson, 1998a, 1998b). Ceci montre bien la différence prévisible qu'il peut y avoir entre un coefficient de diffusion effectif en milieu poreux, à partir d'une formulation en gradient de potentiel chimique, et un coefficient de diffusion moléculaire seule au sens Fickien. Néanmoins dans certaines conditions, il semble que les différentes méthodologies, quelles soient à l'équilibre, hors équilibre ou du type GCMD, puissent fournir des coefficients de diffusion en accord entre eux (Bhatia et Nicholson, 2003).

Par ailleurs, dans le monde de la simulation moléculaire, une autre technique, moins coûteuse en temps de calcul que la dynamique moléculaire, est de plus en plus utilisée pour étudier la diffusion en milieu poreux, la méthode de Monte Carlo cinétique (Paschek et Krishna, 2001) et (Saravanan et Auerbach, 1997). Cette méthode est basée sur un algorithme de Monte Carlo, dont la probabilité de saut par unité de temps est déduite de résultats expérimentaux ou par dynamique moléculaire. Les résultats obtenus par cette méthode semblent prometteurs, mais on peut se questionner sur les fondements d'une telle approche dont le paramètre fondamental est calé sur un résultat ponctuel et est étendu à d'autres conditions.

III) Dynamique moléculaire.

1) Introduction sur les simulations moléculaires.

Depuis environ un demi-siècle, grâce à l'essor de l'informatique, il est possible de simuler directement le comportement dynamique ou thermostatique des molécules à leurs échelles. Ces méthodes de simulation moléculaire s'appliquent sur des systèmes composés d'un milliard d'atomes au mieux (Tuzun et al., 1998). Elles sont utilisées pour simuler des systèmes de dimensions allant jusqu'au micron, pendant des durées de quelques nanosecondes au mieux. Elles permettent, grâce aux outils de la mécanique statistique, de déduire les propriétés de phase, de transport, de structure, de réactivité pour un modèle donné de description des molécules et des interactions. Il est ainsi possible de déduire des propriétés macroscopiques à partir d'informations purement microscopiques. C'est pourquoi ces méthodes sont appelées « expériences numériques » car d'une part, elles sont purement numériques, et d'autre part, dans leur protocole de fonctionnement et dans les résultats quasi-expérimentaux qu'elles fournissent, elles se rapprochent des démarches expérimentales. Ces méthodes de simulations moléculaires sont très utiles pour suppléer l'expérimentation lorsque celle-ci devient trop coûteuse sur le plan économique ou même impossible à réaliser comme, par exemple, dans le cas de conditions thermodynamiques extrêmes.

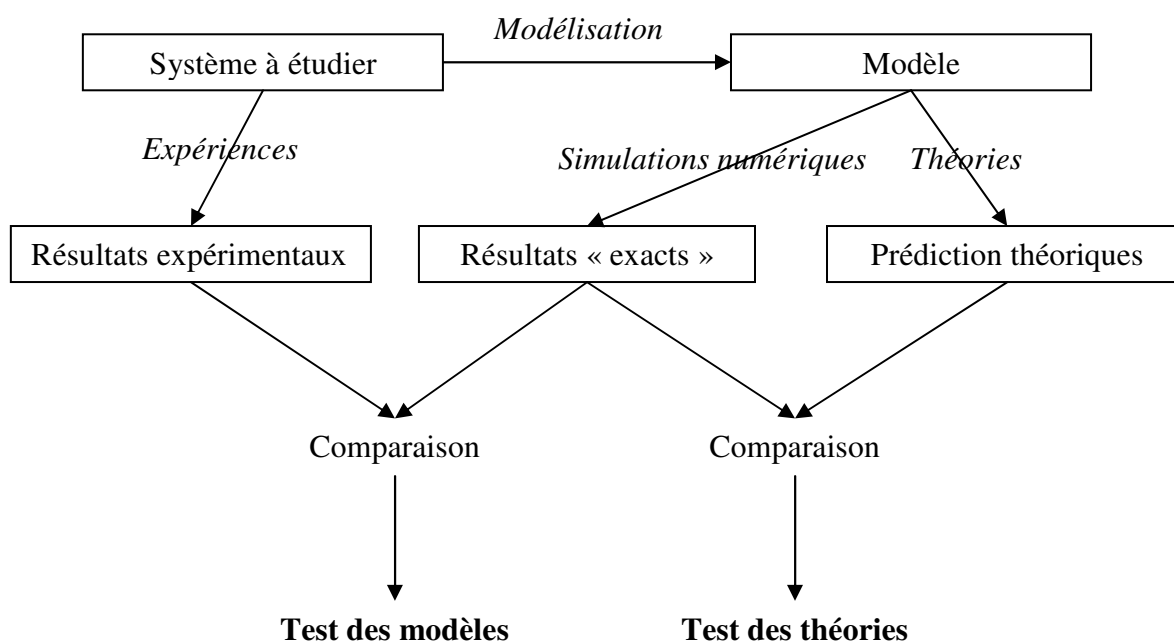


Figure (III.1): Schématisation des différentes utilisations possibles des simulations numériques à l'échelle moléculaire.

Contrairement aux approches de mécanique des milieux continus (Germain et Müller, 1994), ces approches discrètes ne nécessitent pas de connaître *a priori* le phénomène étudié, et dès lors d'introduire le terme mathématique afférent. Seule une formulation adéquate des potentiels d'interactions entre les différents atomes ou molécules est nécessaire. C'est dans cette modélisation de ces interactions que réside la difficulté, car de nombreuses formes existent et sont plus ou moins adaptées au phénomène que l'on cherche à étudier. Certains modèles peuvent même aboutir à des aberrations : par exemple, pour la forme dite de Maxwell du potentiel d'interaction (Boltzmann, 1995), la thermodiffusion disparaît (Chapman et Cowling, 1970) ! Ces expériences *in silico* complémentaires de la théorie et de

l'expérimentation, peuvent avoir deux fonctions bien distinctes décrites par l'organigramme de la figure (III.1). La notion de complémentarité entre les théories, les expérimentations et les simulations numériques apparaît clairement sur cette figure.

De manière générale, ces approches microscopiques discrètes, qui peuvent aider à la compréhension des mécanismes physico-chimiques régissant le comportement des fluides et des solides souffrent toutes d'une faiblesse : les énormes besoins en ressources de calcul. À part pour quelques cas particuliers, il ne semble pas être possible actuellement d'appliquer ces méthodes à des problèmes concrets exprimés par les industriels. Pourtant, il est probable qu'à terme, ces techniques de simulations numériques sortiront du domaine de la recherche académique et seront une alternative intéressante aux expérimentations *in vivo*. Pour l'instant, on cherchera plutôt à déduire des lois simples de comportements qui seront applicables à des besoins pratiques de la production en milieu industriel.

Historiquement, dans la grande famille des méthodes de simulations moléculaires, c'est la méthode de Monte-Carlo, qui apparut la première en 1953 avec les travaux de Metropolis et al. (1953). Cette méthode purement statistique est bien adaptée à l'étude des propriétés thermodynamiques (Binder et Heerman, 1998) comme par exemple les équilibres de phase d'un système (Allen et Tildesley, 1987). La méthode consiste à faire évoluer successivement les déplacements des molécules de manière aléatoire en suivant une probabilité conditionnée par l'état thermodynamique du système considéré. Cette approche, qui est le pendant physique des méthodes de gaz sur réseau (Frisch et al., 1986), (Hecht, 1998), est notamment utilisée pour développer et affiner les potentiels d'interaction intra et inter moléculaire (Ungerer et al., 2000).

La méthode de Monte-Carlo classique ne permettant pas d'étudier les aspects dynamiques des systèmes, Alder et Wainwright (1957) proposèrent une alternative : la simulation numérique de la dynamique moléculaire. Cette technique permet, en intégrant les équations du mouvement à un instant t , de faire évoluer au cours du temps un système de molécules définies par leurs positions, leurs vitesses et leurs accélérations. On obtient alors, à partir d'un système initial à l'instant t , la configuration complète à un instant $t+\delta t$ où δt est le pas temporel d'intégration. Cette méthode est déterministe car elle est théoriquement complètement réversible dans le temps. Mais outre les aspects de chaos déterministe liés à la très grande sensibilité aux conditions initiales (Ruelle, 1991) et (Lurçat, 1999), elle se révèle également irréversible du fait de l'imprécision numérique des ordinateurs et de la finitude du pas de temps.

Cette dynamique moléculaire est particulièrement adaptée à l'évaluation des propriétés de transport dans les fluides et les solides par le biais de mesures statistiques (Haile, 1992), (Rapaport, 1997) et (Ercolessi, 1997). Comme une grande partie du présent travail est justement consacrée à l'étude des coefficients de transport, et plus particulièrement à ceux correspondants à la thermodiffusion, un code de calcul adapté a été réalisé. Elle permet également l'obtention de la plupart des grandeurs thermodynamiques avec des algorithmes adaptés aux valeurs recherchées (Kioupis et Maginn, 2002), (Murad et Gupta, 2000), (Rapaport, 1997), mais avec des temps de calcul souvent supérieurs à ceux utilisant une approche Monte Carlo.

L'approche purement déterministe à l'échelle microscopique soulève néanmoins une question importante : comment peut-on utiliser les lois de la mécanique classique de Newton à cette échelle alors que tout le monde sait pertinemment qu'au niveau atomistique le système est régi par la mécanique quantique (Hladik, 2002) et que l'équation de Schrödinger doit être résolue (Cohen-Tanoudji, 1996) ? Afin de vérifier la validité de l'approche classique il suffit d'estimer la longueur d'onde thermique de de Broglie définie comme :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_bT}} \quad (\text{III.1})$$

où M est la masse atomique et T la température. Si Λ est très petite devant la distance interatomique moyenne, alors l'approximation classique est justifiée. Cette relation est pratiquement toujours valable dans les liquides à température ambiante et *a fortiori* encore plus dans des conditions supercritiques, qui sont celles pour lesquelles la majorité de nos simulations ont été réalisées. Il n'y aura pas de changement d'états électroniques pour les atomes et molécules étudiées.

Il est possible de montrer que les équations macroscopiques du type Navier-Stokes pour la quantité de mouvement ou l'équation de l'énergie pour le transport de la chaleur (Landau et Lifschitz, 1994) peuvent s'appliquer à ces échelles microscopiques (Jou et al., 2001) mais avec des coefficients de transport qui sont fonction des fréquences excitées (Hansen et McDonald, 1986). Ce nouveau formalisme s'appelle l'hydrodynamique généralisée et c'est dans son cadre qu'il est possible de montrer que les propriétés de transport déduites par dynamique moléculaire sont assimilables aux propriétés macroscopiques (à condition que la limite temporelle hydrodynamique soit atteinte et que l'ensemble des modes puisse être exprimé, c'est à dire que la limite thermodynamique soit atteinte).

Il existe d'autres méthodes, très souvent basées sur des algorithmes de dynamique moléculaire, qui permettent de simuler les échelles mésoscopiques de l'ordre des micromètres. Ces méthodologies, nommées *dissipative particle dynamics*, dynamique brownienne, etc., sont particulièrement adaptées à l'étude des polymères, des solutions colloïdales ou encore au transport granulaire (Espanol et Serrano, 1999), (Groot et Warren, 1997), (Rudisill et Cummings, 1992) et (Xiao et Heyes, 2002). Elles semblent relativement prometteuses, mais impliquent une difficulté pour la bonne appréhension des mécanismes d'interactions entre les particules et pour l'évolution entropique de tels systèmes. Une bonne synthèse des différents domaines d'applications de ces méthodes mésoscopiques peut être trouvée dans l'article de (Mareschal et al. 1996).

a) Hydrodynamique généralisée.

Il est possible de montrer que dans le cadre du formalisme de l'hydrodynamique généralisée (Boon et Yip, 1980) et (Hansen et McDonald, 1986), les équations de bilans macroscopiques peuvent s'appliquer à l'échelle microscopique (Jou et al., 2001), mais avec des coefficients de transport qui sont fonction de la fréquence et du vecteur d'onde. La simulation numérique de la dynamique moléculaire est devenue depuis une vingtaine d'années un complément indispensable pour vérifier le comportement hydrodynamique aux échelles moléculaires, ses déviations possibles induites par les conditions aux limites (Barrat et Bocquet, 1999) ou ses gradients trop forts (Cordero et Risso, 2001). Par ailleurs, ces effets de tailles finies inhérents aux simulations moléculaires engendrent un filtrage influencent le comportement structurel même du fluide (Ortiz de Zarate et al., 2001).

Ainsi, à cette échelle microscopique, en effectuant des simulations numériques au moyen de la dynamique moléculaire, différents auteurs ont montré qu'en faisant des moyennes statistiques un fluide représenté de manière discrète peut avoir un comportement similaire à celui décrit par les équations macroscopiques de la mécanique des milieux continus. De nombreux cas tests de la mécanique des fluides ont pu être réalisés par dynamique moléculaire avec un bon accord avec les modèles macroscopiques ou avec les données expérimentales (Bhattacharya et al., 1991). Ces validations très nombreuses ont porté sur la

convection de Rayleigh-Bénard (Mareschal et al., 1988), la propagation d'onde de choc (Holian et al., 1980), l'écoulement de Poiseuille et de Couette (Travis et Gubbins, 2000), l'écoulement de Stokes (Vergeles et al., 1996), l'écoulement autour d'un cylindre (Rapaport, 1987) l'instabilité de Couette-Taylor (Hirshfeld et Rapaport, 2000), l'instabilité de Rayleigh-Taylor (Alda et al., 1998), etc. Outre quelques déviations plus ou moins prévisibles par rapport au comportement hydrodynamique induites par les conditions aux limites, le domaine fréquentiel ou encore la nature du fluide, il est quand même intéressant de noter que de tels comportements collectifs soient si bien représentés par quelques milliers de particules. Les principales différences par rapport au comportement hydrodynamique sont introduites par une inadéquation de la formulation des conditions aux limites (Bocquet et Barrat, 1994), dont il est parfois possible de trouver une formulation plus adaptée qui permet de concilier simulation moléculaire confinée et hydrodynamique classique (Barrat et Bocquet, 1999). Ceci, en n'oubliant pas que la dynamique moléculaire n'introduit pas explicitement de termes correspondants à une variation de la masse volumique avec la température, à un changement de tension interfaciale avec la concentration, etc.

On comprend aisément que l'ensemble de ces grandeurs de transports que l'on cherche à évaluer par dynamique moléculaire puisse être affecté par les effets de taille finie. Ceci peut être facilement mis en évidence par les résultats fournis par les simulations qui montrent une forte corrélation entre taille du système et propriété de transport mesurée (Haile, 1992) (Galliéro et al., 2002c). Ce point important sera abordé par la suite afin de limiter ces effets qui restent relativement restreints classiquement en phase fluide, mais qui peuvent devenir prépondérants pour l'étude des solides (Volz et Chen, 2000), (Chantrenne et Raynaud, 2002). Enfin, quant aux aspects purement ondulatoires, sous la forme des spectres fréquentiels des substances étudiées, ils peuvent être également analysés par la dynamique moléculaire. Celle-ci permet l'obtention de ces aspects à partir du facteur de structure (Rapaport, 1997) qui est une transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la masse volumique.

b) Historique de la dynamique moléculaire.

Il est difficile de faire un historique exhaustif de la dynamique moléculaire. Avec l'augmentation de la puissance de l'informatique, les applications s'étendent à de nombreux domaines : chimie, physico-chimie, physique du solide, physique des interfaces, rhéologie, tribologie, thermodynamique, biochimie, etc.

Une réédition des principaux articles ayant contribué avant 1986 à l'essor de la dynamique moléculaire peut être trouvée dans la publication de (Ciccotti et al., 1987).

Le premier article décrivant des simulations par dynamique moléculaire a été écrit par Alder et Wainwright (1957). Il s'agissait d'une étude du diagramme de phase de sphères dures. Puis Gibson et al. (1960) ont été les premiers à effectuer des simulations avec des sphères interagissant au moyen d'un potentiel continu. Ces auteurs étudiaient les défauts induits par un champ radiatif. A. Rahman et al. (1964), furent parmi les pionniers pour étudier des propriétés physiques, en utilisant les corrélations des mouvements de chaque particule dans un algorithme de dynamique moléculaire appliqué à de l'argon liquide. Un peu plus tard, L. Verlet (1967) appliquait la notion de listes de voisins qui réduisait le nombre de calculs de forces (L. Verlet, 1968). Puis Hansen et Verlet (1969), ont réalisé la première étude de transition de phase par dynamique moléculaire. Au début des années 1970, les méthodes de dynamique moléculaire hors équilibre sont apparues pour étudier des propriétés de transport (Ashurst et Hoover, 1972). À titre indicatif, l'ordre de grandeur d'un pas de temps de simulation correspondait environ à une minute de temps de calcul, ce qui limitait fortement l'utilisation de ces algorithmes de calcul, alors qu'actuellement, il n'est pas rare d'effectuer

des simulations sur plusieurs millions de pas de temps en moins d'une journée. Depuis lors, la dynamique moléculaire s'applique à de nombreuses champs d'investigations : l'étude de molécules ayant des degrés internes de liberté réalistes (Ryckaert et Bellemans, 1975), les différentes méthodes hors équilibre (Ciccotti et Hoover, 1986), (Evans, et Morris, 1990), les approches *ab initio*, l'étude des potentiels longues distances tels ceux « électrostatiques », etc.

Ce n'est qu'au début des années 80 que la dynamique moléculaire hors équilibre directe est apparue dans les articles de Ciccotti et Tennebaum (1980) et de Tennebaum et al. (1982). L'étude par dynamique moléculaire de la thermodiffusion est apparue pour la première fois dans un article de MacGowan et Evans (1986).

c) Boîte de simulation.

Une des principales limitations introduite par les simulations de la dynamique moléculaire provient de l'aspect fini, de par la puissance des ordinateurs actuels, de la taille du système simulé. Actuellement il est possible d'envisager, pour le calcul de propriétés physiques, des simulations sur quelques millions de centre de forces, soit sur des dimensions de l'ordre du dixième de micromètre. Pour éviter une influence trop importante des effets de bords, il est très courant d'utiliser des conditions périodiques. Ainsi après avoir disposées les molécules à étudier dans une boîte de simulation de volume défini V , on peut simuler un système « infini » en répliquant virtuellement celui ci suivant toutes les directions de l'espace. Par ce moyen, on simule une boîte entière autour de chaque molécule (Allen et Tildesley, 1997), si son champ d'interaction a une portée inférieure à la moitié de la plus petite dimension de la boîte, c'est le critère dit d'image minimum (Rapaport, 1997). Mais il n'est pas toujours possible d'appliquer des contraintes aux limites de l'échantillon, c'est le cas des simulations d'agrégats.

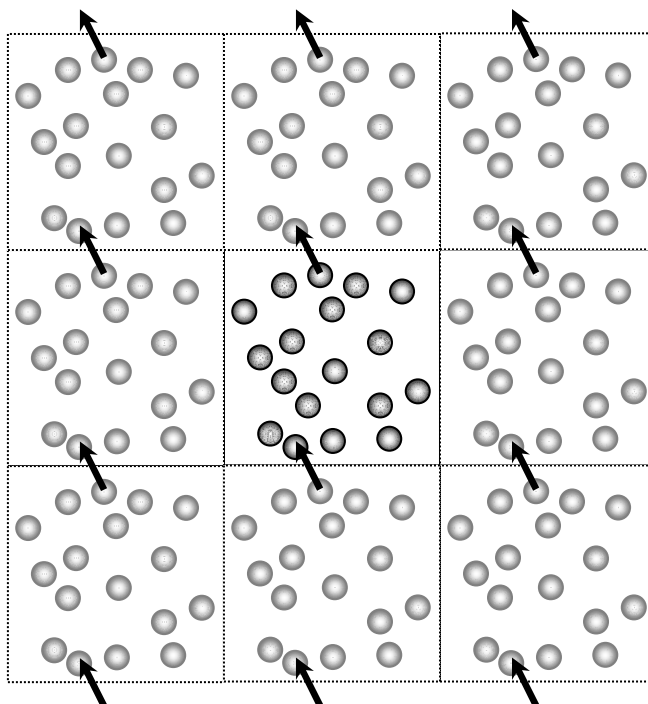


Figure (III.2): Conditions périodiques pour une boîte de simulation en 2 dimensions.

La figure (III.2) représente, pour une géométrie bidimensionnelle, une boîte de simulation de surface fixée ainsi que ses consœurs images engendrées par la périodicité. Comme il est précisé sur cette figure, il suffit pour éviter ces effets de surfaces, mais aussi pour conserver le nombre N de molécules constant, de remplacer immédiatement une particule qui sort de la

boîte de simulation par une particule image, de même propriétés physiques et dynamiques, qui entre par la face opposée. Ainsi, si le critère d'image minimum est respecté, cette nouvelle particule ne peut interagir avec elle-même, et cette technique permet de conserver, tout en préservant les conditions périodiques, l'énergie et la quantité de mouvement du système.

Même si cette approche numérique est *a priori* très séduisante, car elle permet de simuler un système infini à partir d'un nombre limité de particules, néanmoins certains modes de propagation ne peuvent exister du fait des dimensions finies du système de base simulé. Ainsi, si l'on exprime les propriétés de transport de la substance étudiée sous une forme ondulatoire, par exemple, les phonons pour le transport de chaleur dans les solides (Kittel, 1996), et même dans les fluides (Gaeta et al., 1994), il apparaît que les grandes longueurs d'ondes associées ne peuvent pas exister. Dès lors, les processus de transport sont forcément affectés par ce filtrage numérique indésirable, qui peut s'appréhender comme un filtre passe-haut occultant ainsi la partie basse fréquence du processus étudié.

2) Intégration des équations du mouvement.

L'intégration temporelle numérique en dynamique moléculaire du système d'équations du mouvement des particules décrit dans l'annexe D s'effectue de manière discrète.

Le problème est le suivant : connaissant les positions, vitesses et accélérations à un instant t , nous voulons obtenir ces mêmes grandeurs de manière de la façon la plus précise à au temps $t+h$, h étant le pas de calcul. Les trajectoires des particules du système étant obtenues par une intégration différentielle des équations d'Hamilton (D.8).

Plusieurs algorithmes existent pour résoudre cette évolution temporelle. Nous avons adoptée une des versions proposée par Verlet en 1967, celle appelée « saut de mouton » (*leapfrog*). Cet algorithme permet de connaître à chaque pas de calcul les positions et les accélérations, les vitesses utiles pour l'évaluation des propriétés du système étudié. Les vitesses sont déduites de vitesses intermédiaires, calculées à chaque demi pas, ce qui a donné l'autre nom pour cet algorithme, celui de « Verlet vitesses ». Cet algorithme est du second ordre et est basé sur un développement limité de Taylor des positions. À partir de la vitesse, de l'accélération et de la position au temps t , on obtient une expression de la position de la particule i au temps $t+h$:

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}h^2\mathbf{a}_i(t) \quad (\text{III.2})$$

où $\mathbf{v}_i(t)$ et $\mathbf{a}_i(t)$ sont respectivement la vitesse et l'accélération de la particule i au temps t . L'étape suivante consiste à évaluer la vitesse au demi pas de temps et à déduire du calcul des forces l'accélération au temps $t+h$:

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{h}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}h\mathbf{a}_i(t) \quad (\text{III.3})$$

$$\mathbf{a}_i(t+h) = -\frac{1}{m_i}\nabla_{\mathbf{r}_i(t+h)}U(t+h) \quad (\text{III.4})$$

Enfin on exprime la vitesse à l'instant $t+h$:

$$\mathbf{v}_i(t+h) = \mathbf{v}_i(t + \frac{h}{2}) + \frac{1}{2}h\mathbf{a}_i(t+h) \quad (\text{III.5})$$

Les trois vecteurs : position, vitesse et accélération sont alors complètement définis à l'instant $t+h$ et ainsi, avec des pas de temps successifs h , l'évolution spatio-temporelle du système calcule entièrement.

Cet algorithme implique une allocation de $9N$ cases mémoires pour sauvegarder les $3N$ positions, vitesses et accélérations. Par ailleurs, comme on peut le voir, l'erreur de troncature

est de l'ordre de h^2 . Néanmoins, en supposant que h tende vers zéro, ces équations doivent conserver l'énergie totale du système ainsi que la quantité de mouvement. Mais compte tenu de la dimension non nulle du pas de temps et de la limite numérique intrinsèque à l'architecture des ordinateurs, une dérive de l'énergie totale du système peut apparaître (Simon, 1997). Pour limiter cette dérive, il faut que h soit négligeable devant le temps moyen mis par une particule pour se déplacer de sa propre longueur, condition tout à fait analogue à celle dite de CFL (Courant-Friedrichs-Lewy) en mécanique des fluides. Classiquement, en dynamique moléculaire, le pas de temps h est de l'ordre de quelques femtosecondes (de 10^{-14} à 10^{-15} secondes). h dépend, outre des conditions PVT (Pression Volume Température), de la prise en compte ou non des degrés internes de liberté qui introduisent des modes de vibrations hautes fréquences (Morlaes et Morlaes, 1982). Par ailleurs, outre une possible dérive énergétique due au choix d'un pas de temps trop grand, le fait d'avoir un pas de temps non nul implique également l'élimination des phénomènes aux fréquences très élevées. Pour des particules n'ayant pas de degrés internes de liberté, un tel pas de temps semble suffisant pour appréhender la dynamique, par contre pour la description de l'élongation (*stretching*) entre deux atomes il est nécessaire de réduire le pas de temps d'un ordre de grandeur environ.

Par ailleurs, le filtrage passe-bas, inhérent aux simulations numériques de la dynamique moléculaire, peut avoir d'autres effets plus pernecieux qui sont liés au fait qu'à l'échelle microscopique les propriétés de transport à la limite hydrodynamique sont fonctions des longueurs d'ondes qui peuvent se propager (Evans et Morris, 1990) et (Jou et al, 2001). Or, choisir un pas de temps non nul revient à éliminer, où parfois seulement à mal échantillonner, les modes aux fréquences élevées. De même, quand une force extérieure est appliquée au système, elle l'est de manière discrète et favorisera l'excitation de certains modes aux détriments d'autres. Il est néanmoins probable que le pas de temps choisi, ainsi que les conditions dans lesquels ont été menées les simulations permettent de s'affranchir d'une grande part de ces difficultés.

a) Application aux molécules diatomiques.

Afin de pouvoir simuler des molécules diatomiques, pour étudier d'une part l'introduction d'un degré interne de liberté et d'autre part d'évaluer l'influence de la distribution de masse, il faut modifier l'algorithme décrit précédemment dans le cas d'une liaison contrainte à une valeur donnée. L'utilisation d'une méthode des contraintes, qui évite la prise en compte de l'élongation interatomique, peut nous permettre de conserver un pas de temps équivalent à celui utilisé pour les simulations sur les systèmes monoatomiques.

La méthodologie complète utilisée est décrite dans le livre de Rapaport (1997). Elle est décrite brièvement ci-après.

Conserver la distance entre deux atomes i et j implique une contrainte holonome indépendante du temps (Germain et Müller, 1994) de la forme :

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 = d_{ij}^2 \quad (\text{III.6})$$

où d_{ij} est la longueur de la liaison entre les deux atomes considérés. Il existe plusieurs méthodes pour résoudre ce problème, nous avons choisi celle dite de la relaxation. Par ailleurs, elle est dénommée méthode *shake*, et fut proposée par (Ryckaert et al., 1977). Cette méthode itérative introduit une modification sur les vecteurs positions non corrigés \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j qui après application de la contrainte deviennent \mathbf{r}'_i et \mathbf{r}'_j :

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \gamma \mathbf{r}_{ij}, \quad (\text{III.7})$$

$$\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j + \gamma \mathbf{r}_{ij} \quad (\text{III.8})$$

avec γ qui peut s'écrire dans le cas où les termes quadratiques sont négligés comme :

$$\gamma = \frac{\mathbf{r}_{ij}^2 - d_{ij}^2}{4d_{ij}^2} \quad (\text{III.9})$$

Ce processus est répété jusqu'à ce que soit vérifiée la relation :

$$|\mathbf{r}'_{ij} - d_{ij}^2| \leq \tau d_{ij}^2 \quad (\text{III.10})$$

où τ est la tolérance spécifiée. Dans nos simulations le seuil de tolérance que nous avons choisi est tel que les contraintes sont résolues à $5.10^{-5}\%$.

Une fois les contraintes sur les positions appliquées, il faut également modifier les champs de vitesse relative entre les atomes i et j afin que ces deux atomes ne tendent pas à se rapprocher l'une de l'autre. De même que pour les vecteurs positions, on déduit les vecteurs vitesses corrigés de :

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i - \varphi \mathbf{v}_{ij}, \quad (\text{III.11})$$

$$\mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j + \varphi \mathbf{v}_{ij} \quad (\text{III.12})$$

où φ est défini comme :

$$\varphi = \frac{\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{2d_{ij}^2} \quad (\text{III.13})$$

Comme pour les positions, le processus est itéré jusqu'à obtenir la tolérance désirée, qui est dans nos simulations la même que pour les vecteurs positions.

3) Potentiels intermoléculaires.

Comme nous l'avons énoncé précédemment les forces qui s'appliquent sur les particules et qui engendrent leurs mouvements dérivent de potentiels. On peut considérer que, outre les aspects purement numériques, c'est à ce niveau que se situe l'essentiel de la problématique de la dynamique moléculaire. En effet la modélisation des potentiels d'interactions inter et intra moléculaire n'est pas une chose aisée, en supposant qu'une formulation adaptée existe. Ces potentiels peuvent s'écrire comme une somme de plusieurs contributions qui correspondent aux interactions à deux, trois, ..., N corps (Ercolessi, 1997). Pour une particule i le potentiel d'interaction avec son environnement s'écrit alors comme :

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_{ijk}) + \dots \quad (\text{III.14})$$

où u_1 représente l'énergie potentielle due à un champ extérieur au système de particules, comme la gravité ou encore un mur poreux intégré, u_2 correspond aux interactions d'une paire de particules enfin u_3 représente les interactions d'un triplet de particules et ainsi de suite.

Pour éviter des calculs très coûteux, nous nous sommes placé dans l'approximation à deux corps qui implique de ne pas prendre en compte les u_n pour $n>2$. Cette simplification permet néanmoins de décrire remarquablement bien les propriétés d'un liquide moléculaire simple, chose qui n'est plus vrai pour ce qui concerne les métaux et les semi-conducteurs (Ercolessi, 1997). Dans cette approximation à deux corps, il existe une très grande variété de forme de potentiels intermoléculaires qui sont plus ou moins efficaces suivant la propriété étudiée.

Quant il s'agit d'étudier les alcanes, ce qui sera principalement le cas ici, il est possible de décrire ces molécules par des approches très diverses. Il y a deux grandes catégories, celles qui prennent en compte les degrés internes de liberté par le biais d'une description géométrique complexe et l'utilisation de potentiel d'interaction intramoléculaires, et celles basées sur une description géométrique simple, sphère, ellipse, qui occultent les degrés internes de liberté. Il apparaît clairement que si pour les petits alcanes la seconde approche paraît plausible, elle devient rapidement obsolète quand on traite des gros alcanes. Qui plus est, il est connu que, même pour des petites molécules, la prise en compte des degrés internes de liberté modifie fortement le transport de chaleur (Monchik et Mason, 1962).

En ce qui concerne la première catégorie, il existe les descriptions tout atome, qui intègrent explicitement tous les atomes et les potentiels associés aux liaisons, torsions et pliages. Ces approches, bien que très réalistes, nécessitent des pas de temps de calculs très courts et une puissance de calcul démentielle relativement aux gains obtenus sur les résultats dans certains cas (Tironi et al., 1996). Concernant les alcanes normaux, les approches qui semblent fournir le meilleur compromis entre temps de calcul et la pertinence des résultats, sont celles qui utilisent des liaisons rigides et qui ne prennent en compte qu'un seul centre de force associé à chaque groupement méthyle ou méthylène (Simon, 1997). Parmi ces méthodes, l'Anisotropic United Atom (AUA) semble être celle, qui par une simple astuce de translation du centre de masse associé au groupement carbone, permet de mieux reproduire les propriétés thermodynamiques (Ungerer et al., 2000). Néanmoins ces descriptions relativement complexes, qui donnent également des résultats probants sur la thermodiffusion (Simon, 1997), (Perronace, 2001), ne permettent pas pour l'instant une étude systématique de l'effet Soret du fait des temps de calcul assez prohibitifs.

C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le modèle dit de sphères de Lennard-Jones, qui en plus d'être relativement simple est bien connu et possède une littérature abondante. Ainsi nous avons considéré, comme le montre la figure (III.3), qu'il était possible de trouver une sphère de Lennard-Jones qui permet d'appréhender correctement une molécule plus complexe.

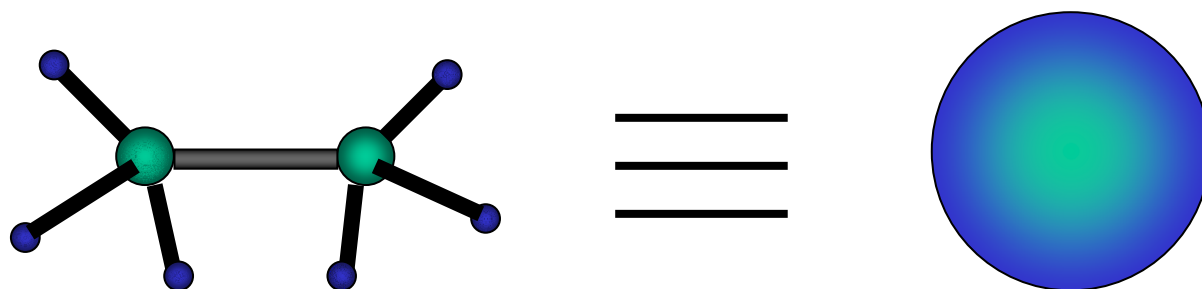


Figure (III.3) : Molécule d'éthane, à gauche, modélisée par une sphère de Lennard-Jones, à droite.

a) Potentiel de Lennard-Jones.

Les différences possibles entre les potentiels d'interaction modélisant les forces de van der Waals-London sont essentiellement basées sur la forme de la partie répulsive de ce dernier. En effet, il est possible de montrer théoriquement que la partie attractive est décrite par une relation en r^{-6} (Quéré, 1988), même si parfois un terme en r^{-8} est introduit (Müller-Plathe, 1997b). Or la forme du potentiel à utiliser est fondamentale, car comme nous l'avons énoncé précédemment la thermodiffusion est très sensible celle-ci. Ainsi de nombreux résultats montrent que le modèle de potentiel choisi, et les paramètres qui lui sont associés, induisent des différences notables sur l'évaluation de la thermodiffusion (Bordat et al., 2001), (Chapman et Cowling, 1970), (Singh et al., 1983), (Saxena et Mathur, 1965, 1966), qui sont plus importantes que pour les autres propriétés de transport (Gianturco et al., 1999). Afin de pouvoir comparer nos résultats par rapport à la littérature existante et par ce qu'il est simple à utiliser et peu coûteux en temps de calcul, nous avons opté pour le choix d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6 qui s'écrit pour une interaction entre la particule i et la particule j :

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{III.15})$$

où ε_{ij} est la profondeur du potentiel d'interaction et σ_{ij} le diamètre atomique. Ce potentiel, qui représente les forces de van der Waals, est donc composé d'un terme répulsif, en $1/r^{12}$, et d'un terme attractif en $1/r^6$. Ce potentiel décroît très vite et devient quasiment nul au delà de quelques diamètres atomiques, comme indiquée par la figure (III.4). De ce fait, afin de limiter les temps de calculs, classiquement on utilise un rayon de coupure, r_c défini comme :

$$r_c = C\sigma_{ij} \quad (\text{III.16})$$

où C est une constante très souvent comprise entre 2 et 5. Ce rayon de coupure correspond à la distance au delà de laquelle les interactions ne sont plus prises en compte. On suppose qu'au delà de cette distance l'influence des particules non incluses dans le calcul des forces, sur la propriété que l'on cherche à étudier, est négligeable. À titre d'exemple, lorsque $C=2.5$, l'erreur introduite dans le calcul du potentiel est égale à $0,016 \varepsilon_{ij}$ (Allen et Tildesley, 1987). Mais il est possible de montrer qu'un changement de rayon de coupure modifie la position dans l'espace thermodynamique du point critique de la substance étudiée (Shi et Johnson, 2001). Cela indique clairement qu'une attention toute particulière doit être portée à ce paramètre, nous reviendrons sur ce point par la suite.

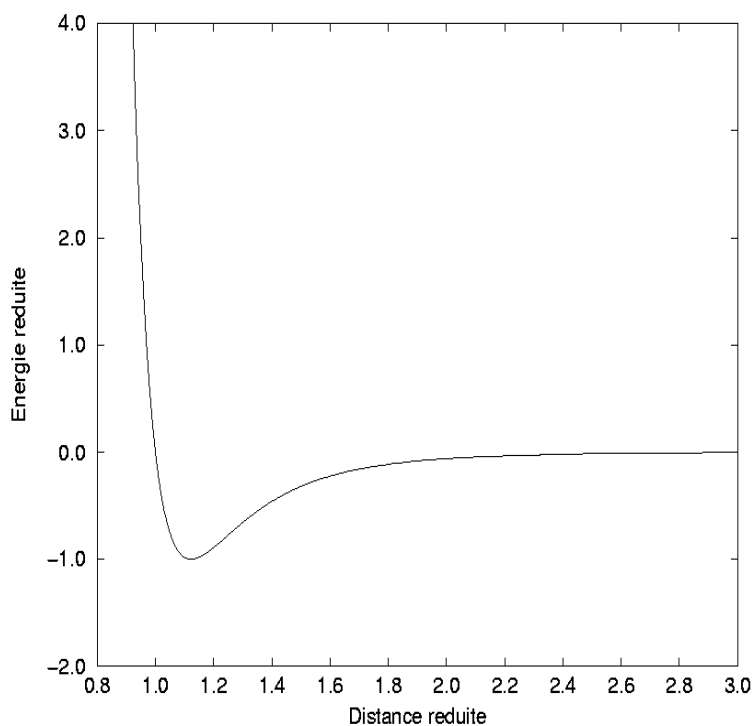


Figure (III.4) : Potentiel réduit (U_{LJ}^*) de Lennard-Jones en fonction de la distance réduite (r_{ij}^*).

En ce qui concerne les deux paramètres du potentiel de Lennard Jones, σ_{ij} et ε_{ij} , il est manifeste que ce sont eux sur lesquels va porter la difficulté de la modélisation. Ils sont, outre la masse, propres à chaque composé et sont censés pouvoir représenter correctement les propriétés de molécules sphériques où quasi sphériques. Il n'existe pas de consensus général quant aux valeurs que ces paramètres doivent prendre, même pour les gaz rares, qui, a priori, se prêtent bien à ce type de modélisation. Ceci provient du fait même de la description sous forme de potentiel de Lennard-Jones qui, par définition, n'est qu'un modèle et comporte donc ses faiblesses. En fait, les valeurs attribuées la majorité du temps à ces paramètres sont fonctions de l'état thermodynamique et de la propriété que l'on veut simuler. Le calage des valeurs choisies s'effectue de telle manière que les modèles théoriques ou les simulations

numériques basées sur ce modèle, concordent bien avec des données expérimentales : soit sur des équilibres de phase (Sun et Teja, 1998), soit sur des valeurs de coefficients de transport, diffusion de masse ou viscosité (Chapman et Cowling, 1970).

Dans l'annexe E est décrit différentes techniques qui permettent de déduire les valeurs des paramètres moléculaires du potentiel de Lennard-Jones.

b) Lois de mélange.

Dans le domaine de la simulation moléculaire, la difficulté est accrue lorsque l'on traite des mélanges qui impliquent des interactions croisées. Or la définition des paramètres d'interactions croisées, σ_{ij} et ϵ_{ij} , ou i et j caractérisent deux espèces différentes, n'est manifestement pas triviale. En fait ces difficultés sont similaires à celles qui se posent pour l'établissement des paramètres d'interaction croisée pour les équations d'état cubiques classiques. Ces données sont fondamentales pour modéliser correctement les équilibres de phase (Vidal, 1997). De plus, certains résultats montrent une influence de ces derniers sur la thermodiffusion (Castillo et Orozco, 1997), (Vogelsang et Hoheisel, 1988). Ceci peut être expliqué par le fait que ce processus croisé est fondamentalement guidé par l'anisotropie introduite par la forme des interactions entre les particules d'espèces différentes.

C'est pourquoi, pour étudier l'influence du potentiel d'interaction croisée entre deux composés i et j , nous avons utilisé les lois de mélanges classiques de Lorentz-Berthelot modulées par des paramètres de manière similaire à ce qui est fait pour les équations d'état cubique :

$$\sigma_{ij} = (1 - l_{ij}) \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \quad (\text{III.17})$$

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (\text{III.18})$$

où l_{ij} et k_{ij} sont les paramètres d'interaction croisée. Lorsque ces deux paramètres sont nuls, on retrouve les lois de mélange classiques dites de Lorentz-Berthelot. Ces paramètres seront d'autant plus différents de zéro que les deux composés différeront dans leurs aspects stériques ou énergétiques. À titre indicatif, il est possible dans un mélange très dissimilaire d'avoir un k_{ij} de l'ordre de 0,4 et un l_{ij} de l'ordre de -0,15 (Sun et Teja, 1998). On voit dès lors l'importance non négligeable au niveau énergétique que ces paramètres pourront avoir dans certains cas.

Ces deux grandeurs croisées peuvent être déduites de comparaisons entre données d'équilibre de phases obtenues par une équation d'état dite de Lennard-Jones et données expérimentales (Sun et Teja, 1998). Il est également possible d'envisager l'utilisation de simulations moléculaires pour obtenir celles-ci par comparaison avec des données expérimentales (Simon et al., 1999). Par ailleurs, ces deux grandeurs affectent de manière assez prononcée les grandeurs thermodynamiques d'excès. Aussi, certains auteurs ont essayé d'utiliser la comparaison entre résultats de simulations moléculaires et données expérimentales sur ces grandeurs pour remonter aux k_{ij} et l_{ij} (Moller et al., 1992). Enfin, une autre voie peut être envisagée qui serait basée non plus sur des données statiques mais sur des données dynamiques. Ainsi, comme il est possible de relier le facteur thermodynamique, qui caractérise la déviation à l'idéalité pour la diffusion de masse, aux fonctions de distributions radiales croisées (Kataoka, 1998, 2001), il serait envisageable d'estimer ces coefficients croisés par une méthode inverse. Enfin, de la même manière, en utilisant une méthode inverse en partant de données expérimentales sur la thermodiffusion, on pourrait envisager de remonter à ces coefficients croisés par le biais de simulations de dynamique moléculaire. On se servirait alors de la thermodiffusion comme une sonde de potentiel. Une technique

similaire a déjà été mise en œuvre en phase gazeuse par le biais de comparaison résultats expérimentaux/solutions de Chapman-Enskog de l'équation de Boltzmann (Youssef et Youssef, 1989). Pour les mélanges binaires étudiés les valeurs des paramètres moléculaires croisés sont indépendantes de la composition et sont en très bon accord avec la littérature (Youssef et al., 1982).

c) *Potentiel intramoléculaire.*

Dans l'optique de simuler au mieux un fluide, il est important d'avoir une bonne description des fluides étudiés. Dès lors, cela signifie l'introduction de degrés internes de liberté pour pouvoir appréhender correctement le comportement des fluides moléculaires. Il semble qu'il soit possible actuellement, au prix de simulations relativement coûteuses, d'obtenir des résultats sur des composés non polaires simples en très bon accord avec l'expérience tant sur les propriétés thermodynamiques (Ungerer et al.2000), que sur les coefficients de transport (Dysthe et al., 1999a, 1999b). Néanmoins, l'étude systématique de la thermodiffusion par dynamique moléculaire, du fait de temps caractéristiques assez longs, ne peut se faire pour l'instant sur de tels modèles en un temps raisonnable. Il n'en reste pas moins que l'étude de l'influence des degrés internes de liberté sur les propriétés de transport est au moins aussi importante que celle purement liée aux aspects paramètres du potentiel de Lennard-Jones. Ces degrés internes de liberté sont essentiels quant il s'agit d'évaluer la conductivité thermique (Monchick et Mason, 1962), (Simon et al., 1999), mais leurs contributions relatives ne sont pas ou mal connues. Aussi, depuis quelques années quelques auteurs s'attellent à évaluer l'influence et les couplages possibles entre interactions intra et intermoléculaires sur les propriétés de transport par dynamique moléculaire. Cette démarche n'est pas aisée, car les propriétés de transport calculées, en prenant en compte différents potentiels intramoléculaires, sont difficilement comparables entre elles, car la modification (ou l'introduction) de degrés internes de liberté implique des états thermodynamiques qui ne sont plus correspondants.

La première des contributions possibles est celle qui est liée à l'élongation (*stretching*) entre les différents atomes. Cette contribution haute fréquence, qui dès lors nécessite de très petit pas de temps d'intégration en dynamique moléculaire, ne semble pas influencer de manière importante la diffusion de masse dans les alcanes (Toxvaerd, 1989). Tironi et al. (1996) montrent même que, concernant l'eau liquide, l'introduction d'un modèle flexible n'améliore pas sensiblement les résultats sur les propriétés de transport et les grandeurs thermodynamiques, tout en augmentant considérablement les temps de calculs et les difficultés numériques.

Il existe également des évaluations par dynamique moléculaire de l'influence du potentiel associé à la torsion. D'une manière assez générale les résultats montrent que l'influence de ce potentiel intramoléculaire est plus faible que celle de celui associé aux interactions intermoléculaires (Travis et al., 1992), (Lahtela et al., 1997), mais que cela dépend très fortement de l'état thermodynamique (Toxvaerd, 1997). L'influence du potentiel d'interaction associé à la torsion croît avec la longueur des chaînes étudiées et la masse volumique (Dysthe et al., 2000).

Comme il n'existe qu'extrêmement peu d'évaluation de l'effet Soret sur des molécules articulées par dynamique moléculaire, il est très difficile de savoir quelle peut être l'influence des interactions intramoléculaires. D'après (Simon et al., 1999), une différence existe entre sphères de Lennard-Jones et molécules flexibles sur des mélanges méthane/*n*-décane, mais les tendances avec l'état thermodynamique sont similaires. Par contre il n'existe pas, à notre connaissance, d'évaluation de l'influence du stretching sur la thermodiffusion. Ceci est

d'autant plus intéressant à analyser, qu'en cas de négative, cela permettrait de gagner un ordre de grandeur au niveau des temps de simulations nécessaires.

Aussi, pour analyser cette possible influence, nous avons étudié des mélanges de molécules diatomiques possédant des potentiels d'interaction liés à l'élongation différents. Nous avons pour cela implémenté un simple potentiel harmonique de la forme :

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \kappa (d_i - d_0)^2 \quad (\text{III.19})$$

où κ est la constante de raideur de la liaison, d_0 la longueur de la liaison et d_i la distance interatomique. Nous avons choisi une gamme de valeurs pour κ cohérente par rapport à la fréquence à laquelle elle correspond (Morlaes et Morales, 1982). Pour une molécule diatomique cette fréquence de vibration associée à la constante κ est :

$$f_{\text{int}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (\text{III.20})$$

où μ est la masse réduite de la molécule étudiée.

Une fois cette fréquence de vibration évaluée, il est possible d'adapter le pas de temps d'intégration afin d'échantillonner correctement le système en question.

4) Loi des états correspondants.

Le choix d'utiliser le potentiel de Lennard-Jones suivant la loi (III.13) implique que nous avons admis que :

- chacun des potentiels liés aux différents degrés de liberté des molécules, translation, rotation et vibration, peut être exprimé séparément ;
- l'énergie de cohésion d'un système est représentée par l'approximation à deux corps, soit par une simple sommation des interactions binaires entre les centres de forces ;
- ces interactions ne comprennent que les forces de dispersion et l'expression (III.13) ne dépend que de deux paramètres caractéristiques de la substance.

Dans ce cas il est possible de démontrer, ce que l'on appelle la loi des états correspondants, que les effets macroscopiques des interactions moléculaires s'expriment uniquement en fonction des deux paramètres moléculaires σ et ε , de la masse molaire M , et de deux variables d'état définissant l'état thermodynamique, température et masse volumique par exemple (Vidal, 1997), auxquels s'ajouterait la longueur d'onde de de Broglie dans le cas où les effets quantiques ne serait pas négligeables (Boon et Yip, 1991). Cette loi, utilisée sans excès, c'est à dire appliquée à des petites molécules non polaires, permet d'étendre à tous les composés qui la suivent, les résultats obtenus sur une espèce pour un état thermodynamique donné. Un bon exemple de l'application de cette loi sur les propriétés de transport des gaz rares peut être trouvée dans (van Loef et Cohen, 1989).

a) Variables thermodynamiques réduites.

Il est souvent utile de diviser les variables thermodynamiques par leurs valeurs en un point connu du diagramme de phase, par exemple celles au point critique. C'est ainsi que sont définies les variables thermodynamiques réduites. Lorsque l'on travaille avec des fluides de Lennard-Jones on définit ces variables réduites comme :

$$T^* = \frac{k_b T}{\varepsilon_x}, \quad (\text{III.21})$$

$$\rho^* = \frac{N \sigma_x^3}{V} \text{ et} \quad (\text{III.22})$$

$$P^* = \frac{P\sigma_x^3}{\varepsilon_x} \quad (\text{III.23})$$

où σ_x et ε_x sont les paramètres de Lennard-Jones caractéristiques du fluide étudié, N le nombre de particules et V le volume occupé.

L'avantage de l'utilisation des relations (III.21), (III.22) et (III.23) est que les composés qui suivent la loi des états correspondants ont des diagrammes de phase, en fonction de ces variables réduites, qui se superposent les uns aux autres. Dans nos simulations, la vérification de la validité de l'application de la loi des états correspondants, d'un point de vue thermodynamique, se fait au niveau de la valeur de la pression réduite calculée. En effet, dans nos simulations, la température et la masse volumique sont imposées et la pression est calculée, donc si P^* reste constant, à T^* et ρ^* donnés constants, et ceci quel que soit le mélange, cela signifie que la loi des états correspondants est respectée.

b) Loi des états correspondants appliquée aux propriétés de transport

Lorsque la loi des états correspondants est valide, on peut découpler, lors de l'étude des propriétés de transport dans les mélanges, la contribution purement thermodynamique, uniquement fonction de la position dans le diagramme de phase en variable réduites, de la contribution moléculaire, fonction des paramètres de description des molécules. Une propriété de transport s'écrit alors comme le produit d'une fonction des conditions thermodynamiques réduites et d'une fonction des paramètres moléculaires. Ainsi, pour une propriété de transport quelconque τ , à laquelle est associée sa grandeur réduite τ^* , qui ne dépend que des grandeurs thermodynamiques réduites, on peut écrire que :

$$\tau^*(T^*, \rho^*) = \frac{\tau}{z(\sigma_x, \varepsilon_x, m_x)} \quad (\text{III.24})$$

où la fonction z est une fonction universelle caractéristique de la propriété de transport, uniquement dépendante des paramètres moléculaires caractéristiques de la substance étudiée (Boon et Yip, 1991), nous y reviendrons par la suite. Malheureusement, les déviations par rapport à cette loi des états correspondants sont plus prononcées pour les propriétés de transport que pour les propriétés thermostatiques, ce qui montre, une fois de plus, une sensibilité accrue des propriétés dynamiques au potentiel d'interaction et à la structure moléculaire.

Par ailleurs, comme la propriété de transport peut être exprimée en terme d'intégrale d'une fonction de corrélation, il est parfois possible en adimensionnant cette fonction, d'obtenir la fonction z explicitement. Ainsi pour la diffusion de masse cela donne :

$$z_D(\sigma_x, \varepsilon_x, m_x) = \sigma_x \varepsilon_x^{1/2} m_x^{-1/2} \quad (\text{III.25})$$

et pour la conductivité thermique la relation est :

$$z_\lambda(\sigma_x, \varepsilon_x, m_x) = k_b \sigma_x^{-2} \varepsilon_x^{1/2} m_x^{-1/2} \quad (\text{III.26})$$

Il n'existe, malheureusement pas, à notre connaissance d'expression équivalente pour le coefficient associé à la thermodiffusion. Mais cette tâche n'est pas aisée, car comme l'effet Soret est directement lié à la différence entre les paramètres moléculaires des espèces, une formulation du type (III.22) ne peut fonctionner. On peut espérer, par contre, qu'il soit possible en mélange binaire d'obtenir pour le facteur de thermodiffusion une relation du type :

$$\alpha_T^* = \frac{\alpha_T}{z(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, m_1, m_2)} \quad (\text{III.27})$$

Il existe une tentative d'obtenir une telle formulation concernant l'influence des paramètres d'interactions d'un mélange binaire, σ_{11} , σ_{22} , ϵ_{11} , ϵ_{22} , m_1 et m_2 à partir de résultats de dynamique moléculaire (Reith et Müller-Plathe, 2000). Ces auteurs obtiennent que le coefficient de Soret peut s'écrire comme la somme d'une contribution proportionnelle au rapport des ϵ/σ^3 des deux composés et d'une autre liée linéairement au rapport des masses molaires. D'une certaine manière, une grande partie de ce travail est d'essayer de trouver une formulation du type (III.27) pour la thermodiffusion.

L'ensemble des grandeurs adimensionnées pour un fluide de Lennard-Jones utilisées dans ce document ont été consignées dans l'annexe F.

5) Approche à un fluide.

a) Cas classique.

Lorsque l'on travaille sur des corps purs, les relations (III.21), (III.22) et (III.23) sont simples à évaluer, mais quand on s'attache à traiter des mélanges, alors il faut définir σ_x et ϵ_x . Ces grandeurs caractéristiques d'un mélange ne sont pas toujours facile à évaluer, particulièrement lorsque l'on s'attaque au cas des molécules polyatomiques (von Solms et al., 2001). Une fois ces deux paramètres définis, les méthodes de simulation moléculaire sont particulièrement adaptées à l'étude de l'applicabilité de la loi des états correspondants pour la règle de mélange choisie. De nombreux tests existent déjà essentiellement basés sur des simulations par la méthode de Monte-Carlo. Les résultats montrent un bon accord entre simulations et théories, pour une règle de mélange adéquat, dans le cas de l'évaluation de grandeurs d'excès (Fotouh et Shukla, 1997), (Blas et Fujihara, 2002).

En ce qui concerne la masse molaire utilisée dans la relation (III.24), elle se déduit simplement des masses molaires de chacun des composés multipliées par les fractions molaires respectives soit :

$$m_x = \sum_i x_i m_i \quad (\text{III.28})$$

Il existe plusieurs approches possibles pour définir σ_x et ϵ_x qui sont plus ou moins efficaces suivant la gamme de mélanges sur lesquelles elles sont utilisées. Nous en avons sélectionnées trois afin de tester leur applicabilité aux problèmes qui nous intéressent. En premier lieu nous allons nous restreindre au cas de molécules modélisées par une sphère de Lennard-Jones.

Dans ces conditions la première possibilité pour définir σ_x et ϵ_x est de les prendre égaux aux paramètres croisés définis par (III.17) et (III.18) soit :

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \epsilon_{12} \\ \sigma_x &= \sigma_{12} \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Cette méthode simpliste que nous avons dénommée CP, pour *Cross Parameters*, utilisée par (Reith et Müller-Plathe, 2000) n'est utilisable, de par son expression, que pour des mélanges binaires. De plus, elle montre explicitement ses limites, car elle ne fait pas apparaître les fractions molaires, faiblesse que nous confirmerons dans la partie résultats.

Une autre approche possible, qui est la plus utilisée, est celle dite de l'approximation à un fluide de van der Waals, que nous noterons vdW1. Cette approche trouve une justification théorique dans l'étude des mélanges de sphères dures aux faibles densités (Jonah, 1992). Dans ce cadre il est possible de définir formellement σ_x et ϵ_x à partir des valeurs des composés purs et des fractions molaires. L'extension de cette approche à des sphères molles, bien que non justifiée théoriquement, permet d'obtenir des résultats très satisfaisants pour les propriétés thermostatiques notamment (Hansen et McDonald, 1986). Il est intéressant de noter que cette

approximation est également utilisée, avec succès, sur les deux paramètres d'interaction et de covolume utilisés dans les équations d'état cubique (Vidal, 1997).

Pour les sphères de Lennard-Jones, les deux paramètres σ_x et ε_x s'écrivent dans l'approximation de van der Waals à un fluide comme (Jonah, 1992) :

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.30})$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.31})$$

Par ailleurs, la recherche concernant les lois de mélanges étant un domaine relativement actif, de nombreuses lois, souvent dérivées de l'approche vdW1, apparaissent régulièrement (Chen et al., 1997a), (Dahmani, Wichterle, 1999), (Jonah, 1992). Le problème est que, très souvent, elles deviennent extrêmement complexes et spécialisées, ce qui limite leur application et leur utilisation. Nous avons choisi néanmoins d'en tester une qui semble donner de bons résultats sur des grandeurs thermodynamiques pour une large gamme de densité et de mélanges (Chen et al., 1997a, 2000). Cette approche qui est très similaire à vdW1, est fonction de la densité moléculaire de la substance étudiée, nous la noterons vdW1(3n). La relation (III.31) reste la même, par contre la relation (III.30) devient :

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{\sigma_i^{3n} + \sigma_j^{3n}}{2} \right)^{1/n} \quad (\text{III.32})$$

où

$$n = \frac{1}{3}(1 + 2\xi) \quad (\text{III.33})$$

$$\xi = \frac{\pi \rho_m}{6} \sum_i x_i \sigma_i \quad (\text{III.34})$$

ξ est le *packing factor* et ρ_m est la densité moléculaire du mélange. Cette loi tend vers la relation (III.30) lorsque la densité devient relativement faible, puisque ξ tend vers zéro. Il est important de noter que l'utilisation de cette approche n'est pas aisée quand on cherche à imposer une densité réduite à un mélange donné pour en déduire le volume. En effet, la relation (III.34) nécessite de connaître le volume, ce qui engendre le fait que (III.22) et (III.30) sont couplées. Pour résoudre cette difficulté, nous avons utilisé une méthode itérative qui, en fixant la valeur de ξ dans (III.32) pour en déduire V à partir de (III.22), permet de calculer (III.34) et dès lors d'évaluer la différence entre la valeur imposée et calculée de ξ pour ainsi les faire converger de proche en proche.

b) Cas diatomique.

Comme nous avons voulu nous intéresser à l'influence de la distribution de masse sur la thermodiffusion, nous avons été amené à simuler des molécules diatomiques explicitement représentées. Or, la recherche concernant le formalisme permettant d'étendre la loi des états correspondants aux molécules polyatomiques n'en est qu'au stade embryonnaire. Certains auteurs ont néanmoins proposé des formulations pour les chaînes de sphères dures (Chen et al., 1997) et de sphères de Lennard-Jones (Banaszak et al., 1995), (von Solms et al., 2001). Mais ces travaux ne concernent que des chaînes rigides de sphères moyennes les unes des autres, pour lesquelles la loi des états correspondants à été testée par le biais de simulations de Monte Carlo.

En ce qui nous concerne, nous avons travaillé uniquement sur des molécules diatomiques, composée de deux atomes similaires, dont la longueur de la liaison pouvait varier.

Dans notre approche, pour définir des paramètres équivalents dans un tel système, nous avons d'abord porté notre réflexion sur le cas d'un composé pur. Pour définir les paramètres moléculaires équivalents, nous sommes partis de considérations sur un cas limite, celui où la particule fluide est représentée par une superposition de deux sphères de Lennard-Jones, soit une molécule diatomique avec une longueur de liaison nulle.

Soit m_m , σ_m et ε_m les paramètres du fluide monoatomique dont on cherche l'équivalent en diatomique. Le fluide diatomique, afin de pouvoir déduire des paramètres équivalents, doit pouvoir donner des résultats équivalents à un fluide composé de molécules monoatomiques à la limite d'une liaison de longueur nulle. Les paramètres moléculaires du fluide diatomique seront notés, m_d , σ_d et ε_d . Pour que la dynamique de ces deux fluides soit la même, il faut d'abord conserver le même rapport entre volume libre et volume occupé. C'est-à-dire que les sigma soient les mêmes dans les deux fluides. En ce qui concerne l'aspect potentiels intermoléculaires, comme ils sont additifs, une molécule du fluide composé de molécules diatomiques de longueur de liaison nulle va subir une force double de celle appliquée à une particule du fluide composé de sphères de Lennard-Jones. Ainsi pour que l'énergie totale des deux fluides soit la même, il faut que le epsilon de chacun des atomes des molécules diatomiques soit la moitié de celui des molécules monoatomiques. Enfin, pour que la résolution des équations de la mécanique classique donne les mêmes résultats en terme d'accélération, il faut que la masse de chacun des atomes des molécules diatomiques soit égale à celle d'une sphère du fluide monoatomique. On obtient donc les relations :

$$m_m = m_d; \sigma_m = \sigma_d; \varepsilon_m = 2\varepsilon_d \quad (\text{III.35})$$

Cela signifie que le système diatomique correspondant possède une masse volumique double de celui composé de molécules monoatomiques pour avoir un comportement équivalent. En utilisant ces relations, le comportement dynamique et thermodynamique d'un fluide diatomique de distance intermoléculaire nulle suit parfaitement celui d'un fluide monoatomique.

Nous avons étendu ces relations au cas où la distance interatomique est différente de zéro. Pour ce faire nous avons conservé l'idée d'un rapport volume occupé sur volume total constant. Par ailleurs, nous avons approximé le volume occupé d'une molécule diatomique par une relation linéaire fonction de la distance interatomique d . Cette approximation, bien que très simpliste, permet néanmoins d'obtenir dans certains cas des résultats satisfaisants. Ainsi on écrit pour un fluide pur diatomique que :

$$\sigma_x^3 = \left(1 + \frac{d}{\sigma_d}\right) \sigma_d^3 \quad (\text{III.36})$$

Cette relation implique que lorsque la distance interatomique est égale à σ_d , ce qui correspond à deux atomes mitoyens, alors le volume estimé d'une molécule est le double de celui occupé par chacun de ses atomes. Si l'on cherche à généraliser ces expressions pour des mélanges composés de molécules dont le nombre d'atomes S_i , peut être différent de 1, on obtient, en s'inspirant des travaux de (Chen et al., 1997), les relations suivantes:

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j \left(1 + (S_{ij} - 1) \frac{d_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.37})$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j S_{ij} \left(1 + (S_{ij} - 1) \frac{d_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.38})$$

où

$$d_{ij} = \frac{d_{ii} + d_{jj}}{2} \quad (\text{III.39})$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_{ii}S_{jj}} \quad (\text{III.40})$$

Les relations précédentes se réduisent bien aux relations classiques de vdW1 lorsque les S_i sont égaux à 1, ou alors quand les d_{ij} sont nuls.

Nous avons testé les relations précédentes uniquement sur des corps purs et des mélanges binaires de particules diatomiques, où les m , σ et ε des différents composés sont égaux entre eux et où les tous les d sont semblables et égaux à σ où $\sigma/2$. Il est probable que les bons résultats que nous avons obtenus proviennent essentiellement de la simplicité des cas étudiés. Néanmoins il pourrait être intéressant d'évaluer les limites de la validité des relations (III.37) et (III.38) sur les propriétés statiques et dynamiques.

6) Potentiels d'interaction avec le milieu poreux.

De la même manière que la nature et la forme des interactions entre les particules fluides influencent les processus diffusifs, il est probable que l'introduction d'un milieu poreux, omniprésent dans les puits de pétroles, ne soit pas négligeable. Pour des raisons de symétrie et de dimension de la boîte de simulation, les milieux poreux que nous avons étudiés par dynamique moléculaire sont à géométrie relativement simple et de dimensions nanométriques, classés dans la catégorie micropores. On peut légitimement se questionner sur la représentativité de tels pores qui, outre leurs dimensions propres, n'intègrent pas les problèmes liés aux changements d'échelle et ne peuvent appréhender les interfaces fluides libre/entrée dans le milieu poreux qui semblent modifier fortement les propriétés diffusives (Dong et Luo, 1995). Néanmoins certaines argiles, classiquement présentes dans les puits, peuvent avoir des tailles de l'ordre de grandeur simulé.

De par ces limitations nous avons focalisé nos travaux sur l'analyse de l'influence de l'adsorption, plus précisément de la physisorption, et du confinement géométrique pour lesquels les simulations menées sont parfaitement adéquates (Cracknell et al., 1993). Un bon historique de l'étude de l'adsorption par simulation moléculaire peut être trouvé dans (Steele, 2002).

a) Modélisation des interactions.

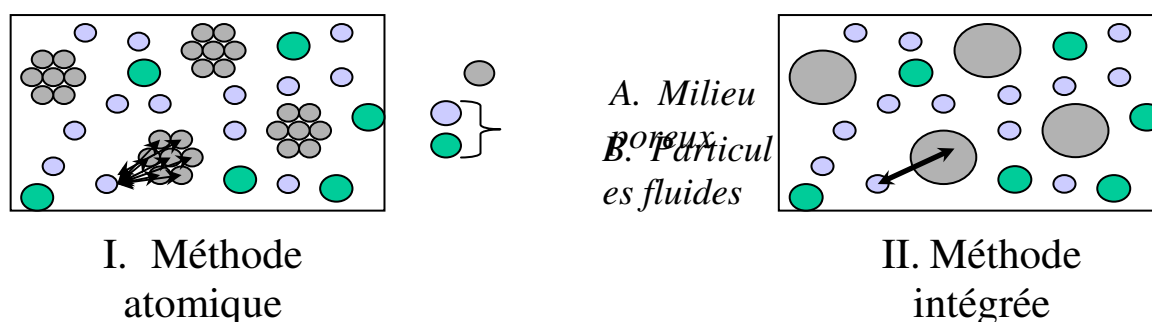


Figure (III.5) : Différentes approches pour modéliser les interactions fluide-solide

De la même manière que pour la description fluide, il est possible de décrire explicitement les atomes du milieu poreux ou bien de considérer le milieu poreux comme un milieu continu. Le modèle que nous avons choisi pour cette étude, appelé modèle intégré, implique qu'une particule fluide n'interagit avec le milieu poreux qu'au travers d'un seul potentiel d'interaction moyen qui « intègre » l'influence de tous les atomes le composant, comme indiqué sur la figure (III.5) (Steele, 1974). Un tel potentiel ne dépend que de la distance

particules fluides-structure solide, et donc n'affecte pas la vitesse des molécules fluides parallèle au solide.

Cette approche permet de ne pas augmenter de manière trop significative les temps de calcul par rapport à des simulations en fluide libre. Par contre ce modèle intégré n'alloue pas la possibilité de prendre en compte les transferts thermiques à l'intérieur du solide, ainsi que les aspects « rugosité » propre à une description moléculaire. De plus, la conservation de la vitesse des particules fluides parallèle au mur poreux, appelé réflexion spéculaire, due au mur parfaitement lisse correspond à un glissement fluide (*slip*) parfait qui n'est pas commun à la plupart des fluides, nous reviendrons sur ce point par la suite.

Aussi, parallèlement à cette thèse, une étude utilisant une description atomique du milieu poreux a été et continue d'être menée par Colombani et al. (2002, 2003). Nous présenterons brièvement la méthodologie, ainsi que quelques résultats afin de les comparer avec ceux obtenus par un modèle intégré. Enfin même si certains auteurs ont pu montrer que des différences non négligeables au niveau de la diffusion de masse pouvait apparaître quand l'un ou l'autre des modèles étaient utilisés (MacElroy et Raghavan, 1990), (Schoen, 1993), (Somers et Davis, 1991), il n'existe pour l'instant aucune étude similaire concernant la thermodiffusion.

b) Géométries simulées.

L'utilisation de potentiel intégré, ainsi que la nécessité de conserver des conditions de périodicité, impliquent l'utilisation de géométries poreuses simples. La simulation de géométries plus proches de milieux réels (Pasquier, 1995) ne permettrait pas une étude aisée, locale, de l'influence et des effets d'une telle structure poreuse (Lee, 1998). Nous avons choisi de simuler deux géométries différentes le pore lamellaire (*slit pore*) (Nicholson et al., 1995) et les sphères composites (Kaminsky et Monson, 1991) dont une représentation est donnée sur la figure (III.6). Dans ces deux géométries, les parties poreuses sont immobiles en étant fixées au référentiel associé à la boîte de simulation.

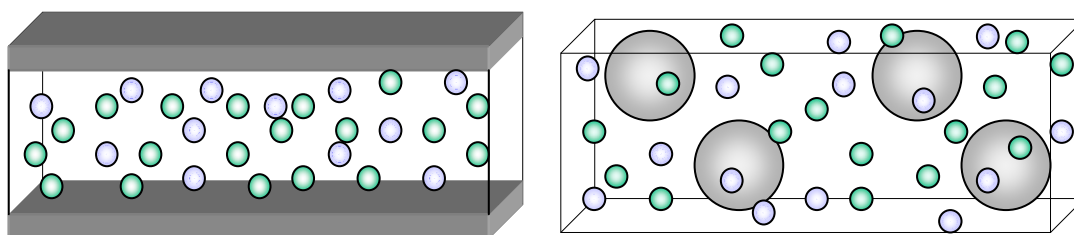


Figure (III.6) : Différentes géométries utilisées pour simuler un milieu poreux nanométrique, pore lamellaire à gauche et sphères composites à droite.

Ces deux géométries représentent assez bien certains effets d'un milieu poreux sur un fluide. Le pore lamellaire introduit, outre un confinement géométrique, une très forte anisotropie des propriétés (Murad et al., 1993). Le modèle des sphères composites plus réaliste, qui se rapproche d'un lit fluidisé et du *dusty gas*, introduit une entrave au déplacement du fluide.

L'utilisation de ces modèles va nous permettre d'étudier directement l'influence de l'adsorption et du confinement géométrique sur la thermodiffusion, les autres effets possibles ne pouvant être analysés par de tels modèles.

c) Nature des réflexions.

Pour la description géométrique correspondant au pore lamellaire nous avons adopté deux types de réflexion possible d'une particule fluide sur les murs poreux. Par défaut, comme l'approche choisie correspond à une surface poreuse lisse, s'il l'on ne considère que le potentiel d'interaction fluide-solide, le rebond des particules fluides sera purement spéculaire. C'est-à-dire que la vitesse tangentielle au mur poreux ne sera pas modifiée par les interactions fluide-solide, ce qui correspond physiquement à une absence de transfert de quantité de mouvement entre les particules fluides et le solide dans la direction parallèle au mur poreux. Ce dernier étant inerte d'un point de vue thermique, car ne possédant pas de conductivité propre, les effets de rugosités géométrique et thermique, court circuit possible (Colombani et al., 2002), ne pourront exister. Afin de pouvoir simuler une telle situation avec des potentiels poreux intégrés, il est nécessaire d'introduire une condition au niveau du rebond pour obtenir une réflexion diffuse. Cette situation correspond à un mur qui adsorbe les particules fluides puis les rejette dans une direction aléatoire, décorrélée de la précédente, avec une vitesse tirée d'une distribution de Maxwell Boltzmann correspondant à la température locale du solide. Le comportement des fluides réels confinés peut s'appréhender comme une combinaison de ces deux cas extrêmes de réflexions dépendant essentiellement du comportement du fluide par rapport au solide. La dynamique moléculaire permettant de bien appréhender ces différents comportements en changeant la mouillabilité d'un fluide pour un solide (Cieplak et al., 1999).

Pour simuler un mur diffusif nous avons choisi d'adopter une méthode similaire à celle décrite par (Cracknell et al., 1995). Il faut en premier lieu définir deux critères pour considérer qu'une particule ait rebondi sur un mur poreux :

- elle doit être dans la partie répulsive du potentiel d'interaction du mur poreux ;
- elle doit avoir une inversion du signe de sa vitesse suivant la direction perpendiculaire au mur entre deux pas de temps, de telle manière qu'elle s'approchait du mur à t_0 , et qu'elle s'en éloignait à t_0+h .

Une fois ces deux critères réalisés, les deux composantes de la vitesse parallèles au mur sont extraites d'une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température locale du mur. La composante de la vitesse suivant la direction perpendiculaire au mur est inchangée. Le problème est que cette méthode déstabilise le système et induit des variations locales auxquelles le système répond difficilement pour les fluides denses. C'est pourquoi nous avons utilisé une variante de cet algorithme plus stable et moins coûteux en temps de calcul. La seule différence réside dans la mise à jour des composantes de vitesse parallèles au mur qui ne sont plus extraites d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. Ces vitesses sont calculées de telle manière que la norme de la vitesse totale reste constante par rapport au pas de temps précédent la collision, le signe des composantes étant tiré aléatoirement. D'après (Cracknell et al., 1995b), cette approche donne des résultats équivalents dans le cas où le fluide est en équilibre thermique avec le milieu poreux étudié. Pour ce qui nous concerne, vu qu'un gradient de température est imposé parallèlement au murs poreux, on peut légitimement se questionner sur la validité d'un tel choix. (Colombani et al., 2002) ont montré que la température au sein du solide était quasiment constante et égale à la température du fluide, ceci du fait du rapport des diffusivités thermiques entre le solide et le fluide. Nous nous sommes donc appuyé sur cette étude pour justifier le choix de l'algorithme simulant une réflexion diffuse.

d) Potentiel d'interaction fluide-solide.

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons adopté le choix d'un modèle de potentiel intégré pour la partie poreuse. D'une manière formelle cela correspond à une

intégration spatiale, sur la géométrie choisie, d'un potentiel de Lennard-Jones en adoptant une structure cristalline précise (Steele, 1974). Par simplicité, et de par la littérature abondante, nous avons supposé que les atomes étaient organisés suivant un réseau graphitique. Pour le pore lamellaire, cela donne un potentiel 10-4-3 de Steele qui s'écrit :

$$U_{slit}(z) = 2\pi\rho_s \varepsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \left(\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0,61\Delta + z)^3} \right) \right] \quad (\text{III.41})$$

où ρ_s est la densité numérique du composant du mur, σ_{sf} et ε_{sf} sont les paramètres de Lennard-Jones croisés caractérisant les interactions fluide-solide, Δ est la distance entre les différentes couches du solide et z est la distance séparant la particule du mur.

En ce qui concerne le modèle des sphères composites, l'intégration donne le potentiel 9-3 de Steele qui s'écrit (Wold, 1997) :

$$U_{cs}(d) = \frac{16}{3} \pi \varepsilon_{sf} \rho_s R^3 \left(\frac{\left(d^6 + \frac{21}{5} d^4 R^2 + 3d^2 R^4 + \frac{R^6}{3} \right) \sigma_{sf}^{12}}{(d^2 - R^2)^9} - \frac{\sigma_{sf}^6}{(d^2 - R^2)^3} \right) \quad (\text{III.42})$$

où R est le rayon de la sphère composite et d la distance du centre de la particule fluide au centre de la sphère composite.

Pour les deux potentiels utilisés, les paramètres σ_{sf} et ε_{sf} sont déduits des valeurs des corps purs du solide et du fluide en utilisant la loi de Lorentz-Berthelot classique. De la même manière que pour les particules fluides, on voit immédiatement que la difficulté va résider dans une évaluation des paramètres moléculaires caractérisant le solide, qui sont au nombre de quatre dans le cas du pore lamellaire et trois pour les sphères composites. Par ailleurs, l'avantage d'une telle formulation des interactions fluide-solide, est qu'il est extrêmement aisé de moduler le pouvoir adsorbant d'un mur poreux en jouant sur la variable ρ_s .

e) Description atomique.

Notre but ici n'est pas de faire une description complète du modèle utilisé mais de présenter brièvement la modélisation adoptée afin de clarifier les idées quant aux comparaisons avec le modèle intégré qui seront présentées, le lecteur pourra trouver une description du modèle complète dans (Colombani et al., 2002, 2003).

L'objectif d'un tel modèle est de pouvoir introduire en plus par rapport à une description intégrée à la fois un transport de chaleur et de quantité de mouvement à l'intérieur du solide et un aspect rugosité de surface pouvant induire des sites préférentiels d'adsorption. Comme toujours en simulation moléculaire le problème se situe au niveau de l'écriture du potentiel d'interaction. Le modèle choisi est basé sur une disposition cubique face centré, et sur des interactions solide-solide décrites par un potentiel anharmonique du troisième degré, qui permet de ne pas avoir une conductivité infinie comme dans le cas harmonique (Ashcroft et Mermin, 1976). Il s'écrit :

$$U_{solid} = \varepsilon_s (d_s - \sigma_s)^2 - \varepsilon_s' (d_s - \sigma_s)^3 \quad (\text{III.43})$$

où σ_s est le diamètre atomique d'une particule solide, ε_s et ε_s' sont les paramètres du potentiel anharmonique et d_s la distance moyenne interatomique du solide.

Les interactions solide-fluide sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones 12-6, utilisant les règles de mélanges de Lorentz-Berthelot. Le solide simulé représente un aluminosilicate modélisé par un composé monoatomique, l'oxygène qui suppose la neutralité de la

surface. Ce modèle relativement simple permet néanmoins de représenter correctement le spectre de vibrations (Colombani et al., 2002).

Deux types de géométries ont été utilisés afin de pouvoir les comparer aux résultats obtenus avec le modèle de potentiel intégré. La première est basée sur l'introduction de cristallites, qui sont analogues aux sphères composites, qui correspondent à des nano obstacles attachés à la boîte de simulation et qui entravent le mouvement du fluide (Colombani et al., 2002). La seconde est comme pour l'approche intégrée, composée de deux murs infinis disposés à deux extrémités du système simulé et qui forment un pore lamellaire (Colombani et al., 2003).

7) Calcul des propriétés physiques.

Un des gros avantages de la dynamique moléculaire est qu'il est possible d'obtenir la plupart des propriétés du fluide modèle simulé. Ceci qu'il s'agisse de données statiques ou de propriétés de transport. Ainsi pour des simulations suffisamment longues, dans l'ensemble microcanonique, les propriétés macroscopiques du système simulé sont égales aux moyennes des valeurs microscopiques instantanées.

Il est intéressant de noter que l'ensemble des informations macroscopiques d'un système peut se déduire des valeurs des positions, des vitesses et des accélérations de toutes les particules du fluide simulé ainsi que de l'évolution de celles-ci.

Les méthodes statistiques de mesure, ainsi que la description des approches quant à l'échantillonnage spatial choisis sont décrites dans l'annexe G.

a) Ensemble statistique.

Il existe de nombreux algorithmes de dynamique moléculaire qui permettent, suivant l'ensemble statistique dans lequel sont effectuées les simulations, d'obtenir différentes grandeurs caractéristiques du système étudié. Il est possible ainsi en contraignant telle ou telle grandeur du système (énergie, température, pression, enthalpie etc.), d'obtenir pour un système donné presque toutes les propriétés thermodynamiques et de transport le caractérisant (Allen et Tildesley, 1987), (Haile, 1992), (Rappaport, 1997) et (Sarman et al., 1998), mais ceci parfois au prix de simulations relativement longues. Il est probable que dans un avenir assez proche, il existera des algorithmes fiables permettant l'accès à l'ensemble des propriétés physiques d'une substance quelles que soient les conditions thermodynamiques, excepté près du point critique. En particulier, les propriétés qui ne sont pas mesurables (ou très difficilement) expérimentalement comme la viscosité de rotation par exemple (Cheung et al., 2001). Cet accès à de nouvelles données doit pouvoir permettre d'envisager le développement de nouveaux modèles (Jou et al., 2001) et (Caltagirone et Vincent, 2001) dont la limitation est parfois l'inaccessibilité, en terme de mesure, des coefficients physiques introduits.

Les ensembles statistiques importants sont au nombre de quatre (Müller-Plathe, 1998) :

- *NVE*, ou ensemble microcanonique, qui permet la vérification des programmes de dynamique moléculaire ;
- *NVT*, ou ensemble canonique, qui est très utilisé en mécanique statistique ;
- *NpT*, ou ensemble isotherme-isobare, qui correspond aux conditions pour lesquelles de nombreuses expériences sont réalisées ;
- μVT , ou ensemble grand canonique, qui permet d'échanger des particules et de simuler des transitions de phases

où N est le nombre de particules, V le volume de la boîte de simulation, E l'énergie totale, p la pression, μ le potentiel chimique et T la température du système. Les propriétés de transport ont été évaluées dans NVE qui est l'ensemble de référence pour lesquelles les différentes méthodes de mesures ont été développées. Lors de la simulation, le système se déplace sur l'ensemble de l'espace des phases, et si cet espace est assez bien échantillonné, les moyennes spatiotemporelles des propriétés du système étudié sont représentatives de ce dernier. Les mesures ont été effectuées dans NVE car parfois la forme des fonctions de corrélations, et par la même les coefficients de transport, est modifiée par l'introduction d'un thermostat indispensable lors de simulations dans NVT (Evans et Morris, 1990).

b) Grandeurs statiques

Ces grandeurs qui caractérisent l'état du fluide sont relativement simples à calculer et nécessitent, la plupart du temps, relativement peu de pas de calcul. Dans toutes les simulations présentées nous supposons le postulat de l'équilibre local comme étant valide, même lors des simulations hors équilibre, ce qui peut prêter à discussion (Jou et al., 2001), mais semble néanmoins effectif dans de nombreux cas (Hafskjold et Ratkje, 1995), (Simon, 1997). Cela signifie que les formules présentées par la suite seront utilisées quelles que soient les simulations.

1) Grandeurs d'état.

Pour un système composé de N particules l'énergie potentielle totale s'écrit comme :

$$U_{tot} = \sum_{i=1}^N u_i^{ext} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij} \quad (\text{III.43})$$

où u_i^{ext} est le potentiel d'interaction externe appliqué à la particule i , soit pour nos simulations le potentiel lié au milieu poreux et u_{ij} est le potentiel d'interaction entre deux particules, c'est à dire le potentiel de Lennard-Jones et celui associé aux liaisons.

L'énergie cinétique s'écrit classiquement comme :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (\text{III.44})$$

À partir de là, il est possible de définir l'énergie totale du système, ou Hamiltonien du système, qui correspond à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Comme nos simulations sont réalisées dans l'ensemble microcanonique cette grandeur doit se conserver au cours de la simulation. À noter que pendant les simulations à l'équilibre, l'énergie totale est bien conservée, mais lors des simulations hors équilibre une légère dérive, dépendante de l'algorithme utilisé, existe (Galliéro, 2000), ceci conformément à ce qu'avait obtenu d'autres auteurs (Simon, 1997). Par ailleurs, afin que les résultats d'une simulation dans l'ensemble microcanonique soient considérés comme valides, un critère a été défini par Van Gusteren et Berendsen (1984) : les fluctuations de l'énergie totale doivent être inférieures à 10% des fluctuations de l'énergie cinétique. Le choix de l'intégrateur, ainsi que celui du pas de temps a été conditionné par ce critère (Galliéro, 1998).

L'expression de la température se déduit directement de l'énergie cinétique par le théorème d'équipartition de l'énergie. Ainsi pour un système avec N_l degrés de liberté interne, soit $3N - N_c$ où N_c est le nombre total de contraintes, la température s'écrit comme :

$$T = \frac{2E_c}{N_l k_b} \quad (\text{III.45})$$

où k_b est la constante de Boltzmann.

La pression, quant à elle, est calculée à partir du théorème du viriel (Ercolessi, 1997). Elle s'exprime comme la somme de deux termes, l'un qui correspond à la partie gaz parfait, l'autre qui fait intervenir les interactions entre les particules :

$$P = \frac{1}{3V_c} \left(2E_c + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \right) \quad (\text{III.46})$$

où V_c est le volume de contrôle sur lequel est évalué la pression. Pour obtenir une précision plus grande dans le calcul de la pression, il faut prendre en compte les interactions au delà du rayon de coupure, car bien que \mathbf{F}_{ij} soit négligeable, le produit $\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}$ ne l'est pas forcément. En postulant que la fonction de distribution radiale, que nous définirons par la suite, est égale à 1 pour des distances supérieures au rayon de coupure la contribution longue distance peut s'écrire pour un potentiel de Lennard-Jones comme :

$$P_{ld} = -16\pi \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{\epsilon\sigma^3}{3C^3} \left(1 - \frac{2}{3C^6} \right) \quad (\text{III.47})$$

où C est la constante introduite pour définir le rayon de coupure, voir équation (III.16).

Les température et pression ainsi définies sont, à l'équilibre, équivalentes aux température et pression thermodynamiques. Cependant dans les conditions de non équilibre, il semble qu'il n'y ait pas équivalence entre ces deux formalismes. Des résultats récents montrent qu'il faut introduire une définition de température et de pression hors équilibre (Evans et Morris, 1990), qui pourrait dans le cas de gradients extrêmes, donner des résultats assez différents de ceux obtenus par les relations définies à l'équilibre (Jou et al., 2001).

2) Tension interfaciale.

Lorsque l'on introduit une interface, un milieu poreux dans le fluide, pour ce qui nous concerne, une anisotropie est créée. Ceci induit que près des interfaces fluide-solides, les composantes de pression parallèles et perpendiculaires à cette interface ne sont plus égales et dès lors apparaît une tension interfaciale. Au niveau thermodynamique, ce processus correspond à une minimisation de l'énergie libre, au niveau microscopique cet effet provient du fait que l'environnement d'une molécule à l'interface est différent de celui dans le volume. À partir du tenseur des contraintes, il est possible d'évaluer la tension interfaciale. Elle s'écrit simplement comme l'intégrale sur l'interface de la différence entre la composante de pression normale, P_N et celle tangentielle, P_T soit :

$$\gamma = \int_{x_1}^{x_2} (P_N(x) - P_T(x)) dx \quad (\text{III.48})$$

où x_1 et x_2 correspondent à des positions arbitraires de part et d'autre de l'interface. Nous verrons que l'anisotropie de pression n'apparaît que dans un domaine très proche de l'interface, d'environ quelques diamètres atomiques.

Pour ce qui nous concerne, l'évaluation de la tension interfaciale à été réalisée uniquement dans le cas d'un fluide confiné dans un *slit pore*, dont les murs poreux étaient suivant le plan Oxy . Dans ces conditions à cause de la symétrie, la tension interfaciale fluide-solide dans un pore de largeur H s'écrit (Trokhymchuk et Alexandre, 1999) :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^H (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (\text{III.49})$$

Il est possible par le biais de la dynamique moléculaire de calculer explicitement les composantes normales et tangentielles de la pression en tout point du fluide, ce qui permet dès lors d'obtenir la tension interfaciale. D'après les formules de Kirkwood-Buff tirées de la

thermodynamique statistique, les deux composantes de pression dans le cas d'un fluide confiné dans un pore lamellaire peuvent s'écrire comme :

$$P_N(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{V} \left\langle \sum_{(i,j)} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{dU_{LJ}(r_{ij})}{dr_{ij}} + \sum_i z_i \frac{dU_{slit}(z_i)}{dz_i} \right\rangle \quad (\text{III.50})$$

$$P_T(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{V} \left\langle \sum_{(i,j)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2r_{ij}} \frac{dU_{LJ}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (\text{III.51})$$

En utilisant les relations précédentes et en écrivant la tension interfaciale comme la somme de deux contributions, l'une provenant des interactions fluide-fluide γ_{ff} et l'autre des interactions fluide-solide γ_{sf} , on peut calculer, à partir des données microscopiques, la tension interfaciale (Bresme et Quirke, 1998), (Nijmeijer et al., 1990). Ces relations s'écrivent dans un *slit* pore de largeur H comme :

$$\gamma = \gamma_{ff} + \gamma_{sf} \quad (\text{III.52})$$

où

$$\gamma_{ff} = \frac{1}{4L_x L_y} \int_0^H \left\langle \sum_{(i,j)} \frac{r_{ij}^2 - 3z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{dU_{LJ}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle dz \quad (\text{III.53})$$

et

$$\gamma_{sf} = \frac{1}{2L_x L_y} \int_0^H \left\langle \sum_{(i,j)} -z_i \frac{dU_{slit}(z_i)}{dz_i} \right\rangle dz \quad (\text{III.54})$$

où L_x et L_y sont deux longueurs caractéristiques du volume de contrôle suivant les directions x et y .

Par ce biais, l'évaluation de la tension interfaciale fluide-solide se fait directement, de plus elle peut se faire localement, ce qui permet l'étude de la variation de cette tension le long de l'interface. Par contre, de la même manière que pour la plupart des propriétés dynamiques (Haile, 1992), la valeur de la tension interfaciale calculée est sujette à des effets de taille finie (Chen, 1995).

Les effets liés à l'adsorption, à la mouillabilité ou encore au point triple font l'objet de nombreuses recherches actuellement par le biais de la dynamique moléculaire (Voué et de Coninck, 2000). Cette méthode permet d'améliorer considérablement la compréhension des phénomènes physicochimiques qui peuvent intervenir dans ces problèmes (Barrat et Bocquet, 1999), (Zhang et al., 2002).

3) Grandeur de structure statique.

Par ailleurs de nombreuses informations peuvent être extraites à partir de fonctions de corrélations d'une grandeur quelconque B . Elles s'écrivent d'une manière générale comme :

$$\langle B(\mathbf{r})B(\mathbf{0}) \rangle \quad (\text{III.55})$$

et peuvent être obtenues assez aisément par dynamique moléculaire. Ces fonctions de corrélations peuvent être aussi bien des fonctions d'autocorrélation, où la corrélation de la variable est mesurée par rapport à elle-même, que des fonctions de corrélations croisées, faisant intervenir deux grandeurs différentes. L'étude de ces fonctions et de leurs transformées de Fourier (Haile, 1992), qu'elles soient basées sur des grandeurs statiques ou dynamiques, est la base même de l'étude de la structure et du comportement des fluides et des solides (Boon et Yip, 1991).

En statique, il existe une grandeur qui permet de caractériser l'état d'un fluide en fonction de sa forme et qui est extrêmement importante dans le développement des théories sur les liquides (Hansen et McDonald, 1986), c'est la fonction de distribution radiale, ou de paire.

Elle correspond simplement à une fonction d'autocorrélation sur la densité numérique. Elle s'écrit comme suit :

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (\text{III.56})$$

où N est le nombre de particules dans le volume V considéré, et δ est la fonction de Dirac.

La structure d'un fluide peut être étudiée à partir de ses fonctions de distributions radiales (RDF) qui représentent la probabilité qu'une particule ait une voisine à une distance donnée de son centre (Haile, 1992). Par exemple dans un solide cristallin cubique elle sera une séquence de pics espacés de la distance correspondante à la longueur d'une arête du cube. La position, ainsi que l'amplitude de ces pics étant une signature de la structure cristalline. De plus en connaissant cette fonction de distribution il est possible de déduire certaines propriétés thermodynamiques (Cuadros et Ahumada, 1997), (Rivail, 2001).

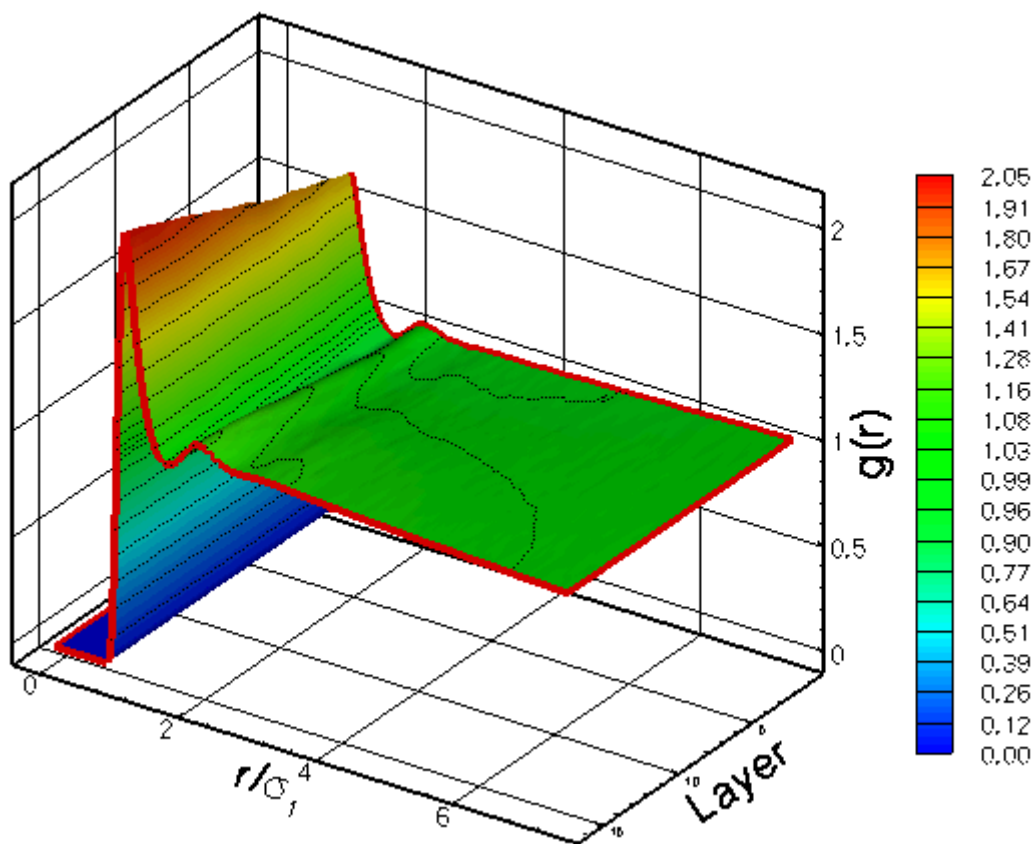


Figure (III.7) : Fonctions de distribution radiale du méthane en phase supercritique, à $T_{\text{moy}}=330\text{K}$ et $P=40\text{ MPa}$ soumis à un gradient de température linéaire (3 K/couche). La couche 1 correspondant à la couche la plus chaude et la 16 à la plus froide.

Pour un fluide, cette fonction de distribution radiale prend une forme caractéristique en fonction de la distance au centre de la particule étudiée dont un exemple est donné sur la figure (III.7). La forme obtenue, on le voit dépend de la couche, donc de la température et de la masse volumique. Par ailleurs plus le fluide sera dense, plus le nombre d'oscillations après le pic principal sera important. Pour un gaz dilué, seul un premier pic apparaît puis pour les distances plus grandes la RDF tend rapidement vers 1.

De nombreuses informations peuvent être déduites également à partir de la transformée de Fourier de l'équation (III.56), que l'on nomme le facteur de structure statique (Ercolessi,

1997). Les données spectrales que l'on en retire sont aisément comparables aux données obtenues par des expériences de diffraction.

c) Propriétés dynamiques.

Il y a deux sortes de grandeurs dynamiques que l'on peut déduire des simulations, à savoir les flux et les propriétés de transport associées à ces flux. La caractérisation de ces flux en dynamique moléculaire peut se faire soit en utilisant le formalisme macroscopique, déduit de la thermodynamique des phénomènes irréversible linéaires, soit à partir du formalisme microscopique.

1) Mesures de flux.

Le flux de masse total, qui comprend tous les phénomènes diffusifs, d'une espèce i peut s'écrire comme :

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_i} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (\text{III.57})$$

où \mathbf{v} est la vitesse barycentrique du système. L'utilisation d'une telle formule permet d'appréhender les possibles anisotropies du flux de masse, notamment en milieu confiné.

Le flux d'énergie interne possède lui aussi une expression microscopique pour une description sous forme de sphères de Lennard-Jones des molécules. Cette même expression appliquée à des molécules articulées a fait l'objet de recherches récentes (Perronace et al., 2001). Pour les sphères, le flux d'énergie microscopique sur un volume contrôle s'écrit comme (Hafskjold et al., 1993):

$$\mathbf{J}_U = \frac{1}{V} \sum_i \left(\left[\frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \phi_i \right] \mathbf{v}_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} [\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}] \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (\text{III.58})$$

ou m_i est la masse du composant i , \mathbf{v}_i sa vitesse, ϕ_i son énergie potentielle dans le champ de toutes les autres, \mathbf{F}_{ij} la force agissant sur i due à j et \mathbf{r}_{ij} le vecteur position de i par rapport à j , V étant le volume de contrôle utilisé.

Le premier terme de cette expression constitue le flux d'énergie cinétique, le second le flux d'énergie potentielle et la dernière partie le flux d'énergie de collision.

Lorsque l'état stationnaire est atteint, le flux de masse s'annule ce qui induit que le flux de chaleur devient égal au flux d'énergie interne. Dès lors, on peut comparer le flux de chaleur défini macroscopiquement avec celui défini par l'équation (III.58) ce qui permet d'obtenir des informations locales quant à la répartition de ce flux au sein de la boîte de simulation (Hafskjold, 1993), (Galliéro, 2002c) et ainsi vérifier que le postulat de l'équilibre local est bien vérifié.

Par ailleurs, on peut imaginer assez facilement qu'il serait possible à partir de ces flux évalués par (III.57) et (III.58) de déduire les propriétés de transport correspondantes lors de simulations hors équilibre. Une telle approche pourrait permettre l'obtention de coefficients de transport effectifs qui prendraient en compte directement les différentes influences, milieu poreux et autres.

2) Mesure des propriétés de transport.

Il existe actuellement trois méthodologies différentes afin de mesurer les propriétés de transport : la méthode à l'équilibre basée sur les relations de Green-Kubo (Boon et Yip, 1991), celle appelée dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) synthétique, ou parfois

homogène (Evans et Moriss, 1990) et l'approche dite de dynamique moléculaire hors équilibre directe (Tennebaum, 1982).

Les deux premières méthodes sont basées sur la théorie des fonctions de corrélations et/ou la théorie de la réponse linéaire. Dans un cas, la méthode à l'équilibre, l'idée consiste à analyser les microfluctuations spontanées qui apparaissent dans tout système en se basant sur la théorie de la réponse linéaire (Frenkel, 2000). La seconde, la NEMD synthétique s'appuie sur le théorème de fluctuation-dissipation qui montre que la relaxation d'une perturbation macroscopique est contrôlée par les mêmes lois que celles liées aux fluctuations microscopiques spontanées d'un système à l'équilibre. Elle consiste à analyser la réponse d'un système, par le biais de fonctions de corrélations, soumis à une sollicitation extérieure fictive mimant le processus de transport que l'on souhaite étudier. Le résultat recherché étant l'extrapolation à force extérieure nulle. Il faut néanmoins noter que pour certains coefficients de transport les deux approches précédentes nécessitent la connaissance de grandeurs thermodynamiques partielles, qui ne sont pas toujours facile à obtenir (Perronace, 2001). C'est notamment le cas pour la thermodiffusion.

Enfin l'approche de NEMD directe, consiste en la modification des conditions aux limites de la boîte de simulation afin de créer un déséquilibre correspondant au processus que l'on cherche à analyser. Cette approche est très similaire aux démarches expérimentales classiques, puisque la mesure du coefficient de transport se fait directement en mesurant le ratio entre le flux imposé et le gradient induit, soit en utilisant le formalisme macroscopique.

Pour les deux méthodes basées sur des fonctions de corrélations, d'une manière générale un coefficient de transport L_{ij} peut s'écrire comme (Evans et Morris, 1990) :

$$L_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \langle F_i(t) \cdot F_j(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.59})$$

où F_i et F_j sont deux fonctions de l'espace des phases. Les coefficients de transport courants sont la limite à fréquence nulle ($\omega \rightarrow 0$), de la relation (III.59), soit la limite hydrodynamique (Boon et Yip, 1991). À titre indicatif, si les deux fonctions représentent le flux de masse d'un composé, alors le coefficient calculé est un celui associé à la diffusion de masse, pour la conductivité thermique, la corrélation se fait sur le flux de chaleur et enfin, pour le coefficient de thermodiffusion, une des fonctions correspond au flux de chaleur et la seconde au flux de masse. Un exposé complet de ces deux méthodes peut être trouvé dans (Evans et Morris, 1990) ou encore plus récemment dans (Perronace, 2001).

Pour l'évaluation des coefficients de diffusion de masse nous avons utilisé la relation, dite d'Einstein, qui peut être déduite du formalisme de Green-Kubo assez simplement (Reith, 1998). Le coefficient d'autodiffusion d'une espèce j s'écrit alors (Rapaport, 1995) :

$$D_j = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_j t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_j} |\mathbf{r}_i^{(j)}(t) - \mathbf{r}_i^{(j)}(0)|^2 \right\rangle \quad (\text{III.60})$$

où $\mathbf{r}_i^{(j)}$ est le vecteur position d'une particule i faisant partie de l'espèce j . La moyenne est réalisée sur l'ensemble des particules d'un composé, N_j . En ce qui concerne le coefficient de diffusion mutuelle, dans un mélange binaire, il existe une formulation mais les résultats obtenus n'étant pas probant du fait d'erreurs statistiques trop importantes, nous ne les présenterons pas dans ce mémoire.

d) Propriétés de transport thermiques.

1) Algorithmes de NEMD directe.

Pour évaluer la conductivité thermique et le facteur de thermodiffusion, nous avons utilisé la dynamique moléculaire hors équilibre directe. C'est-à-dire qu'au lieu de profiter des fluctuations instantanées du fluide, on impose au système un flux ou un gradient, afin de le maintenir hors équilibre. Puis en mesurant la réponse, gradient ou flux suivant le choix de la grandeur imposée, on déduit, après atteinte de l'état stationnaire, le coefficient de transport correspondant à la perturbation. Une des difficultés majeures vient du fait qu'il faut à la fois conserver la quantité de mouvement et l'énergie totale du système mis hors équilibre, voire les conditions périodiques. C'est pourquoi la perturbation imposée ne peut s'appliquer que sur une faible portion de la boîte de simulation, au niveau des conditions aux limites, le reste du système étant libre. Ceci peut être réalisé en couplant le système avec un réservoir d'énergie, de particules, de quantité de mouvement, etc. Cette méthodologie générale peut s'appliquer pour déduire tous les coefficients de transport directs, tant qu'il est possible, en suivant les contraintes précédemment énoncées, d'appliquer un gradient correspondant au processus à étudier. Cette approche a pour but de reproduire le phénomène naturel.

Par ailleurs, comme le système se trouve thermodynamiquement hors équilibre, les processus de transports croisés peuvent également intervenir et être mesurés. C'est notamment le cas de la thermodiffusion qui apparaît sous l'imposition d'un flux de chaleur, ou d'un gradient de température, au système simulé dans le cas de mélange. Dès lors, à l'état stationnaire, en évaluant le gradient de température et le gradient de fraction molaire, il est possible de déduire directement, d'où le nom de la méthode, le facteur de thermodiffusion.

Il existe de nombreux algorithmes qui peuvent être classés dans la catégorie de ceux correspondant à de la NEMD Directe appliquée à l'étude du transfert de chaleur. C'est-à-dire une méthode qui amène le système hors équilibre par la modification de l'énergie cinétique d'un nombre restreint de particules localisées aux frontières du système simulé, le gradient thermique étant simplement instauré par le biais d'une augmentation de la température à un bord de la boîte de simulation et en la réduction à une autre extrémité.

La première approche de ce type est due à Tennebaum et al. (1982). Ils ont pu mesurer la conductivité thermique de l'argon liquide et vérifier la validité du postulat de l'équilibre local. Ils ont aussi montré que le régime linéaire, la loi de Fourier, était valide jusqu'à des gradients de température extrêmes, de $1,8 \cdot 10^9$ K/cm. (Kincaid et al. (1992, 1994) ont appliqués une technique similaire non plus sur un corps pur mais sur des mélanges binaires d'isotope d'argon. Ils ont pu noter qu'apparaissait, après atteinte de l'état stationnaire, un gradient de fraction molaire caractéristique du phénomène de thermodiffusion. Ainsi, la démonstration était faite que la dynamique moléculaire hors équilibre directe était à même de reproduire le processus de thermodiffusion. La technique utilisée jusqu'à lors, le *fuzzy wall*, posait néanmoins un problème : elle brise les conditions périodiques suivant la direction perpendiculaire au gradient de température et introduit un confinement indésirable. Hafskjold et al. (1993) trouva une alternative qui permet de conserver les conditions périodiques suivant toutes les directions de l'espace. Cet algorithme nommé HEX (pour Heat EXchange), consiste non plus à faire rebondir des particules sur un mur thermalisé, mais à découper la boîte de simulation en tranches, puis à échanger de l'énergie cinétique entre les couches à thermaliser. On évite donc les effets de surfaces, mais également dans le cas de molécules flexibles une profonde modification de la dynamique interne lors des rebonds sur le mur thermalisé. Depuis, de nombreuses techniques similaires ont vu le jour, aussi bien pour l'étude des solides (Kotake et Wakuri, 1994), (Jund et Jullien, 1999) que pour celle des fluides (Bedrov et Smith, 2000), (Colombani et al., 2002), (Müller-Plathe, 1997). La figure (III.8) représente le mécanisme général sur lequel sont basées ces techniques.

Nous avons programmé trois techniques différentes de NEMD directe afin d'évaluer leurs qualités et défauts respectifs. Toutes trois s'appuient sur un découpage en couches de la boîte

de simulation, puis sur une modification des propriétés des deux couches extrêmes et des deux couches centrales. Elles peuvent être résumées comme suit :

- la méthode HEX (Heat EXchange Algorithm) (Hafskjold et al., 1993) qui consiste en l'échange à chaque pas d'une quantité donnée d'énergie cinétique entre les couches froides, centrales, et les couches chaudes, extrêmes. Ceci impose un flux de chaleur qui induit un gradient de température par conduction. L'algorithme, outre la conservation de l'énergie totale, conserve la quantité de mouvement ;
- l'approche que nous appelons TEX (Température EXchange Algorithm) (Galliéro, 1998), est une méthode très similaire à HEX, qui s'appuie sur la thermalisation à des températures données des couches centrales et limites. Puis les composantes des vitesses sont à nouveau modifiées afin d'avoir et la quantité de mouvement et l'énergie totale constante. Dans ce cas ce n'est plus le flux de chaleur qui est imposé, mais le gradient de température ;
- enfin la méthode que nous appelons PEX (Particle EXchange Algorithm) (Müller-Plathe, 1997) qui consiste en l'échange des composantes de vitesse de la particule la plus « agitée » de la couche froide avec celles de la plus « calme » de la couche chaude. Cette démarche est effectuée périodiquement (période de l'ordre de 100 pas) afin d'augmenter l'énergie cinétique des couches chaudes et d'abaisser celle des couches froides. De ce fait un flux de chaleur s'instaure progressivement. Par ailleurs cette méthode conserve intrinsèquement la quantité de mouvement et l'énergie totale du système puisque aucun recalage de vitesse n'est effectué (Müller-Plathe et Bordat, 2003).

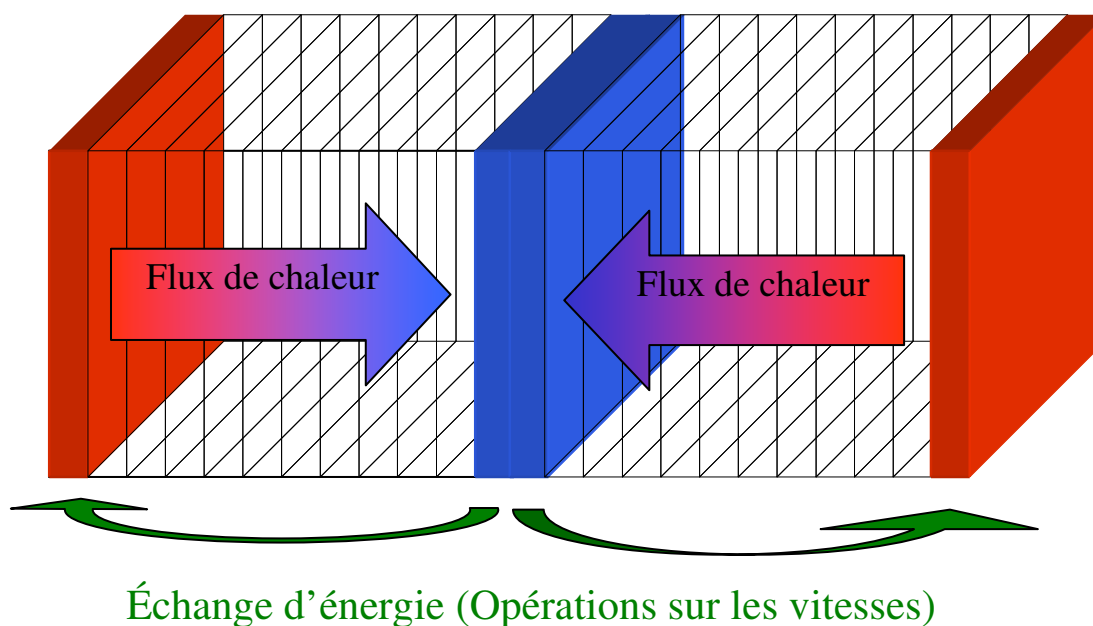


Figure (III.8) : Mécanisme général des algorithmes de dynamique moléculaire hors équilibre directe pour la création d'un gradient de température.

Bien que nous n'ayons appliqué ces algorithmes que sur des systèmes composés de sphères de Lennard-Jones, il est possible de les utiliser sur des mélanges de molécules flexibles, (Bedrov et Smith, 2000), (Müller-Plathe et Bordat, 2003), (Simon, 1997).

Par ailleurs toutes ces méthodes perturbent localement, au niveau des couches chauffées et refroidies, la dynamique du système et il est possible de montrer par des mesures du flux de chaleur dans ces zones, grâce à la relation (III.58), que le transport de chaleur est fortement

perturbé dans ces zones (Galliéro et al., 2002c), (Maghari et Yeganegi, 2001). Plus précisément le flux calculé est environ deux fois plus faible que le flux imposé. De même en regardant le gradient de température obtenu, il apparaît une brisure de la pente au niveau de ces couches thermalisées et ceci que ce soit en phase gazeuse, liquide ou solide (Chantrenne et Raynaud, 2002), (Maghari et Yeganegi, 2000), (Simon, 1997). Pour Hafskjold et al. (1993) l'équilibre local n'est plus respecté dans ces zones, ce qui provoque ces comportements particulier. Il est possible d'imaginer qu'à la lumière des résultats de la thermodynamique irréversible étendue, il soit possible de donner un éclairage nouveau à cette bizarrerie. Cela pourrait provenir du fait que la thermalisation s'effectue de manière isotrope, suivant tous les degrés de libertés du système, or d'après (Jou et al., 2001) il semblerait que la répartition de l'énergie ne se fasse pas de la même manière suivant tous les degrés de liberté dans un système soumis à un flux de chaleur.

Aussi, lors des mesures du gradient de température, avons nous systématiquement écarté les couches thermalisées ainsi que leurs voisines immédiates.

Afin de conserver la symétrie du système, il est nécessaire que le nombre de couches soit un nombre pair. De plus il faut qu'il y ait une quantité non négligeable de particules dans chaque couche afin que la thermalisation ne perturbe pas trop le système. Dans nos simulations, nous avons choisi de découper la boîte de simulation en 32 couches, excepté pour les simulations sur les petits systèmes pour lesquels le nombre de couches a été adapté de manière à ce que le système soit stable.

La technique de NEMD directe peut être également appliquée à l'étude d'autres propriétés de transport directes ou croisées (Müller-Plath et Bordat, 2003). Ainsi nous avons appliqué l'algorithme PEX pour l'étude de la viscosité sur un mélange méthane/*n*-décane à température ambiante pour différente fraction molaire, ceci au cours du projet de 3^{ème} année d'école d'ingénieur ENSCPB de Sébastien Bihoué (Bihoué et al., 2000). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux provenant d'expérimentations et de simulations sur des molécules flexibles (Dysthe et al., 1998) et cela malgré la simplicité du modèle de Lennard-Jones pour la description du fluide. Les temps de simulation nécessaire pour l'obtention de coefficients croisés sont inférieurs à ceux utilisant une méthode Green-Kubo.

2) Conductivité thermique.

Après une phase transitoire liée au temps caractéristique de diffusivité thermique, un gradient de température constant, aux fluctuations thermiques près, s'instaure. Pendant la phase stationnaire, il est possible d'évaluer le flux de chaleur sur les deux demi-boîtes à partir du bilan d'énergie échangée selon la formule :

$$\mathbf{J}_q = \left(\frac{\text{sign}(x)\Delta E}{2hL_y L_z}, 0, 0 \right) \quad (\text{III.61})$$

où L_y et L_z sont les longueurs de la boîte de simulation perpendiculairement au gradient thermique, $\text{sign}(x)$ est le signe du flux de chaleur, opposé dans les deux demi boîtes. ΔE correspond à la quantité d'énergie ajoutée dans les deux couches chaudes et retranchée dans les deux couches froides. Dans le cas de HEX cette quantité est imposée, en ce qui concerne PEX et TEX elle est mesurée. On voit dès lors que seul dans la méthode HEX le flux de chaleur est imposé.

Pour obtenir la conductivité thermique, il suffit dès lors de mesurer le gradient de température obtenu à l'état stationnaire, soit à $\mathbf{J}_i=0$, puis d'utiliser la loi de Fourier c'est à dire :

$$\kappa = \left(-\frac{\mathbf{J}_q}{\nabla T} \right)_{stat.} \quad (\text{III.62})$$

Pour un composé pur, cette relation définit bien la conductivité thermique, mais dans le cas de mélange il apparaît que cette conductivité thermique ainsi définie est différente de celle définie par la relation (II.1).

En effet cette différence est induite par la thermodiffusion qui, quand on compare les deux conductivités thermiques ainsi définies, implique dans un mélange binaire que :

$$\kappa = \lambda - \frac{D_T^2}{D_{12}} \rho w_1^2 w_2 T \frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \quad (\text{III.63})$$

Par ailleurs, si l'on cherche à évaluer lors de la phase transitoire les contributions relatives au flux de chaleur, la relation à utiliser est celle qui fait intervenir les chaleurs de transport réduites, soit :

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T + \sum_{i=1}^{n-1} Q_i^* \mathbf{J}_i \quad (\text{III.64})$$

Dans tous les cas, de par des critères de stabilité et de définition des coefficients de transport, dans un mélange la conductivité thermique définie par κ sera plus petite que celle définie par λ (de Groot et Mazur, 1984). Ces derniers auteurs précisent que la différence entre ces deux valeurs n'est qu'au plus que de quelques pourcents. Néanmoins il est probable que à la proximité du point critique cette différence ne devienne plus négligeable. Les résultats présentés concernant la conduction thermique dans la suite du document correspondent à ceux déduits de la relation (III.62) soit la valeur de κ .

3) Facteur de thermodiffusion.

Un avantage indéniable de l'approche NEMD directe provient de sa nature quasi expérimentale. En effet lorsqu'un déséquilibre thermique est appliqué sur un mélange, le système répond par un transfert thermique mais également par un transfert de masse, qui correspond à la thermodiffusion. Ainsi après atteinte de l'état stationnaire, il suffit de mesurer les gradients de température et de fraction molaire d'un composé pour en déduire son facteur de thermodiffusion. Cette méthode contrairement aux autres en dynamique moléculaire n'implique pas la connaissance de grandeurs thermodynamiques partielles, qui induisent des difficultés et des simulations supplémentaires afin d'obtenir une bonne précision (Vogelsang et al., 1987,1989).

Ainsi pour évaluer le facteur de thermodiffusion lors de simulations de NEMD directe, après atteinte de l'état stationnaire, il suffit d'appliquer la formule macroscopique soit :

$$\alpha_{Ti} = - \frac{T}{n_i(1-n_i)} \frac{\nabla n_i}{\nabla T} \quad (\text{III.65})$$

L'évaluation des gradients s'effectue par une simple régression linéaire, par la méthode des moindres carrés, sur les valeurs mesurées en chaque couche.

Cet algorithme implique des simulations relativement longues, d'une part pour atteindre l'état stationnaire et d'autre part pour améliorer la statistique au niveau des mesures, ainsi la plupart des simulations ont été réalisées sur plus de 10 millions de pas de temps, ce qui est extrêmement long en dynamique moléculaire. Néanmoins cette faiblesse est toute relative car les méthodes de NEMD synthétique et de Green-Kubo impliquent, pour une précision équivalente, des temps de simulation du même ordre (Perronace, 2001).

8) Création d'un système initial.

Pour démarrer une simulation de dynamique moléculaire, il est nécessaire de connaître un système initial comportant les valeurs des positions, des vitesses et des accélérations des

particules simulées. Deux alternatives sont possibles, soit les particules sont placées selon une géométrie cristalline bien précise, soit elles sont disposées de manière totalement aléatoire. Nous avons opté pour cette dernière approche qui permet de vérifier que deux systèmes initiaux dans le même état thermodynamique dont les particules sont disposées différemment fournissent les mêmes résultats sur les données statiques et dynamiques, si l'espace des phases est bien échantillonné et que le principe d'ergodicité est respecté, même si l'horizon peut être différent. Ce choix a été motivé également par le fait que certaines simulations ont été réalisées en milieu poreux ce qui est difficilement compatible avec l'optique d'utiliser une méthode différente que l'approche disposition aléatoire. Par ailleurs en partant d'une géométrie cristalline donnée, la masse volumique des systèmes créés est généralement assez faible (Simon, 1993).

Les vitesses sont tirées d'une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température moyenne et les accélérations sont données nulles.

Pour éviter que le système n'explose lors des premières itérations, nous avons défini des distances minimales de positionnement des particules les unes par rapport aux autres et par rapport au milieu poreux. Ces distances correspondent à la valeur des différents diamètres atomiques, soit les différents σ .

Du fait de la mauvaise qualité des générateurs de nombre aléatoires, il est très difficile d'obtenir des systèmes initiaux par cette technique pour $\rho^* > 0,4$. Dès lors, dans l'optique de simuler des phases liquides il a été nécessaire de développer un algorithme de changement de densité. Pour ce faire, à température constante, pendant une durée d'environ mille pas de calculs, le système évolue mais à chaque pas de calcul les particules sont très légèrement déplacées par rapport à leurs positions calculées afin de pouvoir réduire la taille de la boîte de simulation et ainsi obtenir la densité désirée. Par cette technique, si le nombre de pas de temps choisi est suffisamment important, il est possible d'accéder à toutes les masses volumiques. Par contre cette modification de taille de boîte entraîne un très fort échauffement et implique un thermostat afin de conserver la température constante.

9) Thermalisation d'un système.

Afin d'obtenir une température précise pour un système initial, il est parfois nécessaire de thermaliser ce dernier après la phase de changement de masse volumique. Ceci pour que, lors des simulations à l'équilibre ou hors équilibre, la masse volumique et la température moyenne soient aux valeurs de consignes. De nombreuses techniques plus ou moins intrusives peuvent être utilisées pour thermaliser un système : thermostat de Nosé-Hoover, de Berendsen, de Kast (Allen et Tildesley, 1987), (Müller Plathe, 1998), (Rapaport, 1997). Ces différentes méthodes sont parfois difficiles à mettre en œuvre et sont essentiellement importantes quand on ne veut pas modifier trop fortement les corrélations, pour en déduire par exemple des propriétés de transport. Pour ce qui nous concerne, la thermalisation n'est qu'une étape en amont qui sert à initialiser la température moyenne d'un système et pendant laquelle aucune mesure n'est effectuée. Aussi, nous avons utilisé la technique la plus simple qui soit, qui est basée sur l'équivalence entre énergie cinétique et température, ceci en conservant néanmoins la quantité totale de mouvement. Pour une particule i la vitesse modifiée par le thermostat peut s'écrire comme :

$$\mathbf{v}_i^{new} = \left(\mathbf{v}_i^{old} - \frac{\sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|}{\sum_{i=1}^N m_i} \right) \sqrt{\frac{T_D}{T_A}} \quad (\text{III.66})$$

où \mathbf{v}_i^{new} est la vitesse après thermalisation et \mathbf{v}_i^{old} l'ancienne vitesse de la $i^{ème}$ particule. T_D est la température désirée et T_A la température avant thermalisation. Comme nous l'avons précisé précédemment ce thermostat est très simple à mettre en œuvre, mais engendre une mauvaise fonction de distribution des vitesses.

10) Méthodes d'optimisation.

La simulation de la thermodiffusion par dynamique moléculaire nécessite des ordinateurs ou supercalculateurs rapides et/ou parallèles, car le nombre de pas d'intégration nécessaires est relativement important vu le temps caractéristique du processus et sa nature. Dans ces conditions, il apparaît clairement que toutes les possibilités permettant d'obtenir un gain de temps sur la résolution numérique du problème sont utiles et nécessaires. Néanmoins comme ce processus croisé est très sensible à la dynamique du système, ces méthodes d'optimisation ne doivent pas être trop intrusives.

Les deux méthodes que nous avons choisi de mettre en place sont essentiellement basées sur le fait qu'au delà d'une certaine distance intermoléculaire, comme nous l'avons précisé précédemment les interactions ne sont plus prises en compte. Dès lors, cette sphère d'interaction des forces de van der Waals n'étant pas de rayon infini il est possible d'appliquer deux méthodes d'optimisation, la liste de particules voisines ou liste de Verlet (Verlet, 1967) et la méthode des cellules (Rapaport, 1995). Il est par ailleurs possible de combiner les deux (Simon, 1997).

Ces méthodes d'optimisation peuvent s'avérer très efficaces car dans un programme de dynamique moléculaire environ 90 % du temps de calcul est utilisé pour le calcul des forces intermoléculaires. Pour ce qui nous concerne nous avons évalué le temps passé dans les routines de calculs des forces et nous avons obtenu la valeur de 87 % (Galliéro, 2000), ce qui est cohérent vu notre prétraitement assez important dédié au calcul de propriétés de transport. On comprend mieux pourquoi une optimisation du temps passé à calculer les interactions peut considérablement réduire les temps de calculs globaux.

Dans un calcul de forces d'interaction sans rayon de coupure la complexité de l'algorithme est en n_{cf}^2 ou n_{cf} est le nombre de centres de forces. L'idée des méthodes d'optimisation est de réduire cette complexité, car il apparaît qu'augmenter le nombre de particules du système d'un ordre de grandeur reviendrait à augmenter de deux ordres de grandeurs le temps de simulation ! Les deux méthodes d'optimisation utilisées permettent de passer à une complexité en n_{cf} (Simon, 1997). En combinant liste de Verlet et méthode des cellules, que nous allons décrire, nous avons remarqué que dans le cas de simulation en phase liquide pour les systèmes de taille classique (compris entre 1 000 et 5 000 centres de force) le temps de calcul nécessaire pour un système de m_{cf} particules nécessitait environ $2m_{cf}/n_{cf}$ fois plus de temps que pour un système composé de n_{cf} particules (Galliéro, 1998).

a) Liste de Verlet.

L'utilisation d'un rayon de coupure permet de limiter le nombre de forces à calculer, mais le nombre de tests des distances intermoléculaires reste le même que sans rayon de coupure. Aussi Verlet (1967) suggère t'il de créer des listes de particules voisines à celle en cours de traitement. Ceci en profitant du fait que les particules restent dans une même région de l'espace durant quelques pas d'intégration. Le nouveau rayon r_v qui permet de créer cette liste de Verlet est choisi de telle manière qu'une particule située en dehors de la sphère décrite par ce rayon n'a pas le temps, entre deux mises à jour de la liste soit pendant p pas, de pénétrer dans la zone d'interaction de la particule étudiée. Ainsi sur la figure (III.9) seule la particule 2 n'est pas répertoriée dans la liste des voisines de la particule 1. Entre deux mises à jour cette

même particule, qui se déplace jusqu'à la position de celle notée 2' n'a pas le temps entre deux remises à jour de la liste d'entrer dans la sphère d'interaction de la particule 1. Le rayon de la liste de Verlet s'écrit :

$$r_v = r_c + \delta r \quad (\text{III.67})$$

où δr est le déplacement maximum possible d'une particule durant les p pas de calculs correspondant à la remise à jour de la liste de voisines.

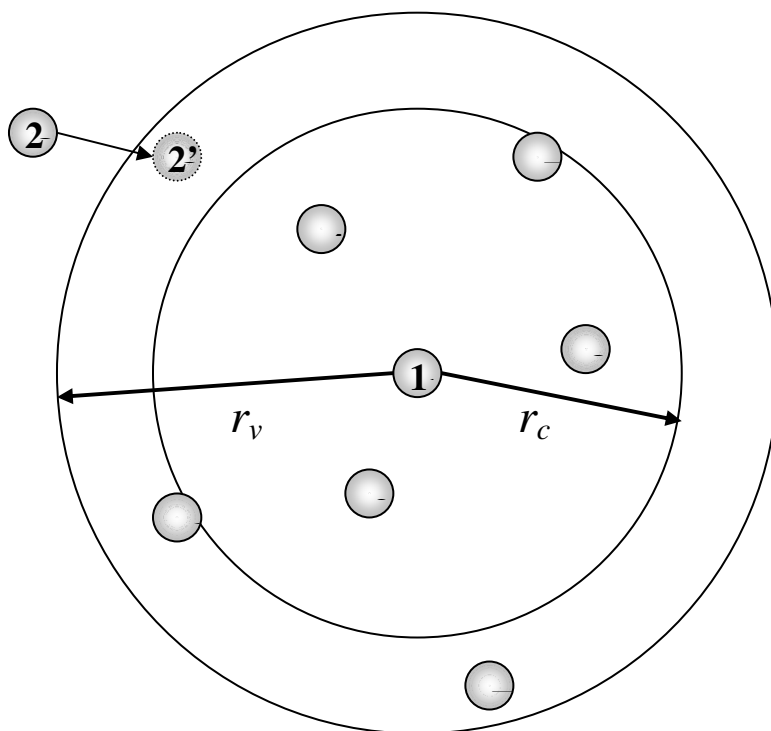


Figure (III.9): Sphère de troncature des interactions liée à r_c et de la liste des particules voisines, liée à r_v , de la molécule 1.

En utilisant cette technique on limite alors le nombre de tests à effectuer uniquement aux particules de la liste de voisines. Néanmoins la création de cette liste prend du temps et occupe de la place mémoire, dès lors il faut trouver un compromis. Nous avons supposé qu'il était possible de récrire l'équation (III.67) sous la forme :

$$r_v = D r_c \quad (\text{III.68})$$

où D est un coefficient fonction de p . En évaluant les vitesses maximales pour les phases et les températures que nous avons simulés nous avons remarqué que l'expression,

$$D = 1 + \frac{3p}{20} \quad (\text{III.69})$$

permettait de s'assurer un bon fonctionnement de la liste de Verlet. Par ailleurs compte tenu des machines sur lesquelles nous avons réalisé les simulations et de leurs mémoires respectives, notamment la partie mémoire cache, la valeur optimale pour p était comprise entre 10 et 50, celle-ci étant aussi dépendante de la méthode des cellules.

b) Méthodes des cellules.

Parallèlement à la méthode de la liste de Verlet, il est possible d'utiliser une autre technique qui est basée sur un concept analogue. Cette méthode consiste à partitionner la boîte

en un nombre entier de cellules cubiques de taille identique dont la dimension est supérieure au rayon de coupure. Ainsi une particule donnée ne va interagir qu'avec des particules se trouvant soit dans la même cellule soit dans des cellules mitoyennes, au nombre de 26 dans un système à trois dimensions. Par ailleurs si l'on tient compte de la troisième loi de Newton, action-réaction, seule la moitié des cellules voisines sont prises en compte pour le calcul des forces intermoléculaires, soit 13 en trois dimensions.

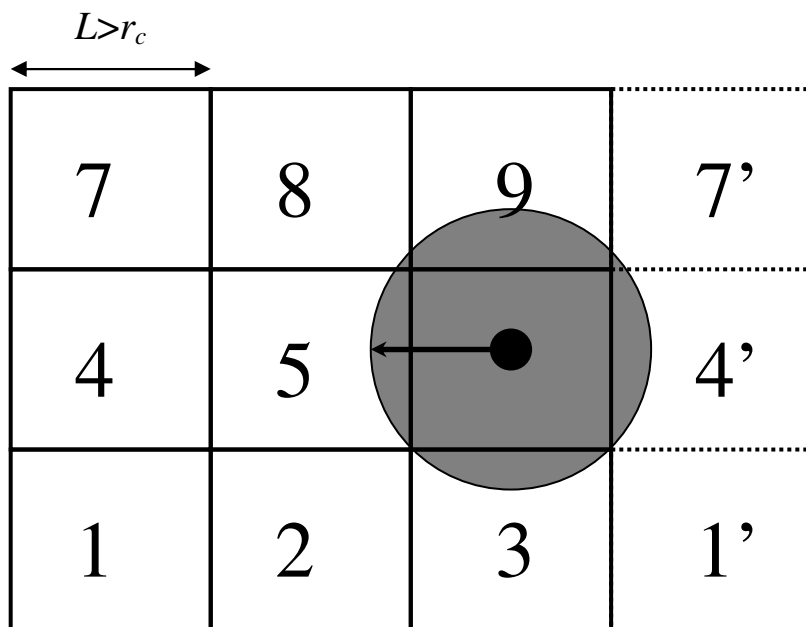


Figure (III.10) : Représentation d'une boîte de simulation découpée par la méthode des cellules à deux dimensions. Les cellules notées prime sont déduites des conditions périodiques.

La figure (III.10) décrit la méthode des cellules appliquée à une boîte de simulation bidimensionnelle. La largeur des cellules L a été choisie de manière à être supérieure au rayon de coupure des interactions. Cette technique, comme celle de la liste de Verlet permet de réduire notablement le nombre de test de distances intermoléculaires et donc de réduire les temps de calculs.

Il existe néanmoins un inconvénient à cette méthode des cellules, c'est que sa forme est très simple dans le cas de boîte de simulation cubique, mais devient très difficilement utilisable pour des boîtes parallélépipédiques quelconques, ce qui se trouve être le cas en ce qui concerne les simulations en milieu poreux, où seules la liste de Verlet a été utilisée.

Ces deux méthodes d'optimisation peuvent être combinées, mais ne sont efficaces ensemble que pour des systèmes comportant un nombre de particules pas trop restreint, une étude comparée peut être trouvée dans (Simon, 1997). Pour notre part, les résultats basés sur des simulations en phase liquide à température ambiante ont montré que pour les systèmes composés de moins de 500 centres de forces, la méthode de la liste de Verlet seule était la plus rapide et que pour les système de plus de 1 000 centres de forces la combinaison des deux méthodes permettait une restitution des résultats plus prompte.

11) Parallélisation.

Pour réduire les temps de calculs il nous est apparu nécessaire de paralléliser les programmes. Cet effort important s'est imposé comme une évidence par les temps de calcul nécessaire pour l'obtention des facteurs de thermodiffusion (plus d'une semaine). De plus, la simulation de gros systèmes, de plus de 4 000 particules nécessite beaucoup de mémoire centrale. Or la parallélisation permet de réduire notablement la demande en mémoire vive par processeur. Dès lors, la quasi totalité des calculs peuvent être réalisés dans la mémoire cache de chaque processeur, qui a des temps d'accès extrêmement courts, ce qui permet d'optimiser encore plus les temps de calcul. Ainsi, ayant la possibilité d'utiliser des stations SGI® Origin™ 200 et 3000 du laboratoire MASTER et du SIMOA, des stations Origin™ 2000 et 3800 du CINES et le supercalculateur Cray T3E de l'IDRIS qui supportent tous trois les programmes parallèles, il a fallu choisir un protocole de parallélisation. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de la bibliothèque de passage de messages MPI, qui malgré un maniement parfois difficile, allie puissance et portabilité. Par ailleurs tous les programmes réalisés le sont en fortran 90 et ont été testés sur les plates-formes Cray J90 et T3E, SGI O2, Origin 200, 2000, 3000 et 3800, IMB SP3 et SP4 ainsi que sur les stations Hewlet Packard B1000.

a) Stratégie employée.

La qualité de la parallélisation est basée d'une part sur une répartition aussi équitable que possible de la charge de travail sur chaque processeur et d'autre part sur une limitation des communications inter processeurs. En effet les processeurs doivent être synchronisés en certains moments du déroulement du code, notamment après le calcul des forces pour la mise à jour des équations du mouvement, ceci afin que les processeurs les moins chargés n'attendent les autres. Ainsi si la différence de charge entre deux processeurs impliqués est de 10 %, le code parallélisé, quel que soit le nombre de processeurs utilisés, ne pourra avoir un temps de restitution plus de dix fois plus rapide qu'une version monoprocesseur. Néanmoins comme nous le verrons, la répartition de la charge n'est pas le point le plus sensible en dynamique moléculaire. La difficulté vient surtout du coût des communications inter processeurs nécessaires pour le calcul des propriétés macroscopiques. Or ces échanges entre processeurs prennent un temps qui peu devenir non négligeable, notamment pour les gros systèmes.

Outre la mise en place des routines de la bibliothèque MPI, il a fallu choisir une stratégie de parallélisation. Il est envisageable de répartir la charge de travail soit par un découpage spatial de la boîte, qui profite de la faible portée des interactions du type Lennard-Jones (Simon, 1997), soit par un découpage par répartition d'un nombre fixe de particules par processeur que nous avons appelé découpage par nombre. La décomposition spatiale tient en fait compte de la localité des interactions et ainsi engendre une optimisation similaire à celle introduite par la méthode des cellules. Cette méthode limite donc le nombre de communications et la quantité d'information transférée. Par contre la répartition de la charge n'est pas forcément optimale, en particulier pour nos simulations hors équilibre qui engendre un gradient de densité non négligeable. En ce qui concerne le découpage en nombre, la répartition de la charge peut se faire de manière optimale, mais par contre les communications ne sont pas négligeables. Sachant que la répartition de la charge par processeurs est un point fondamental, nous avons opté pour un découpage par nombre qui est relativement simple à mettre en place.

Cela signifie que nous avons attribué à un processus un nombre défini de particules à traiter soit, pour N particules et n processus :

- les particules numérotées de 1 à l'entier le plus proche de N/n seront traitées par le processeur 0, les particules numérotées de $1+(N/n)$ à $2(N/n)$ seront traitées par le processeur 1 et ainsi de suite ;
- le processeur 0, dans le cas de mélange, traite les particules A de 1 à N_A/n et les particules B de $(n-1)*(N_B/n)$ à N_B et ainsi de suite où N_A et N_B sont le nombre de particules A et B .

Cette astuce a été utilisée car répartir le nombre de particules ne suffit pas à bien distribuer la charge, c'est au niveau de la répartition du nombre de forces d'interaction que l'effort doit être porté. Or, du fait du principe d'action-réaction, seulement la moitié des forces d'interaction est calculé. Ainsi vu l'algorithme utilisé, le nombre de forces d'interaction calculé décroît avec le numéro de la particule pour une espèce donnée. Ceci explique le pourquoi de notre manière de répartir les particules sur les processeurs. En utilisant cette approche et cette petite astuce, le calcul des forces est parfaitement parallélisé avec une différence maximale de charge entre les processeurs de l'ordre du pour cent. De plus nous n'avons pas de limitation quant au nombre de processus que nous pouvons choisir, qu'il soit pair ou impair.

Afin de juger de la qualité réelle de la parallélisation, il est nécessaire d'évaluer l'efficacité des programmes en fonction du nombre de processeurs. L'efficacité, pour un nombre de processus donné, caractérise une valeur qui, multipliée par le nombre de processus, est égale à l'inverse du rapport du temps d'exécution multiprocesseur sur le temps d'une simulation monoprocesseur. Elle s'écrit donc comme :

$$e = \frac{t_1}{Pt_p} \quad (\text{III.70})$$

où t_1 est le temps de cycle en monoprocesseur et t_p le temps de cycle sur P processeurs. Cette efficacité indique donc le rendement d'un programme sur P processeurs.

IV) Résultats préliminaires

1) Résultats sur les algorithmes

Pour tous les résultats présentés dans ce chapitre l'approximation à un fluide de van der Waals à été utilisé (voir relations (III.28), (III.30), (III.31)) lorsque les coordonnées thermodynamiques sont exprimées en variables réduites.

a) Sur la parallélisation

Les résultats présentés correspondent à des simulations effectuées sur un système de 4000 particules de méthane à une température de 300 K et une densité de $0,6 \text{ g/cm}^3$. Les simulations sont réalisées à l'équilibre et les résultats correspondent à 2000 itérations sur un Cray T3E de l'IDRIS. Le programme évalué comporte l'ensemble des calculs de propriétés physiques à l'équilibre. Des tests ont été réalisés pour un nombre de processeurs allant de 1 à 32, dans tous les cas à un processus correspond un processeur.

1) Répartition de la charge

Afin de vérifier la qualité de la parallélisation, nous avons, grâce au logiciel PAT, évalué le nombre d'opérations effectuées par chaque processus pendant une simulation. Ce programme permet également d'évaluer la charge par processeurs, ainsi que la répartition du temps passé dans les différentes parties du programme.

Nous avons tout d'abord évalué la répartition du temps passé au sein des différentes routines du programme. Conformément aux résultats d'une précédente étude (Simon, 1997) nous avons mesuré que 87 % du temps de simulation était passé dans le calcul des forces pour un calcul monoprocesseur. Ce résultat conforte notre choix d'avoir prêté une attention toute particulière à la parallélisation des routines calculant les interactions moléculaires, qui sont le cœur même d'un programme de dynamique moléculaire.

En comparant le nombre d'opérations exécutées pendant une simulation avec 1 processus par rapport à une réalisée sur plusieurs, il est apparu que seulement un peu moins de 1 % du programme n'était pas parallélisé. Ainsi, dans la parallélisation de notre logiciel, le facteur limitant n'est donc pas, ou peu, la qualité de la parallélisation en elle même.

En calculant, pour des simulations avec 2, 4 et 16 processeurs, le rapport entre le nombre d'opérations par processus et sa valeur moyenne, nous avons pu évaluer la répartition de la charge. Cette distribution de charge en fonction du nombre de processus est donnée sur la figure (IV.1).

Dans tous les cas le processus 0 est celui qui est le plus chargé, ceci venant du fait qu'étant le processus maître, il collecte et envoie toutes les données partagées, de plus il réalise les calculs concernant les propriétés physiques. En ce qui concerne les processus esclaves, pour les trois cas évalués, le nombre d'opération réalisé oscille dans une fourchette de $\pm 2 \%$ par rapport à la valeur moyenne.

Le surplus de charge supporté par le processus 0, peut être expliqué par le fait que c'est ce dernier qui effectue, par défaut, les opérations qui ne peuvent être parallélisée. Or comme environ 1 % du programme n'est pas parallèle, l'écart de charge entre le processus maître et les autres devient de moins en moins négligeable avec le nombre de processeurs. Cette différence incompressible, induite par la partie non parallélisée, croît linéairement avec le

nombre de processus. Ainsi, comme le montre la figure (IV.1), pour seize processeurs, le processus maître effectue environ 13 % d'opérations en plus que les autres.

Enfin, en ce qui concerne les autres processus, les écarts de charges sont faibles, au maximum de l'ordre du pour cent pour 16 processeurs, ce qui confirme le fait que la parallélisation du calcul des forces est correctement implémentée.

2) Efficacité

Afin de juger de la qualité réelle de la parallélisation, il est nécessaire d'évaluer l'efficacité des programmes en fonction du nombre de processeurs. L'efficacité, pour un nombre de processus donné, caractérise une valeur qui, multipliée par le nombre de processus, est égale à l'inverse du rapport du temps d'exécution multiprocesseur sur le temps d'une simulation monoprocesseur. Mathématiquement elle s'exprime par la relation (III.70).

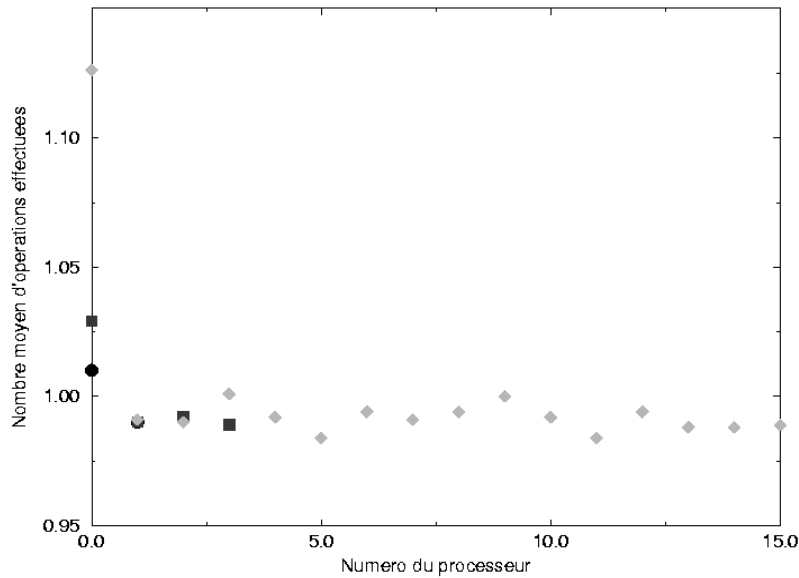


Figure (IV.1) : Répartition de la charge pour deux (●), quatre (■) et seize processeurs (◆).

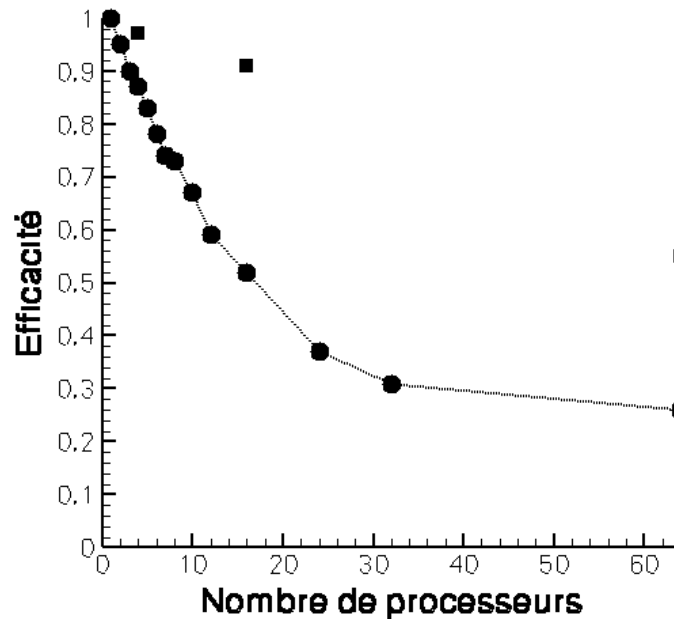


Figure (IV.2): (●)Efficacité en fonction du nombre de processeurs, (■) résultats de (Simon, 1997)

La figure (IV.2) indique que la décroissance de l'efficacité en fonction du nombre de processeurs est monotone et relativement rapide. L'efficacité qui est de 95 % sur 2 processeurs, tombe à 52 % pour 16 et est seulement de 31 % pour 32. Il faut noter également que notre efficacité décroît bien plus vite que celle obtenue par (Simon, 1997). On peut l'imputer probablement au langage de passage par interface choisi qui dans notre cas semble gérer moins efficacement les échanges inter processeurs..

D'après les résultats précédemment présentés sur la qualité de la parallélisation en elle même, la chute de l'efficacité ne peut être imputée uniquement à cette cause. En fait cette baisse de l'efficacité est essentiellement due aux échanges inter processeurs, fondement de MPI. En effet si seulement 2% du temps sur 2 processeurs est passé dans les instructions MPI, pour 16 processeurs ce chiffre se monte à 32 %. Temps qui, cumulé à la différence de charge, correspond à la perte d'efficacité.

Ces échanges de données entre processeurs sont une étape obligatoire lorsque l'on utilise MPI. Ils correspondent, dans notre logiciel, à deux étapes différentes dans le déroulement de l'exécution du programme décrit dans l'annexe H:

- I) L'envoi à chacun des processus des positions de l'ensemble de particules, juste avant le calcul de la dynamique. En effet deux particules moyennes peuvent appartenir à deux processus différents.
- II) La récupération et la sommation de toutes les forces obtenues par chacun des processus afin de déduire la force totale s'appliquant à chacune des particules après le calcul de la dynamique.

Dans le reste du programme, excepté en entrée et en sortie où de nouveaux échanges sont nécessaires, l'ensemble des calculs est effectué sur les processus séparément puis sommé. Néanmoins d'autres échanges sont parfois nécessaires pour le calcul de certaines propriétés, tension interfaciale, coefficient d'autodiffusion ... L'ensemble de ces échanges prend un temps non négligeable, qui croît fortement avec le nombre de processus impliqué. Par ailleurs, au sein des instructions MPI ce sont les nombreuses opérations de réductions (combinaison d'une récupération et d'une sommation de données réparties) qui pénalisent le plus les temps d'exécution.

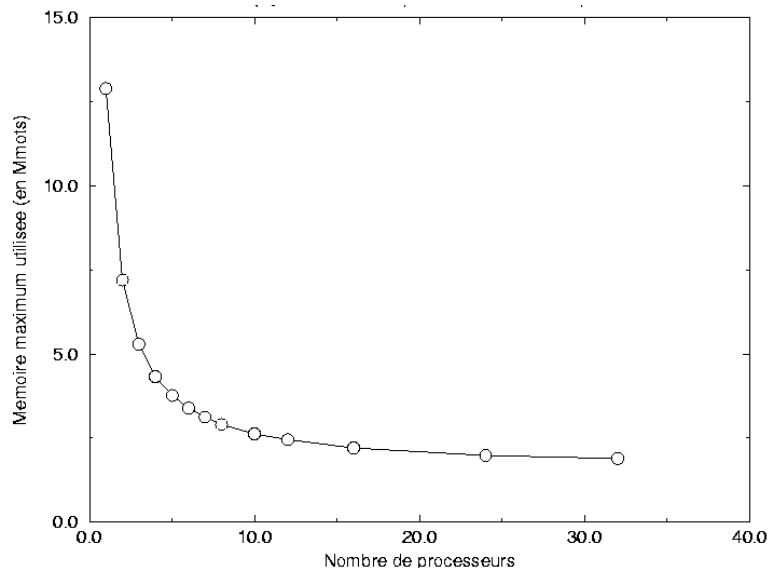


Figure (IV.3) : Mémoire vive nécessaire par processeurs en fonction du nombre de processeurs utilisés.

3) Taille mémoire

Outre la réduction des temps de calculs, la parallélisation permet de simuler de plus gros systèmes qu'en monoprocesseur sur des machines à mémoire distribuée. En effet, la répartition des tâches implique également une répartition de la mémoire nécessaire par processeur et par la même un découpage des besoins en mémoire vive.

Nous avons donc mesuré la taille mémoire utilisée par processus lors de la mise en place de la parallélisation. Cette réduction devrait être, a priori, proportionnelle au nombre de processeurs et décroître linéairement pour une parallélisation parfaite. La figure (IV.3), indique bien une forte décroissance des besoins en mémoire par processeurs, mais qui n'est pas du tout linéaire. En effet, la taille mémoire maximum demandée, figure (IV.3), tend vers une valeur limite qui correspond à la mémoire nécessaire pour des tableaux de dimensions très petites. Cette contrainte, en plus des nombreux scalaires qui sont utilisés, implique cette limite dans la réduction de la taille mémoire nécessaire. Néanmoins, dans ces conditions, grâce à la parallélisation il est possible de diviser par 3 la taille mémoire par processus en utilisant seulement 4 processeurs.

b) Mise en place de l'algorithme hors équilibre

1) Sur un corps pur

La première étape lors de l'utilisation d'un algorithme est de vérifier sa capacité à engendrer ce pourquoi il est conçu. Pour ce faire nous avons appliqué l'algorithme HEX, les résultats avec PEX et TEX étant tout à fait semblable, afin de vérifier sa capacité à générer un gradient de température au sein d'un fluide pur.

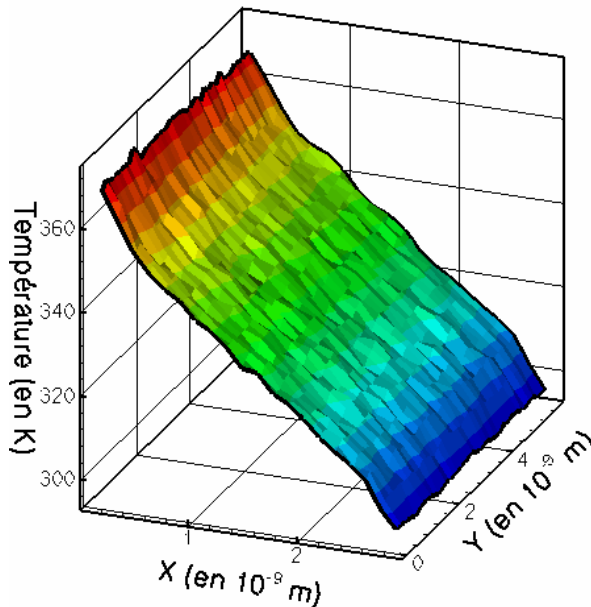


Figure (IV.4) : Etablissement du gradient de température lors de l'application de l'algorithme HEX sur du méthane pur.

Nous avons choisi d'appliquer cet algorithme sur du méthane pur en phase supercritique à $T=330,8$ K et $\rho=217,6$ kg/cm³. Dans ces conditions thermodynamiques par le biais de la simulation numérique nous avons calculé la pression, $P=39,6\pm 0,1$ MPa. Ce qui correspond, en variables thermodynamiques réduites à $T^*=2,273$, $\rho^*=0,4227$ et $P^*=1,018$.

La simulation a été réalisée avec un pas de temps de 5.10^{-15} s, un rayon de coupure de 2,5 fois la valeur des diamètres atomiques sur un système composé de 2 fois 750 particules. C'est à dire que nous avons considéré un « mélange » de deux fois la même espèce, en l'occurrence du méthane. Les résultats présentés correspondent à une moyenne sur 3.10^6 itérations, après avoir écarté les 5.10^5 premières itérations afin de s'assurer de l'atteinte de l'état stationnaire du gradient de température. Le flux de chaleur est imposé suivant la direction x . La zone chauffée, en ne considérant qu'une demi-boîte est situé sur la couche n°1, comprise entre $x=0$ et $x=1,77$ Å, et la partie refroidie correspond à la couche n°16, soit entre $x=26,62$ Å et $x=28,39$ Å. Pour effectuer les mesures locales nous avons découpé la boîte de simulation en un maillage $40*40$ suivant les axes x et y .

Comme nous le montre la figure (IV.4), qui représente une demi-boîte de simulation, le gradient de température s'établit bien le long de l'axe x . Par ailleurs il est bien linéaire, suivant ainsi la loi de Fourier, excepté aux deux extrémités, là où sont réalisées les modifications introduites par l'algorithme HEX. Cette non linéarité peut être expliquée par le fait que la pression n'est pas constante dans ces couches (Simon, 1997) et introduit par la même une contribution au flux de chaleur. Ce comportement particulier n'introduit pas de difficulté au niveau des résultats que nous présenterons tout au long de ce document, les couches extrêmes étant éliminés lors de l'évaluation des divers gradients.

On peut remarquer, par ailleurs, que le gradient de température est gigantesque, mais reste néanmoins linéaire. L'imposition de flux de chaleur de l'ordre du Gigawatts/m² est classique dans l'approche hors équilibre directe et est conditionnée par la nécessité d'avoir un gradient important afin que le bruit thermique puisse rester négligeable.

Il faut néanmoins éviter de franchir, au sein de la boîte de simulation, des zones de transitions de phase pour que le résultat ait un sens. Par ailleurs, des contributions du second ordre peuvent apparaître dans certaines conditions, mais pour toutes nos simulations nous supposons les coefficients de Burnett comme négligeables (Evans et Morris, 1990).

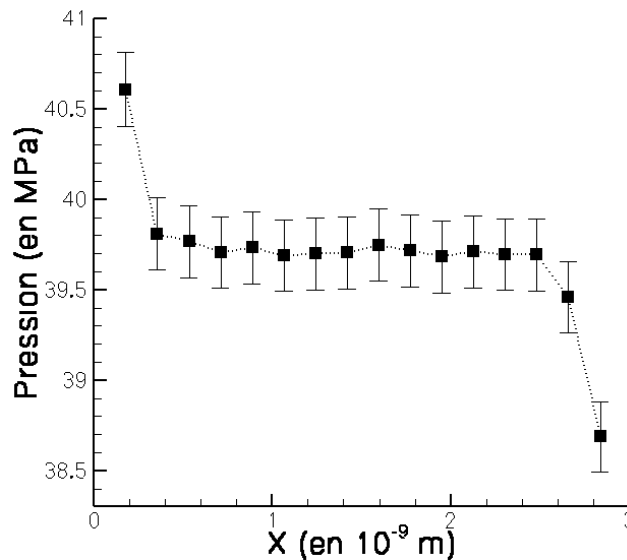


Figure (IV.5) : Evolution de la pression le long du gradient de température dans du méthane pur.

Comme le système est à l'équilibre mécanique, la pression doit être constante sur toute la boîte de simulation. Afin de le vérifier nous avons évalué localement la pression, en appliquant l'expression (III.46) dans chaque couche. Ceci même si effectivement le calcul de la pression locale peut entraîner des difficultés de par la manière de répartir les contributions associées à chaque couche étudiée (Wold, 1998). Comme le montre la figure (IV.5), dans les

zones d'application de l'algorithme HEX, la pression est différente de celle au sein du reste du domaine de simulation. Ceci confirme la forte influence de l'algorithme de mise hors équilibre sur la dynamique du fluide dans les zones où sont appliquées les modifications. Ce résultat concernant la pression est en accord avec ce qu'avait obtenu (Simon, 1997). Néanmoins il semble qu'en utilisant une méthode récente pour le calcul de pression dans les milieux inhomogènes (Todd et al., 1995) comme c'est le cas ici, fasse apparaître l'équilibre mécanique sur toute la boîte de simulation (Rousseau, 2003). Ce non équilibre mécanique ne serait donc qu'un artefact de la méthode de calcul de la pression.

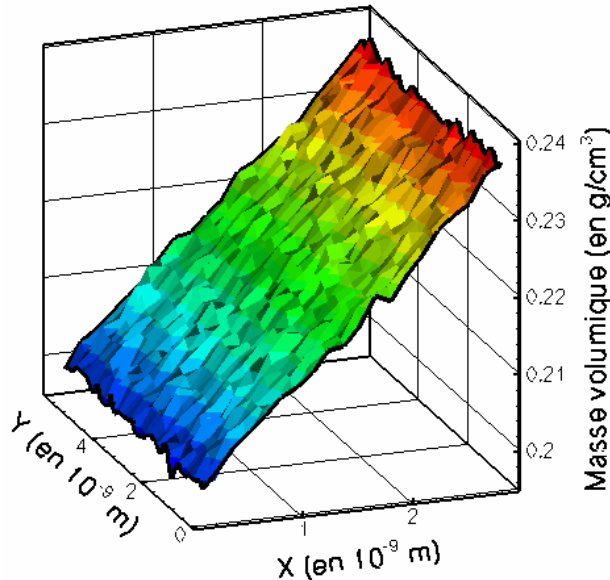


Figure (IV.6) : Etablissement du gradient de masse volumique lors de l'application de l'algorithme HEX sur du méthane pur.

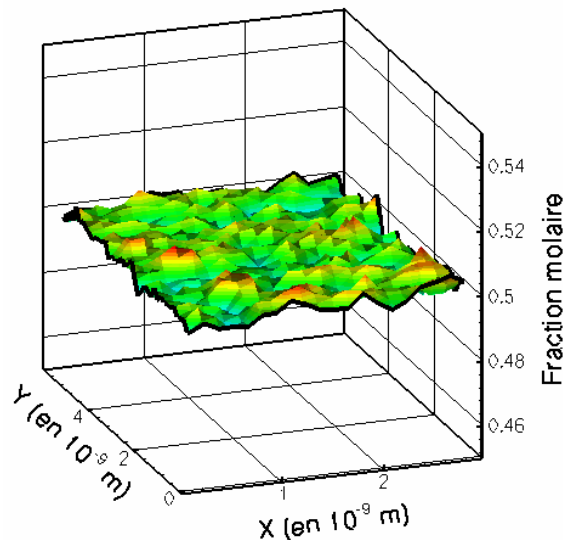


Figure (IV.7) : Fraction molaire de l'espèce 1 dans un mélange binaire composé de deux fois du méthane.

Si l'on s'attarde maintenant sur l'évolution de la masse volumique au sein du système hors équilibre, figure (IV.6), il apparaît clairement que celle-ci n'est plus homogène sur tout le système. En effet, il existe un gradient linéaire de masse volumique de signe opposé à celui de la température. Celui-ci est provoqué par le couplage entre gradient de température et

équilibre mécanique qui induit que le système, afin d'être localement à l'équilibre, répond par un gradient de masse volumique. Ainsi, la pression étant constante, l'augmentation locale de température est compensée par un abaissement de la masse volumique, comme les figures (IV.4) et (IV.6) le montre

On pourrait d'ailleurs exploiter cette réponse du système pour calculer, à partir des gradients de température et de masse volumique, différentes grandeurs thermodynamiques.

Par ailleurs, afin de vérifier que notre programme n'engendrait pas de thermodiffusion numérique nous avons évalué la fraction molaire de notre « mélange » de deux fois le même composé. Comme l'indique la figure (IV.7), nous n'avons pas d'artefact de simulation et la fraction molaire, aux erreurs statistiques près, est toujours égale à $\frac{1}{2}$ dans toute la boîte de simulation. Ce qui, heureusement n'indique aucune migration d'une espèce par rapport à une autre. Ainsi notre programme de simulation de la dynamique moléculaire n'introduit pas d'anisotropie dans le traitement des forces d'interactions qui aurait induit une migration relative des particules d'un corps purs traité comme un mélange.

2) Sur un mélange binaire

Suite aux résultats sur un fluide pur, nous avons cherché à vérifier que ces méthodes hors équilibre directe, basée sur une modification des conditions limites, permettait d'appréhender la thermodiffusion dans un mélange binaire. Pour ce faire nous avons appliqué l'algorithme HEX sur un mélange équimolaire de méthane et *n*-décane en phase supercritique à $T=802,7$ K et $\rho=337,43$ kg/cm³. Nous avons calculé une pression $P=31,4$ MPa. En coordonnées réduites, en utilisant l'approche à un fluide de van der Waals, cela correspond à $T^*=2,273$, $\rho^*=0,4227$ et $P^*=1,058$.

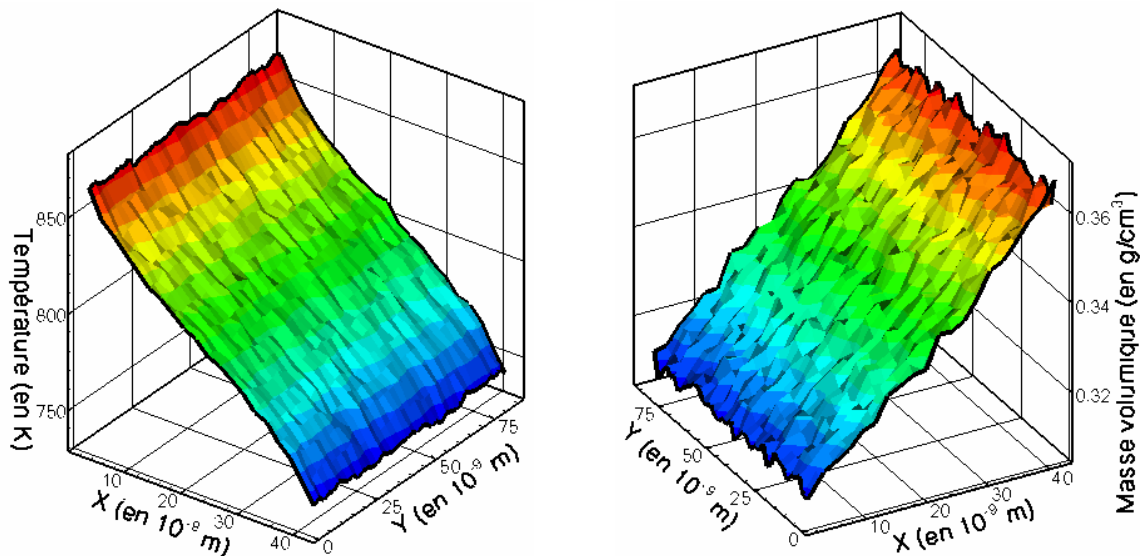


Figure (IV.8) : Etablissement du gradient de température, à gauche, et du gradient de masse volumique, à droite, lors de l'application de l'algorithme HEX sur un mélange équimolaire méthane/*n*-décane.

La simulation a été réalisée avec un pas de temps de $5 \cdot 10^{-15}$ s, avec un rayon de coupure de 2,5 fois la valeur des diamètres atomiques sur 1500 particules. Les résultats présentés correspondent à une moyenne sur 10^7 itérations. Pour appliquer le flux de chaleur, la boîte de simulation a été découpée en 32 couches suivant l'axe *x*.

Après un temps très court, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, le gradient de température s'établit dans la boîte de simulation. Comme pour le méthane pur ce gradient est

linéaire sur la demi-boîte de simulation, excepté au niveau couches limites le long de l'axe x . Parallèlement, de par l'équilibre mécanique, le gradient de masse volumique s'établit avec un signe opposé à celui du gradient de température comme le montre la figure (IV.8). Le comportement est donc cohérent d'un point de vue thermodynamique.

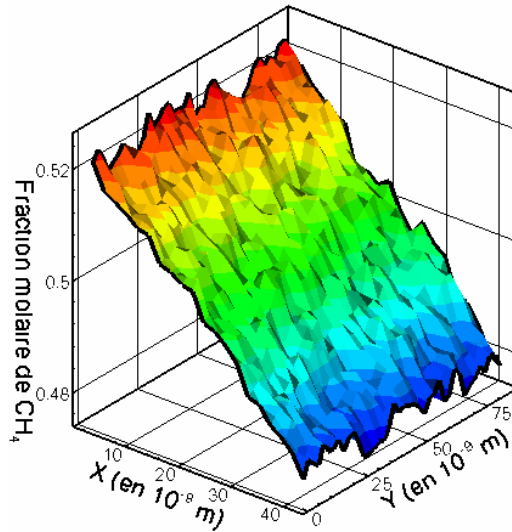


Figure (IV.9) : Gradient de fraction molaire du méthane au sein d'une demi boîte d'un mélange équimolaire méthane/n-décane soumis à un gradient de température suivant l'axe x .

Si l'on évalue la fraction molaire du méthane on s'aperçoit que celle-ci n'est plus homogène le long du gradient de température comme précisé par la figure (IV.9). Le gradient de fraction molaire qui apparaît est le signe qu'il y a eu effectivement thermodiffusion. En effet la seule force externe appliquée est celle liée au gradient de température. Par ailleurs ce gradient est linéaire et permet donc, combiné à la mesure du gradient de température, d'évaluer directement le facteur de thermodiffusion. Dans l'exemple choisi, la figure (IV.9) nous indique que, relativement au n -décane, le méthane tend à migrer vers les zones chaudes ce qui est en accord avec les connaissances actuelles sur la thermodiffusion.

Nous avons voulu également savoir quel était, des deux composés, celui qui « participait » le plus activement à la création de ce gradient de fraction molaire.

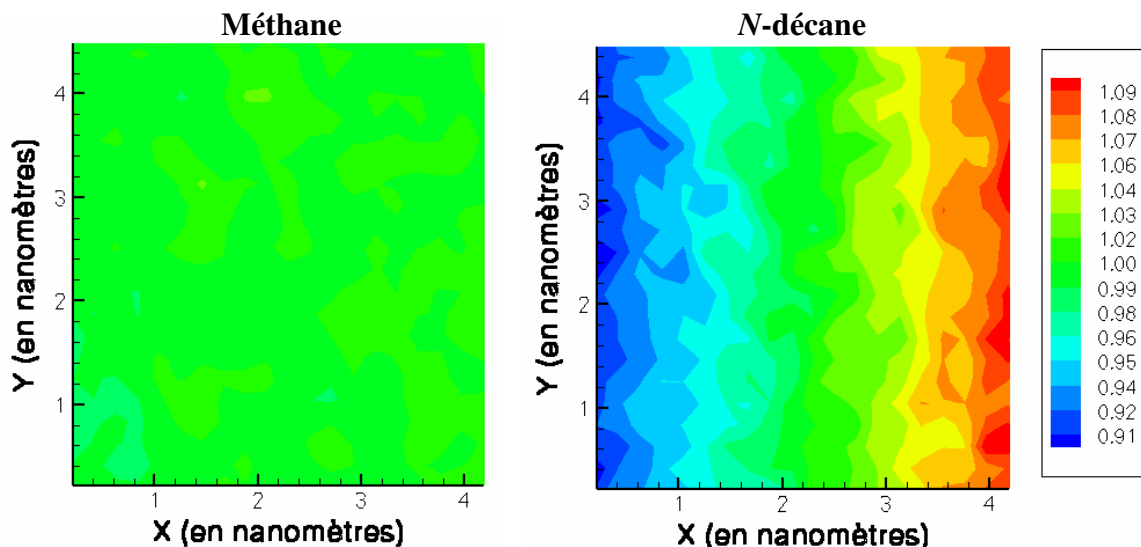


Figure (IV.10): Répartition normalisée des particules de méthane et de n -décane soumises à un gradient de température le long de l'axe x .

Sur les deux graphes de la figure (IV.10) le nombre de particules par unité de surface a été normalisé de telle manière que la valeur moyenne soit égale à l'unité. Ainsi, dans la suite, lorsque nous parlerons de répartition ou de distribution normalisée de particules, cela correspondra donc à la densité numérique divisée par la valeur moyenne sur l'ensemble du système.

Cette figure nous montre que, contrairement à ce qui se passe en phase liquide (Colombani et al., 2002), (Galliéro, 2000), (Reith, 1998), c'est le composé le plus lourd, en l'occurrence le *n*-décane, qui participe le plus à la création du gradient de fraction molaire. Il migre préférentiellement vers les zones froides, tandis que le méthane reste quasiment homogène sur l'ensemble de la demi-boîte. Il apparaît donc que, suivant l'état thermodynamique, c'est l'un ou l'autre des composés qui « engendre » le gradient de fraction molaire. Ce lien apporte une difficulté de plus dans la recherche d'un modèle macroscopique associé à la thermodiffusion. Ce n'est donc pas forcément le composé le plus diffusif, en masse, qui engendre le gradient de fraction molaire.

On peut penser que parmi les deux composés il y en a un qui est plus sensible à la force extérieure, en l'occurrence le gradient de température. Ainsi si l'on se place en phase liquide le mélange chauffé va tendre vers un état gazeux. Or le méthane est le composé qui va « provoquer » l'apparition de bulles, et il va donc avoir tendance à migrer vers les zones chaudes. Alors qu'en phase gazeuse le mélange refroidi va se rapprocher d'un état liquide. Or dans cette configuration c'est le *n*-décane qui va induire l'apparition de gouttes, et il va donc avoir tendance à migrer vers le froid. Cette explication, purement thermodynamique, est en accord avec nos résultats.

3) Sur un mélange ternaire

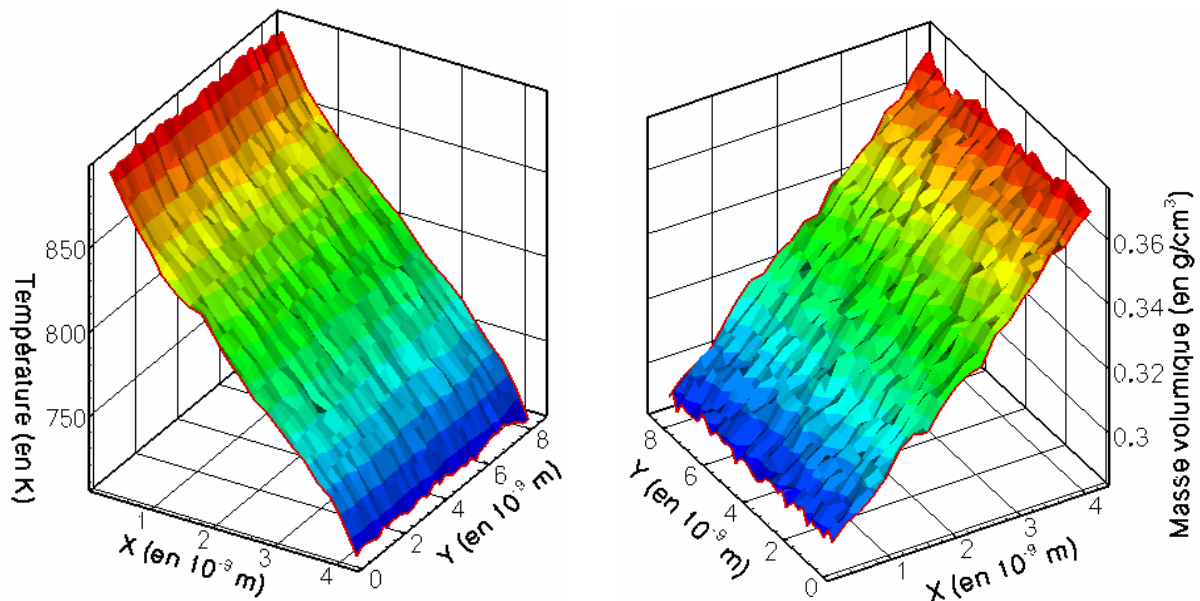


Figure (IV.11) : Champs de température, à gauche, et de masse volumique, à droite, lors de l'application de l'algorithme HEX sur un mélange équimolaire méthane/*n*-pentane/*n*-décane.

Dans la continuité des résultats précédents nous avons appliqué l'algorithme HEX à un mélange ternaire, chose qui n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée. L'optique étant de pouvoir faire une étude de ces mélanges ternaires qui introduisent des difficultés de formalisme et qui sont une porte d'entrée vers les systèmes multiconstituants. Le mélange étudié est composé équimolairement de méthane, de *n*-pentane et de *n*-décane. Il est lui aussi en phase supercritique à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Pour ce mélange nous avons calculé une

pression réduite $P^*=1,045$. Ce qui correspond en variables thermodynamiques non réduites à $T=799$ K, $\rho=0,3288$ g/cm³ et $P=30,98$ MPa.

Les paramètres numériques de la simulation sont les mêmes que pour le mélange binaire précédent. La valeur du flux de chaleur appliqué est 50% plus élevée que pour le mélange précédent.

De même que pour les deux exemples précédents, le gradient de température est linéaire sur la demi-boîte de simulation, excepté au niveau des couches limites. De la même manière, de par l'équilibre mécanique, un gradient de masse volumique linéaire s'est établi avec un signe opposé à celui du gradient de température comme le montre la figure (IV.11). Les comportements thermique et thermodynamique de ce mélange ternaire semblent donc cohérent.

Quand on analyse les courbes de la figure (IV.12), on voit qu'il y a bien eu thermodiffusion et qu'une migration relative des espèces les unes par rapport aux autres s'est instaurée. De plus les gradients de fractions molaires sont linéaires et permettent donc d'estimer directement le facteur ou le rapport de thermodiffusion.

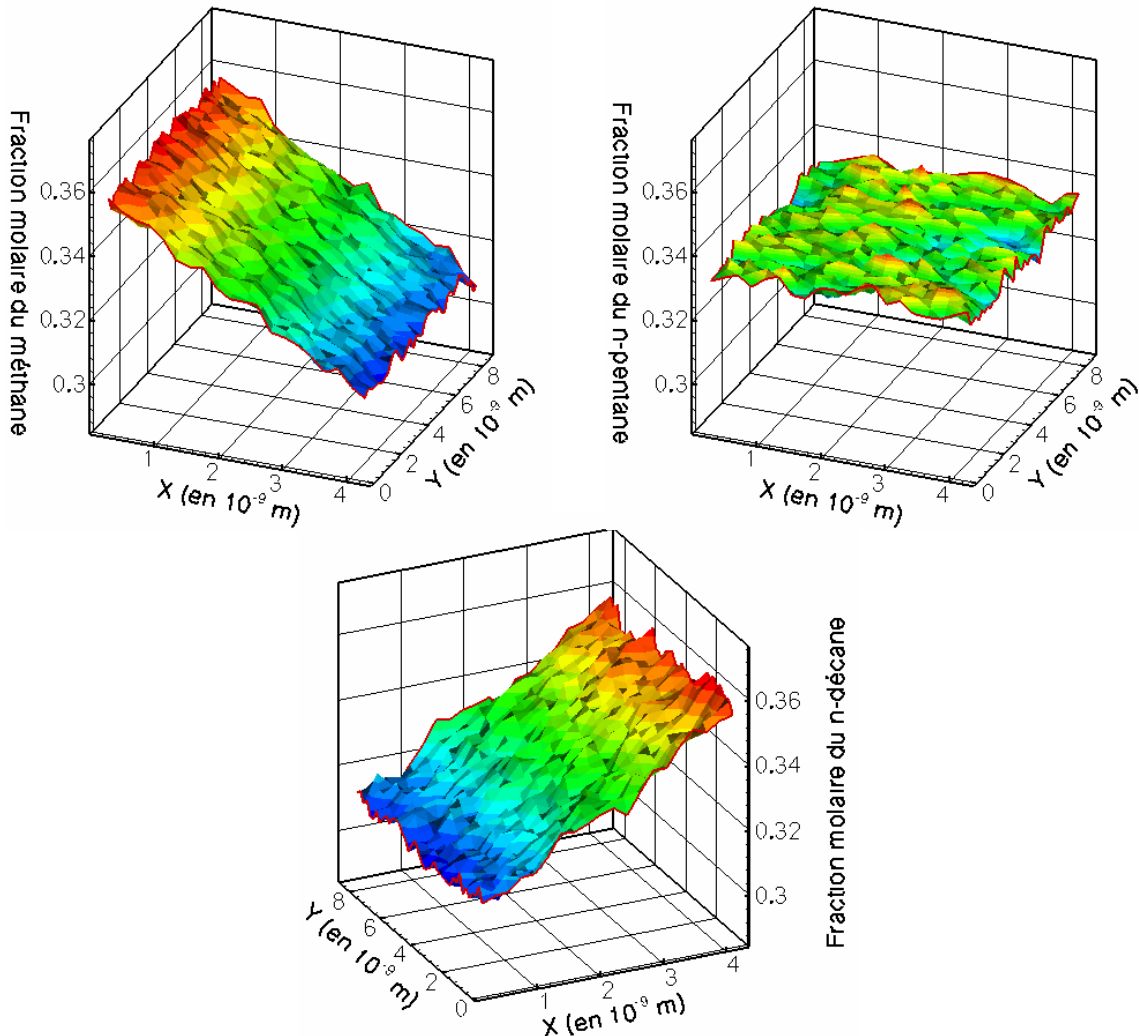


Figure (IV.12) : Fractions molaires des différents composés d'un mélange équimolaire méthane/n-pentane/n-décane après application d'un gradient thermique suivant x.

Pour ce mélange il apparaît que, relativement aux deux autres espèces, le composé le plus lourd a tendance à migrer vers les zones froides. Ce résultat est en accord avec les quelques

règles empiriques qui ont été établies. Par ailleurs le *n*-pentane dans cette configuration ne subit quasiment aucune thermodiffusion par rapport aux deux autres espèces. Ce résultat peut être en partie expliqué en terme de composé équivalent dont nous traiterons dans la suite du document.

Comme sur la figure (IV.10), la répartition des particules donnée sur la figure (IV.13) a été normalisée de telle manière qu'à l'équilibre cette valeur soit égale à l'unité. Ces graphes nous indiquent que ce sont les composés les plus lourds qui engendrent les gradients de fraction molaires, le méthane restant réparti de manière quasiment homogène dans toute la boîte de simulation. On voit ainsi que le *n*-décane migre plus que le *n*-pentane qui lui même se déplace plus que le méthane vers les zones froides de la boîte de simulation. Une explication thermodynamique similaire à celle que nous avons fournie pour le mélange binaire semble à même d'expliquer le fait que ce soit les composés les plus lourds qui se déplacent dans ces conditions supercritiques de gaz dense

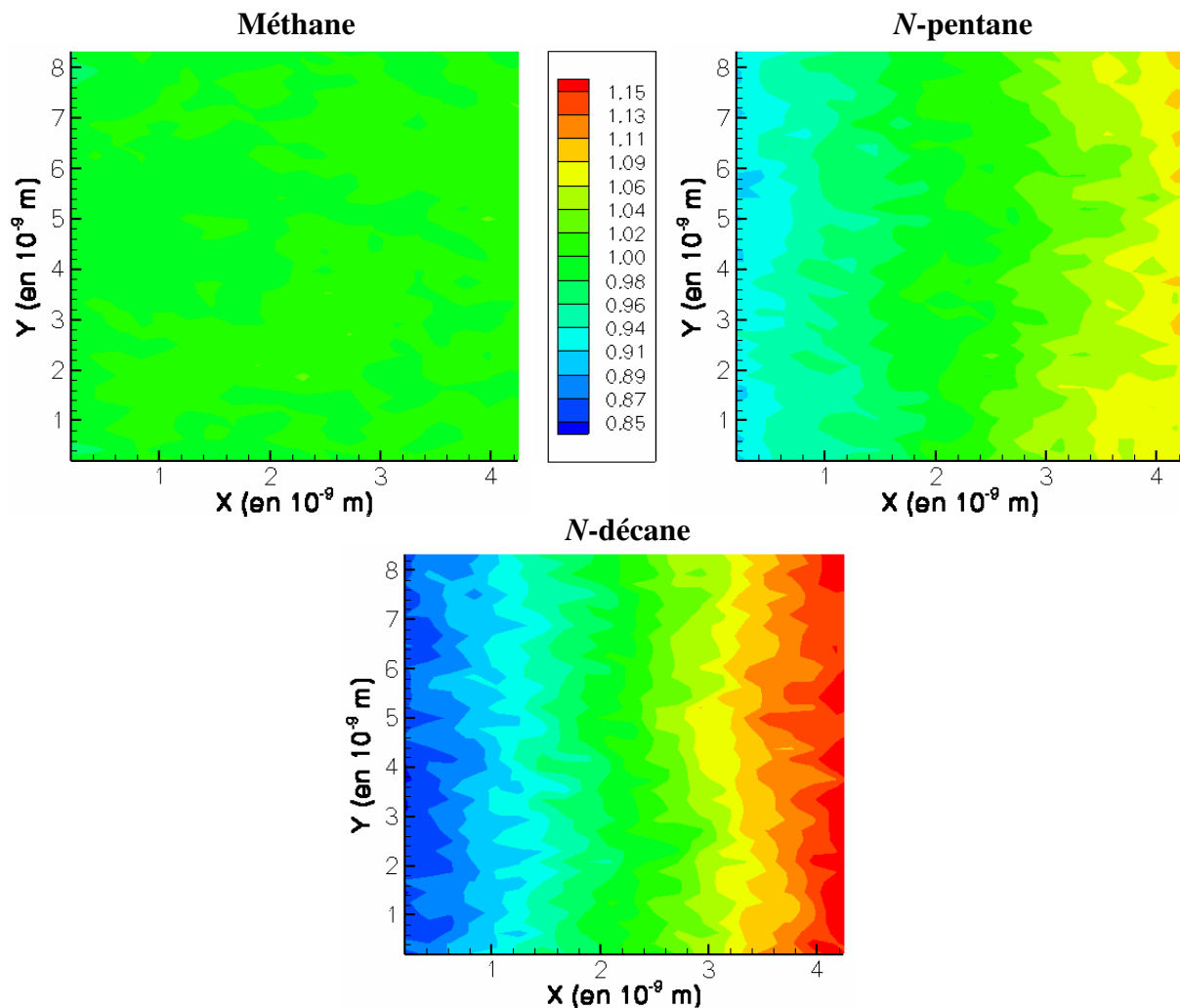


Figure (IV.13): Répartition normalisée des particules d'un mélange équimolaire de méthane, de *n*-pentane et de *n*-décane soumis à un gradient de température le long de l'axe *x*.

Ces résultats cohérents indiquent que notre programme est valide lorsqu'il est appliqué à des mélanges ternaires et permet d'appréhender ces situations complexes.

c) Choix de l'algorithme de mise hors équilibre

Comme dans toute démarche de simulation numérique, une attention toute particulière doit être portée à l'étude des différents algorithmes existant, afin d'utiliser, si possible, le plus performant. De même, une étude de sensibilité aux paramètres purement numériques est fondamentale, car elle permet de valider les résultats obtenus pour une méthodologie et un modèle donné.

La démarche de simulation numérique que nous avons choisie, dite de dynamique moléculaire hors équilibre directe, peut être réalisée par trois algorithmes différents, HEX, TEX et PEX, tels que nous les avons défini dans le chapitre III.7.d.1.

Ces approches, bien qu'algorithmiquement différentes, restent semblables dans l'idée directrice, à savoir un échange d'énergie cinétique entre différentes parties de la boîte de simulation, tout en conservant les conditions périodiques. Assez étonnamment il n'existe pas dans la littérature de comparaison directe entre ces différentes approches.

La première étape a été de vérifier leur capacité à fournir des résultats cohérents entre eux sur la thermodiffusion pour un mélange donné. Pour ce faire nous avons choisi deux mélanges équimolaires de méthane/*n*-décane dans des conditions thermodynamiques différentes. Un en phase liquide à $T^*=0,977$ et $\rho^*=0,8227$ et un en phase supercritique à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Soit pour le premier mélange une température de 311K et une masse volumique de 656,7 kg/m³ et pour le second une température de 802,7K et une masse volumique de 337,43 kg/m³.

Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones des deux composés ont été tirés de (Simon et al., 1999), excepté que pour le mélange en phase supercritique nous avons pris $k_{ij}=0$. Le système simulé est composé de 3000 centres de forces pour le mélange liquide et de 1500 pour le mélange supercritique. Les simulations ont été réalisées avec un pas de temps de 5.10^{-15} s, avec un rayon de coupure de 2,5 fois la valeur des diamètres atomiques. Enfin l'ensemble des simulations a été mené pendant 17,5 millions pas de temps, soit $87,5.10^{-9}$ s. Les $12,5.10^{-9}$ premières secondes ont été écartées pour faire les mesures du facteur de thermodiffusion, afin de s'assurer de l'atteinte de l'état stationnaire (cf. chapitre II.1.c).

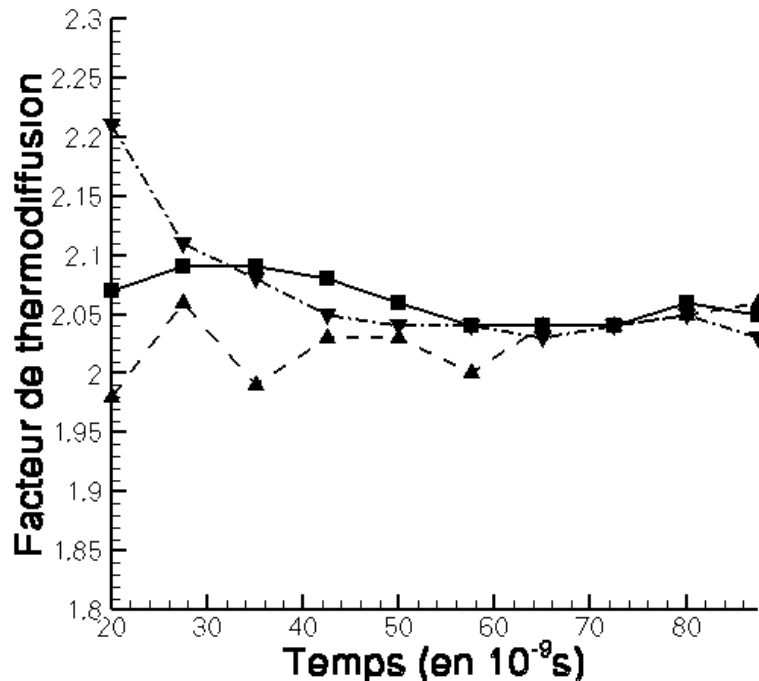


Figure (IV.14) : Evolution du facteur de thermodiffusion dans un mélange liquide équimolaire méthane/*n*-décane avec la durée de la simulation par trois méthodes hors équilibre différentes, (■) HEX, (▲) TEX et (▼) PEX.

Dans toutes les simulations nous avons noté une légère dérive de l'énergie totale du système n'excédant pas le pourcent, essentiellement traduite par une baisse de la température moyenne (Galliéro, 2000). Des trois méthodes c'est l'approche PEX qui limite le plus cette dérive. L'approche TEX, la plus intrusive, étant celle qui engendre la plus forte dérive. Afin d'éviter tout problème plus important dans d'autres configurations, nous avons introduit un thermostat qui s'active uniquement que lorsque la température moyenne diffère de plus de 5% de celle de consigne et ceci de manière ponctuelle dans le temps.

Les résultats obtenus avec les trois approches pour le facteur de thermodiffusion sur le mélange liquide sont en très bon accord entre eux. En effet nous avons obtenu, $\alpha_T=2,05\pm 0,05$ par la méthode HEX, $\alpha_T=2,06\pm 0,06$ avec PEX et $\alpha_T=2,03\pm 0,05$ avec TEX. Une simulation sur ce même système, utilisant l'algorithme HEX, avait été réalisée par Hafskjold (Simon et al., 1999) et il avait obtenu $\alpha_T=1,8\pm 0,1$. La différence de 15% entre les valeurs obtenues peut s'expliquer par deux aspects indépendants: la taille du système simulé, nous en parlerons par la suite, et la forme du potentiel utilisé qui est dans le cas d'Hafskjold un potentiel de Lennard-Jones splinés qui donne des résultats qui diffèrent de ceux utilisant un Lennard-Jones tronqué (Bordat et al., 2001), qui est le modèle pour lequel nous avons opté.

Comme le montre la figure (IV.14), les résultats convergent après un temps de l'ordre de 5.10^{-8} s. Sur cette figure, pour éviter une surcharge, les barres d'erreurs n'ont pas été indiquées, mais après cette durée de simulation les résultats fournis par les différentes approches sont dans les barres d'erreurs les unes des autres.

Pour ce qui concerne le mélange supercritique, les résultats sont également très satisfaisants. En effet nous avons obtenu $\alpha_T=1,4\pm 0,04$ par l'approche HEX, $\alpha_T=1,39\pm 0,05$ par TEX et $\alpha_T=1,39\pm 0,05$ avec PEX.

La figure (IV.15) indique clairement une convergence des résultats les uns par rapport aux autres. Par ailleurs tout comme sur la figure (IV.14), l'approche HEX est la plus régulière et la plus stable au cours du temps. Ainsi dans les deux mélanges, c'est la méthode qui donne le plus rapidement un résultat valide. Néanmoins, il est probable que pour d'autres mélanges ou d'autres conditions initiales cette remarque ne soit plus valide.

Nous avons également analysé la manière dont se comportait chacune de ces approches avec la réduction de la taille du système. Une étude plus poussée appliquée à HEX sera présentée dans la section suivante. Les simulations ont été réalisées sur les deux systèmes précédents mais cette fois ci seulement composés au total de 500 particules.

	HEX	TEX	PEX
Mélange liquide	$1,75\pm 0,12$	$1,69\pm 0,15$	$1,55\pm 0,14$
Mélange supercritique	$1,27\pm 0,09$	$1,24\pm 0,1$	$1,3\pm 0,09$

Tableau (IV.1) : Facteurs de thermodiffusion obtenus pour un petit système par les trois approches hors équilibre directes

Lorsque l'on compare les valeurs obtenues, données dans le tableau (IV.1) avec celles calculées précédemment sur les « gros » systèmes, il est manifeste que les diverses approches fournissent un facteur de thermodiffusion plus faible pour les simulations sur des systèmes plus petits. Cette différence étant induite par des effets de taille finie classiques en dynamique moléculaire (Haile, 1992). Cependant, il ne semble pas qu'il y ait une méthode qui soit nettement moins sensible que les autres à la taille du système. D'autres résultats non présentés ici confirme cette remarque. Il semble néanmoins qu'en phase liquide l'approche HEX soit la moins altérée par la taille du système (Galliéro, 2000).

Il existe d'autres arguments en faveur de l'approche HEX. Ainsi quand on la compare avec l'approche PEX, qui est la méthode la moins intrusive car elle conserve parfaitement quantité de mouvement et énergie totale du système, le fait que l'application du flux de chaleur s'effectue à chaque pas de calcul et non tous les M pas où M est de l'ordre de quelques centaines est un avantage indéniable. En effet il est probable qu'une excitation plus importante en amplitude, mais moins fréquente, va engendrer des oscillations dans le système. De plus il est possible que l'approche PEX excite certains modes préférentiellement au détriment d'autres. Ainsi (Calderon et Ashurst, 2002) ont montré que l'approche PEX appliquée au flux de quantité de mouvement induisait dans certains cas un flux qui n'était plus stationnaire et par la même une difficulté. De plus, de manière inhérente à la méthode PEX, on brise, lors des échanges de particules, des mouvements collectifs et donc des modes hydrodynamiques à grandes longueurs d'ondes. Modes qui contribuent certainement aux aspects diffusifs. Pour les deux autres approches les vecteurs vitesses étant seulement modulés en amplitude, cet effet bien que présent doit être de moindre importance.

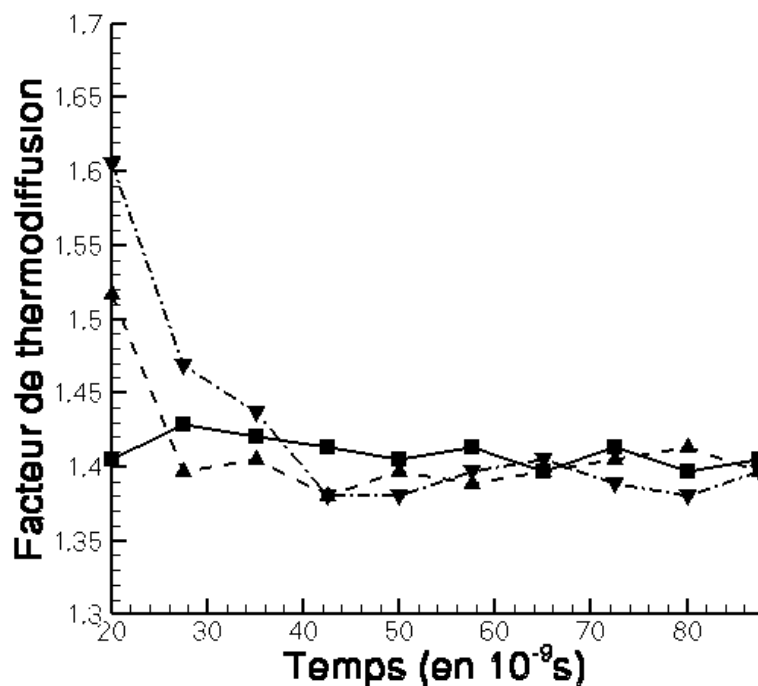


Figure (IV.15) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange supercritique équimolaire méthane/n-décane en fonction du temps de simulation par trois approches hors équilibre différentes, (■) HEX, (▲) TEX et (▼) PEX.

Quant à l'approche TEX, elle pose deux problèmes. En premier lieu elle implique deux recalages successifs des vitesses, contrairement à l'approche HEX qui n'en nécessite qu'une. Ceci afin d'obtenir la température désirée dans les couches thermalisées tout en maintenant la quantité de mouvement ainsi que l'énergie totale constants. De plus dans cette approche on impose le gradient de température et non le flux de chaleur, ce qui pose problème vis à vis de ce à quoi l'on abouti en terme de production d'entropie, voir annexe B.

Ces différentes constatations nous ont incité à choisir l'approche HEX pour toutes les simulations que nous avons menées par la suite.

2) Influence des paramètres de simulations

La dynamique moléculaire hors équilibre implique l'utilisation de divers paramètres numériques qui peuvent influencer les grandeurs calculées. Ces paramètres étant choisis de façon à optimiser le rapport qualité des résultats sur durée des simulations nécessaires. Ainsi, la dimension finie de la boîte de simulation, la taille du pas de temps d'intégration utilisé, la portée limitée des interactions traitées et le flux de chaleur imposé au système introduisent des modifications par rapport au cas idéal. Nous les avons fait varier systématiquement pour analyser leurs influences respectives sur les propriétés de transport, autodiffusion, conductivité thermique et thermodiffusion. Ces paramètres ont été adimensionnés de manière à pouvoir extrapoler les différents résultats obtenus à d'autres mélanges, ceci en utilisant les formules de l'annexe F.

Cette démarche fastidieuse mais importante, car à la base de tout travail numérique, n'a été menée que partiellement par quelques équipes et de manière déconnectée. Ceci est d'autant plus étonnant que la thermodiffusion est le processus de transport le plus sensible aux paramètres de modélisation (Chapman et Cowling, 1970). Les résultats sur l'influence de ces paramètres sur l'évaluation de la thermodiffusion par dynamique moléculaire peuvent être synthétisés ainsi :

- Il existe une controverse en ce qui concerne l'influence de la taille du système (Perronace et al., 2002a). Ainsi pour (Bordat et al., 2001), (Kincaid et al., 1992, 1994) cette influence n'est pas perceptible. Par contre pour (Erpenbeck, 1989) et (Vogelsang et al., 1987), les coefficients de transport décroissent avec le nombre de particules simulées. Néanmoins, d'une manière générale cette influence reste relativement faible en phase fluide contrairement à ce qui se passe en phase solide (Schelling et al., 2002) et est uniquement perceptible pour les systèmes composés de moins de 500 centres de forces. Il est pourtant probable que, de même que pour certaines grandeurs statiques où de transport (Haile, 1992), le concept de limite thermodynamique soit applicable et qu'il soit possible de faire un lien entre taille du système simulé et amplitude de la thermodiffusion.
- L'influence de l'amplitude du flux de chaleur imposé est pour l'ensemble des auteurs négligeable. En effet pour une large gamme de flux, les résultats obtenus restent, aux barres d'erreurs près les mêmes (Kincaid et Hafskjold, 1994), (Müller-Plathe et Reith, 2000). La difficulté provenant du choix d'un flux de chaleur n'induisant pas de changement de phase au sein du système, mais néanmoins assez important pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant. Les densités de flux typiquement utilisées sont de l'ordre du GigaWatts par mètre carré. Malgré tout le système répond de manière linéaire et le postulat de l'équilibre local semble être toujours valide (Hafskjold et Ratkje, 1995) !
- Il n'existe, à notre connaissance, qu'une seule étude visant à évaluer l'influence du rayon de coupure (Bordat et al., 2001). Ils ont trouvé que la thermodiffusion mesurée décroissait avec le rayon de coupure. Néanmoins, même pour un petit rayon de coupure, d'une valeur de 1,25, les résultats obtenus sont satisfaisants.

Nous avons donc cherché à évaluer l'influence séparée de ces paramètres, plus celle du pas de temps, sur les différentes propriétés de transport (Galliéro et al., 2003c). Le système simulé est un de ceux que nous avons utilisé précédemment, soit un mélange équimolaire de *n*-décane, composé n°1, et de méthane, composé n°2, en conditions supercritiques à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$.

Pour pouvoir comparer les influences relatives, les coefficients de transport ont été réduits par les résultats obtenus sur notre système de référence qui correspond à une simulation basée sur 1500 particules, 10^7 pas de temps $h=5.10^{-15}$ s, un rayon de coupure de $2,5\sigma$ et un flux de chaleur de $0,477 \text{ GW.m}^{-2}$. Soit en valeurs réduites, $V^*=3548$, $h^*=1,759.10^{-3}$, $r_c^*=2,5$ et

$J_U^* = 8,345 \cdot 10^{-2}$. Pour ces conditions, les valeurs de références sont $\alpha_T = 1,4 \pm 0,06$, $\lambda = (1,89 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ W/m.K}$, $D_{11} = (46,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{22} = (145 \pm 1,2) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les figures (IV.16) à (IV.19) indiquent la dépendance des grandeurs de transports réduites par leurs valeurs de références en fonction des différents paramètres adimensionnés pris séparément, les autres étant à leurs valeurs pour l'état de référence. Pour plus de lisibilité, les barres d'erreurs ne sont pas représentées mais elles sont comprises entre 3 et 12 % pour α_T et sont de quelques pourcents pour λ , D_{11} et D_{22} .

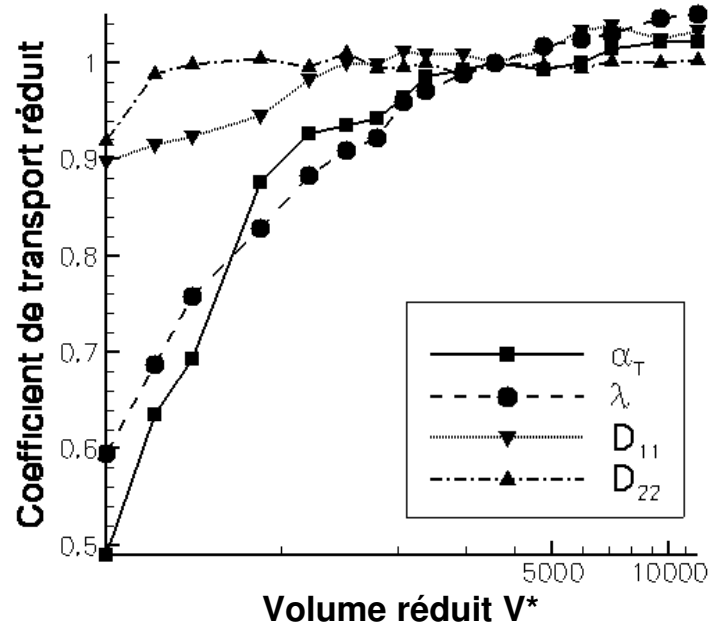


Figure (IV.16) : Influence de la taille d'un système sur les propriétés de transport calculées dans un mélange supercritique équimolaire de méthane/n-décane.

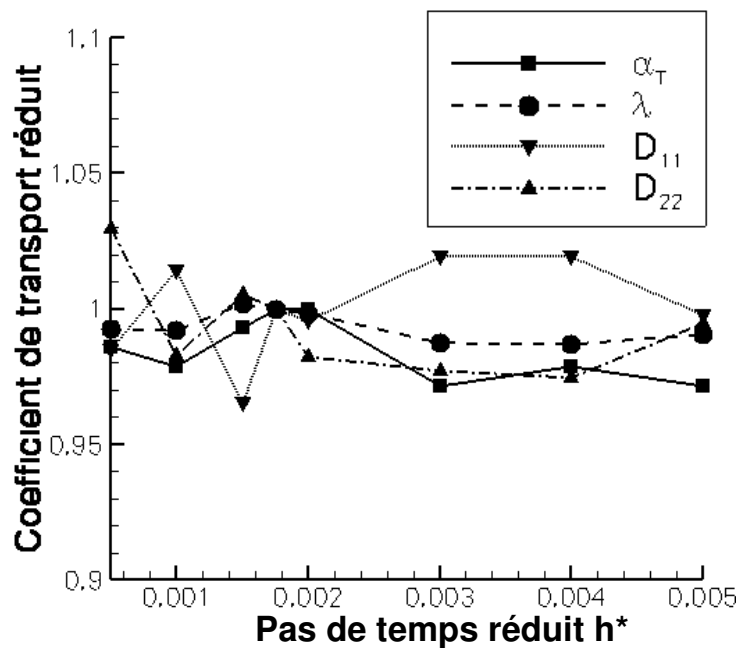


Figure (IV.17) : Dépendance des propriétés de transport calculées avec la longueur du pas d'intégration dans un mélange supercritique équimolaire de méthane/n-décane.

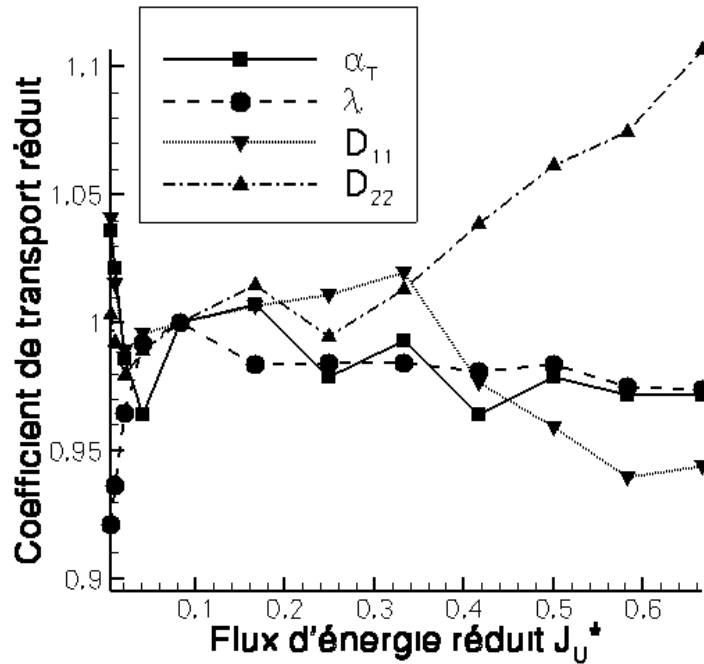


Figure (IV.18) : Influence du flux de chaleur imposé sur les propriétés de transport calculées dans un mélange supercritique équimolaire de méthane/n-décane.

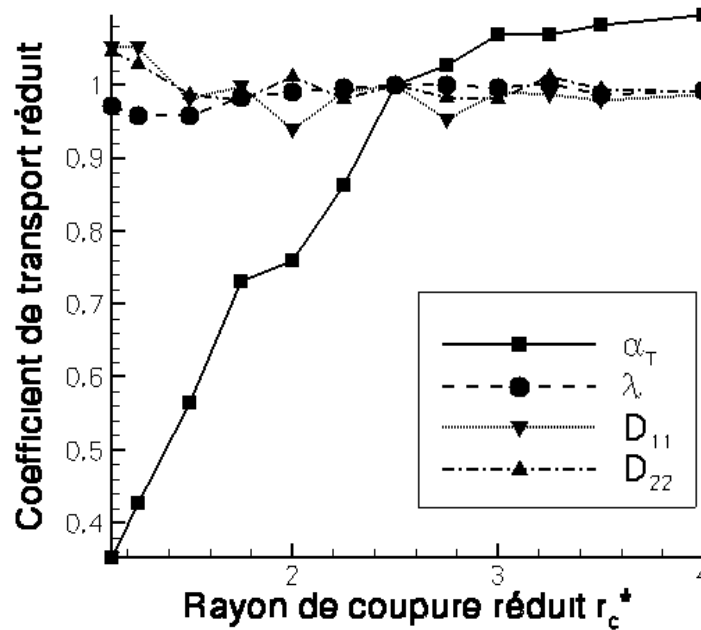


Figure (IV.19) : Dépendance des propriétés de transport calculées avec la longueur du rayon de coupure dans un mélange supercritique équimolaire de méthane/n-décane.

A partir de ces résultats plusieurs remarques peuvent être faites :

- Il est intéressant de noter, figure (IV.17) et (IV.18), que le pas de temps et le flux de chaleur, pour une large gamme de valeurs, ont une influence relativement faible sur les propriétés de transport. Néanmoins pour les flux de chaleur réduit supérieur à 0,4, les gradients de température deviennent gigantesque, en effet $\Delta T/T_{\text{moyen}}$ devient supérieur à 1/2, et des non linéarités dans le gradient de température apparaissent. Non linéarités qui transparaissent dans les propriétés de transport de

la figure (IV.18). Cependant pour α_T l'influence du flux de chaleur imposé est inférieure aux barres d'erreurs. Cette faible dépendance nous permet ainsi d'utiliser des pas de temps relativement grand, qui permettent de réduire la longueur des simulations, ainsi que des flux de chaleur relativement fort, quand aucun problème de changement de phase ne peut apparaître, afin d'améliorer la statistique. De plus, nous avons également étudié l'influence du flux de chaleur imposé pour le même mélange mais composé de cinq fois moins de particules. De la même manière l'écart entre les valeurs obtenues pour α_T , avec différents flux de chaleur, est inférieur aux barres d'erreur. Il est à noter que ce résultat concernant la très faible influence du flux de chaleur imposé tant qu'il reste raisonnable est en accord avec la littérature (Reith, 1998).

- Par contre la taille du système utilisée modifie fortement les propriétés de transport thermique, comme l'indique la figure (IV.16). Cette dépendance, une décroissance des valeurs, est accentuée pour les systèmes composés d'un nombre de particules inférieur à 375. Ainsi le système le plus petit, où $N=150$, donne un α_T inférieur à 50 %, à la barre d'erreur près, de la valeur de référence. Néanmoins même pour les systèmes plus gros il existe une dépendance non négligeable avec la taille du système. Par ailleurs le facteur de thermodiffusion semble tendre asymptotiquement vers une valeur limite, appelée limite thermodynamique, pour les systèmes de très grosses dimensions. Cette réduction peut être imputée à des effets de taille finie, filtrage des modes pouvant exister, courants en dynamique moléculaire et ceci même si des conditions périodiques sont appliqués. On peut même interpréter ces effets en s'inspirant du transport de phonons dans les solides (Schelling et al., 2002). Ces résultats montrent qu'il faut être très prudent lors de l'interprétation et de la comparaison des résultats sur des systèmes différents où les effets de taille finie peuvent se faire ressentir de manière différente.
- Enfin la figure (IV.19) indique que seul α_T semble être dépendant du rayon de coupure et ceci de manière importante, son amplitude décroissant avec la valeur du rayon de coupure. Cette tendance corrobore les résultats de (Bordat et al., 2001). Les autres propriétés de transport ne sont que très peu affectées par la portée des interactions, ce qui est en accord avec les connaissances actuelles (Coelho et al., 2003). Cela confirme une nouvelle fois la forte dépendance de la thermodiffusion avec la forme du potentiel d'interaction et sa possible utilisation comme sonde de potentiel (Chapman et Cowling, 1970). Ce résultat explique en partie les différences obtenues lors de l'utilisation d'un potentiel de Lennard-Jones tronqué par rapport à un potentiel spliné (Bordat et al., 2001).

Pour savoir dans quelle mesure il était possible de déduire une loi d'échelle valable pour différents mélanges, nous avons effectué des simulations sur les mêmes composés dans les mêmes conditions thermodynamiques réduites, à savoir $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$, mais pour un mélange non équimolaire, avec pour le composé 1, $x_{C10}=1/6$ et pour l'espèce 2, $x_{C1}=5/6$. Les paramètres autres que le nombre de particules ont été pris à leurs valeurs de référence. Pour ces conditions, les propriétés de transport qui ont servi à l'adimensionnement sont $\alpha_T=3,07\pm 0,17$, $\lambda=(3,33\pm 0,07).10^{-2}$ W/m.K, $D_{11}=(33,5\pm 0,4).10^{-9}$ m²/s et $D_{22}=(88,5\pm 0,8).10^{-9}$ m²/s.

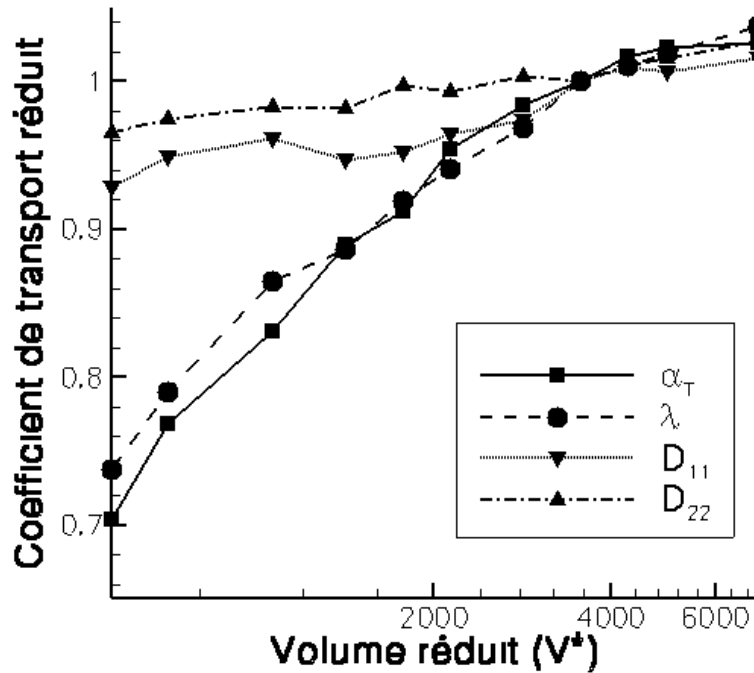


Figure (IV.20) : Influence des effets de taille finie sur les propriétés de transport calculées dans un mélange supercritique non équimolaire de méthane/n-décane.

La figure (IV.20) confirme les résultats que nous avons obtenus pour un mélange équimolaire, figure (IV.16). Ainsi la conductivité thermique et le facteur de thermodiffusion sont très sensibles à la taille du système simulé. Les deux coefficients d'autodiffusion étant beaucoup moins altérés par les effets de taille finie. Néanmoins, comme dans le cas du mélange équimolaire, c'est l'autodiffusion du composé le plus lourd qui est le plus modifié par le volume du système.

A partir des résultats décrits dans les figures (IV.16) et (IV.20) nous avons essayé de construire des relations entre les valeurs des propriétés de transport thermique et le volume du système simulé. La limite thermodynamique, correspondant à un système de dimensions infinies, permet donc de déduire la valeur «réelle» du coefficient simulé (Haile, 1992). Nous nous sommes basé sur une relation qui permet de prendre en compte les effets de taille finie du type (Ercolessi, 1997) :

$$\tau(V^*) = \tau_0 + \frac{c}{V^n} \quad (\text{IV.1})$$

où τ_0 correspond à la valeur limite de la propriété de transport τ lorsque le système est de dimension infinie. c et n étant deux paramètres d'ajustement. En utilisant une telle loi il est possible alors, en supposant qu'elle soit valide, d'estimer l'erreur commise sur l'amplitude d'une propriété de transport obtenue pour un système de taille donnée. En appliquant la relation (IV.1) au facteur de thermodiffusion et à la conductivité thermique nous avons obtenu en fonction des valeurs de référence de chacun des deux mélanges les deux expressions suivantes :

$$\lambda = \lambda_{ref} \left(1,105 - \frac{27}{(V^*)^{2/3}} \right) \quad (\text{IV.2})$$

$$\alpha_T = \alpha_{Tref} \left(1,055 - \frac{210}{V^*} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Ces relations permettent d'obtenir des résultats qui sont dans les barres d'erreurs des données mesurés pour les deux mélanges méthane/*n*-décane. Ce résultat est rassurant car il indique que si le volume réduit est gardé constant, alors les résultats peuvent être comparés entre eux pour des mélanges différents, car l'erreur commise par les effets de taille finie est similaire.

Par ailleurs ces relations semblent indiquer que les effets de taille finie sont liés à un aspect volumique pour le facteur de thermodiffusion et surfacique pour la conductivité thermique. Nous n'avons pas d'explication quant à cette différence. Ces relations, en les supposant valides, indiquent également que notre système de référence, pour un temps de calcul raisonnable, ne sous estime que de 5 à 10 % les valeurs obtenues par rapport à celles à la limite thermodynamique.

Nous avons gardé les valeurs des paramètres de taille, de flux de pas de temps et de rayon de coupure définies pour le système de référence pour la plupart des simulations présentées par la suite.

3) Validation des résultats

a) Comparaison avec résultats MD

Une étape importante de tout travail numérique est de confronter, de valider, les résultats obtenus par rapports à des données expérimentales, des cas tests ou encore des résultats d'autres simulations fournis dans la littérature. En ce qui concerne la thermodiffusion, il existe un nombre de données expérimentales valides assez limité bien que de nombreux efforts soient en cours. Quant aux résultats numériques obtenus par dynamique moléculaire, ils sont limités au travail de quelques équipes de par le monde. Ainsi, pour les mélanges pour lesquels l'utilisation de sphères de Lennard-Jones ne paraît pas déraisonnable, nous avons essayé de confronter nos résultats à la littérature à la fois pour valider notre programme et pour estimer la pertinence de nos résultats.

1) Mélange gaz rares

Pour valider notre code de calcul nous avons en premier lieu effectué des simulations sur un mélange Argon Krypton, bien représenté par les sphères de Lennard-Jones. La plupart des résultats obtenus par MD à l'équilibre ou hors équilibre l'ont été sur ce système et de ce fait de nombreuses études existent (Hafskjold et al., 1993), (Paolini et Cicotti, 1987), (Reith, 1998), (Vogelsang et Hoheisel, 1988).

La difficulté de la comparaison des résultats obtenus par les différents auteurs réside dans le fait que des techniques différentes ont été utilisées ; méthode à l'équilibre basée sur les relations de Green-Kubo, MD hors équilibre synthétique ou directe. De plus l'évaluation du coefficient de Soret induit même parfois le calcul d'autres grandeurs, telles que les enthalpies molaires partielles, qui introduisent d'autres approximations (Simon, 1997). De plus, outre la difficulté inhérente à l'évaluation d'un coefficient de transport croisé, les valeurs obtenues sont liées à la taille et au temps de simulation utilisé comme nous l'avons vu précédemment. Or, jusqu'à la fin des années 90 les tailles typiques ainsi que les durées de simulations étaient trop faibles pour qu'une simple comparaison puisse s'effectuer proprement. C'est pourquoi nous essaierons d'indiquer, à chaque fois que nous le pourrons, la cause des différences remarquées entre les résultats.

Une étude similaire a déjà été menée en partie par D. Reith (Reith, 1998) et nos constatations sont en bon accord avec ce qui avait été remarqué. Nous avons réalisé des simulations sur des systèmes dont le nombre de particules, le temps de simulation ou encore

le rayon de coupure sont conformes aux conditions définies précédemment. Conditions qui nous permettent d’avoir des résultats reproductibles par différentes méthodes.

Afin de comparer les résultats en limitant le nombre de paramètres, nous avons utilisé à chaque fois les grandeurs caractérisant le potentiel de l’Argon et du Krypton fournies par les auteurs.

Les conditions thermodynamiques sont les suivantes :

Système I : $\rho=1863,6 \text{ kg/cm}^3$ et $T=118\text{K}$, $x_{Ar}=0,5$

Système II : $\rho=1857,6 \text{ kg/cm}^3$ et $T=115,5\text{K}$, $x_{Ar}=0,5$

Les valeurs du coefficient de diffusion mutuelle que nous donnons correspondent à l’application de la relation $D_{12} = x_1 D_{11} + x_2 D_{22}$, qui, pour ce mélange, donne une bonne approximation, du fait de son faible écart à l’idéalité.

Equipe	Système étudié	α_T	λ (10^{-3} W/m.K)	D_{Ar-Kr} (10^{-9} m ² /s)
Vogelsang et al.	I	1,07±0,22	2,41±0,09	83±3
<i>Ce travail</i>	<i>I</i>	<i>1,65±0,06</i>	<i>2,53±0,05</i>	<i>82±1</i>
Cicotti et al.	II	1,6±0,5		79±3
Hafskjold et al.	II	1,78±0,07		78±2
<i>Ce travail</i>	<i>II</i>	<i>1,79±0,05</i>	<i>2,71±0,05</i>	<i>79±1</i>

Tableau (IV.2) : Comparaison avec la littérature de propriétés de transport pour deux mélanges liquides équimolaires Ar/Kr.

Les valeurs obtenues pour notre étude sont donc basées sur de la MD hors équilibre directe tout comme celles provenant de (Hafskjold et al., 1993), celles de Cicotti sont basées sur de la MD hors équilibre synthétique (Paolini et Cicotti, 1987). Les travaux de Vogelsang (Vogelsang et Hoheisel, 1988) sont basés sur des résultats de MD à l’équilibre.

D’après le tableau (IV.2) notre programme de dynamique moléculaire hors équilibre fournit des résultats qui sont en accord avec la littérature, pourtant des différences subsistent. Nous avons obtenus des valeurs du facteur de thermodiffusion α_T qui sont supérieures aux simulations de MD réalisées par Vogelsang et Cicotti. Comme nous l’avons montré précédemment, une part de cette disparité peut être imputée à la taille des systèmes simulés. En effet ces deux auteurs, de par les possibilités informatiques de la fin des années 80, ont utilisé des systèmes composés de 5 à 10 fois moins de particules que les nôtres. Or comme la thermodiffusion décroît assez nettement avec la taille du système, cela peut certainement expliquer une part de cette différence. Par ailleurs, d’un auteur à l’autre les formes des potentiels utilisés n’étant pas tout à fait les mêmes, bien que tous basés sur un LJ, et ayant un rayon de coupure différents, les disparités entre les valeurs obtenues sont inévitables.

Concernant la conductivité thermique, l’accord est meilleur, mais il ne concerne qu’une valeur. Les résultats sur la diffusion de masse, qui est très peu sensible à la taille du système, sont en très bon accord d’une méthode à une autre et ceci même si nous avons utilisé une approximation basée sur un mélange idéal.

Ainsi d’une manière générale notre programme semble à même de donner des résultats consistant avec ceux tirés de la littérature concernant les propriétés de transport étudiées.

2) Mélange d’alcane.

Nous avons également effectué une validation du code sur des mélanges d’alcane. Ces comparaisons sont d’autant plus intéressantes que les molécules d’alcane possèdent des degrés de liberté internes et peuvent être modélisées de différentes manières. Nous avons choisi l’approche la plus simple, la description sous forme de sphères de Lennard-Jones. Ainsi

en comparant les résultats obtenus pour notre description simpliste avec des modèles plus évolués, comme l'approche Anisotropic United Atom (AUA) (Simon, 1997) nous avons essayé d'évaluer les différences induites. D'après un travail précédent de Simon (Simon et al., 1999), les variations de la thermodiffusion avec les conditions thermodynamiques peuvent être correctement appréhendées par des sphères de LJ comparativement à des résultats sur des molécules articulées. Cependant la conductivité thermique est fortement sous estimée.

Notre choix quant aux mélanges à tester est très limité car il n'existe que très peu de simulations de dynamique moléculaire réalisées avec des molécules articulées. Ainsi nous avons utilisé les données sur des mélanges denses de méthane/*n*-décane à température ambiante fournies dans (Simon et al., 1998). Pour l'ensemble de ces mélanges la fraction molaire du méthane est égale à 0,4. Les résultats obtenus par cette équipe sont très proches des corrélations d'Assael pour la conductivité thermique et du même ordre de grandeur pour le facteur de thermodiffusion comparativement à la seule valeur expérimentale disponible.

Les conditions des différents mélanges étudiés sont les suivantes :

Système III : $\rho=0,66 \text{ g/cm}^3$ et $T=307 \text{ K}$

Système IV : $\rho=0,67 \text{ g/cm}^3$ et $T=307 \text{ K}$

Système V : $\rho=0,68 \text{ g/cm}^3$ et $T=307 \text{ K}$

Système VI : $\rho=0,703 \text{ g/cm}^3$ et $T=307 \text{ K}$

En ce qui concerne les paramètres moléculaires de Lennard-Jones, nous avons utilisé ceux de (Simon et al., 1999), tout en appliquant les règles de mélange de Lorentz-Berthelot non modifiées.

Les résultats obtenus sur nos sphères de Lennard-Jones sont en bon accord avec ceux déduits de simulations sur des molécules articulées pour ce qui concerne la thermodiffusion comme le montre le tableau (IV.3). Ainsi, même si l'approche sous forme de sphères est très grossière pour le *n*-décane, il semblerait que la dynamique moléculaire appliquée aux sphères de Lennard-Jones permet, dans certains cas simples, d'estimer correctement la thermodiffusion.

Par contre, comme l'avait noté (Simon et al., 1999), au niveau de la conductivité thermique la disparité est importante. En effet même si nos simulations permettent de reproduire la tendance de l'évolution de la conductivité thermique avec la masse volumique, elle la sous-estime très nettement (environ 3,5 fois inférieure). Cet écart, outre les aspects géométriques, est surtout induit par la non prise en compte des degrés de libertés internes qui sont fondamentaux dans le transport thermique, ce qui transparait bien par le biais de cette comparaison. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la différence entre les valeurs obtenues par les deux modélisation moléculaires est du même ordre que celle déduite dans (Simon et al., 1999) sur les mêmes espèces mais dans des proportions et des conditions thermodynamiques différentes.

Groupe	Système étudié	α_T	$\lambda (10^{-2} \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
Simon et al.	III	1,34±5%	13,3±1%
<i>Ce travail</i>	<i>III</i>	<i>1,21±0,11</i>	<i>3,73±0,05</i>
Simon et al.	IV	1,21±5%	13,8±1%
<i>Ce travail</i>	<i>IV</i>	<i>1,12±0,08</i>	<i>3,93±0,06</i>
Simon et al.	V	1,26±5%	14,4±1%
<i>Ce travail</i>	<i>V</i>	<i>1,15±0,13</i>	<i>4,04±0,07</i>
Simon et al.	VI	1,05±5%	15,8±1%
<i>Ce travail</i>	<i>VI</i>	<i>1,17±0,13</i>	<i>4,35±0,06</i>

Tableau (IV.3) : Comparaison avec les simulations sur des molécules flexibles de (Simon et al., 1998) de propriétés de transport pour quelques mélanges méthane/*n*-décane.

b) Comparaison avec résultats modèle thermodynamique

Dans le cadre du projet mené avec l'Agence Spatiale Européenne, nous avons été amené naturellement à faire des comparaisons avec des résultats obtenus par un modèle thermodynamique en l'occurrence celui de Firoozabadi (Shukla et Firoozabadi, 1998).

Les résultats correspondant à ce modèle ont été obtenus par l'équipe de Ziad Saghir de l'Université Polytechnique de Ryerson, Canada, qui ont appliqué ce modèle à des mélanges multiconstituants.

Le mélange qui a été choisi est l'un des mélanges proposés pour l'expérience en microgravité en l'occurrence un mélange ternaire d'alcane. Ce mélange est composé, en fraction molaire, de 50 % de méthane, de 20 % de *n*-butane et de 30 % de *n*-dodécane, à une température moyenne de 333,15 K et une pression de 35 MPa.

Les résultats obtenus par l'équipe de Ziad Saghir sont basés sur une équation d'état cubique de type Peng-Robinson avec translation de volume. En utilisant cette équation d'état, ils ont obtenu une masse volumique de 593,28 kg/m³.

Pour définir les paramètres moléculaires de Lennard-Jones, nous avons utilisé deux jeux de valeurs différents, l'un tiré des relations (E.3) et (E.4) et l'autre de (E.1) et (E.2). Le jeu de données n°1 correspond à une étude paramétrique sur une équation d'état de Lennard-Jones et le jeu de données n°2 est basé uniquement sur la position du point critique. A priori le jeu n°1 devrait être le plus réaliste, car ajusté sur un nombre plus grand de valeurs.

Pour réaliser nos simulations, nous avons imposé la température, puis ajusté la masse volumique afin d'obtenir la pression de référence. Pour le premier jeu de données cela nous a conduit à $\rho=632,5$ kg/m³ et pour le second $\rho=493,5$ kg/m³. On voit tout de suite que suivant le choix des paramètres moléculaires d'importantes disparités peuvent apparaître. Nous n'avons pas essayé d'ajuster les paramètres d'interactions croisées de manière à faire coïncider nos valeurs avec celles obtenues par l'équation d'état.

	$k_{T_{C1}}$	$k_{T_{nC4}}$	$k_{T_{nC12}}$
Saghir et al.	-0,445311	0,046486	0,398822
<i>Notre travail (jeu n°1)</i>	-0,2926±7%	0,0059±7%	0,2868±7%
<i>Notre travail (jeu n°2)</i>	-0,2083±6%	-0,0036±6%	0,2119±6%

*Tableau (IV.4) : Comparaison sur un mélange ternaire méthane/*n*-butane/*n*-dodécane des rapports de thermodiffusion entre les simulations moléculaires et un modèle thermodynamique.*

Le tableau (IV.4) montre un accord qualitatif mais pas quantitatif entre les résultats par dynamique moléculaire et ceux obtenus à partir d'un modèle thermodynamique. Pour ce mélange ternaire les deux jeux de résultats sont cohérents par rapports aux connaissances actuelles. En effet le composé le plus léger migre préférentiellement vers les zones chaudes, tandis que le plus lourd est plus présent dans les zones froides. Le *n*-butane, quant à lui, semble faire tampon entre les deux autres composés, à savoir qu'il migre assez peu, relativement aux autres, vers les zones chaudes ou froides.

Les résultats des deux jeux de données différents par dynamique moléculaire montrent clairement que des différences non négligeables peuvent apparaître suivant la manière dont sont définis les paramètres moléculaires. Néanmoins cette différence est accrue par le fait que les simulations ont été réalisées à des pressions égales et non à des masses volumiques équivalentes.

Par ailleurs on peut noter que l'accord entre nos résultats et ceux de Ziad Saghir est bien meilleur en ce qui concerne le jeu de donnée 1. Néanmoins la séparation prédite est moins prononcée qu'en utilisant le modèle thermodynamique.

Ainsi, dans ce cas précis, la dynamique moléculaire et le modèle de Firoozabadi sont à même de fournir des résultats qualitativement en accord. Cependant les deux approches étant toutes deux basées sur des modèles introduisant beaucoup d'approximations, seule une confrontation avec des résultats expérimentaux pourrait confirmer le bien fondé et les limitations de ces approches.

c) Comparaison MD-expérimentation

1) Mélange gaz rares

Nous avons également essayé de vérifier que nos simulations permettaient de quantifier α_T dans des mélanges liquides pour lesquels des résultats expérimentaux valides existent. Le tableau (IV.5) présente les résultats obtenus pour deux mélanges liquides Argon/Krypton, dont la modélisation par des sphères de LJ est une bonne approximation. Pour nos simulations nous avons choisi les paramètres moléculaires donnés dans (Perronace, 2002).

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par dynamique moléculaire avec un algorithme différent par Perronace (Perronace et al., 2002b). De même, ils sont cohérents, bien qu'inférieurs, avec ceux obtenus expérimentalement par Longree (Perronace, 2002). En ce qui concerne ce type de mélange, la dynamique moléculaire est un moyen fiable d'obtenir des propriétés de transport de par la faible idéalisation des molécules simulées.

Conditions de simulation	Ce travail	Perronace	Longree
$\rho=1811,9 \text{ kg/m}^3$ et $T=95,2 \text{ K}$, $x_{Ar}=0,679$	$1,98\pm 0,2$	$2,13\pm 0,4$	$2,65\pm 0,7$
$\rho=1673,4 \text{ kg/m}^3$ et $T=93 \text{ K}$, $x_{Ar}=0,784$	$1,84\pm 0,15$	$1,93\pm 0,7$	$1,95\pm 0,3$

Tableau (IV.5): Facteurs de thermodiffusion pour deux mélanges d'Argon/Krypton

2) Mélange d'alcanes

De la même manière nous avons essayé d'apprécier la qualité de nos résultats par rapports à des données expérimentales dans le cas d'un mélange binaire de *n*-pentane et de *n*-décane. Pour l'obtention des paramètres de Lennard-Jones nous avons appliqué les relations (E.3) et (E.4).

Dans le tableau (IV.6), les résultats de Wiegand et al. (Perronace et al., 2002a) sont expérimentaux. Les trois autres proviennent de simulations de dynamique moléculaire. Ceux obtenus par Perronace (SNEMD) sont basés sur une description moléculaire complexe et sur un algorithme différent du nôtre. Enfin ceux de Perronace et al. (HEX), utilise HEX mais appliqué sur des molécules flexibles (Perronace 2001).

Conditions de simulation	Ce travail	Perronace et al. (SNEMD)	Perronace (HEX)	Wiegand et al.
$\rho=709,21 \text{ kg/m}^3$, $x_{C5}=0.2$	$1,03\pm 0,14$	$1,05\pm 0,17$	$0,66\pm 0,1$	$1,14\pm 0,02$
$\rho=683,06 \text{ kg/m}^3$, $x_{C5}=0.5$	$0,94\pm 0,11$	$1,07\pm 0,25$	$0,75\pm 0,1$	$0,99\pm 0,01$
$\rho=645,91 \text{ kg/m}^3$, $x_{C5}=0.8$	$1,23\pm 0,15$	$1,34\pm 0,15$	$0,99\pm 0,1$	$1,05\pm 0,02$

Tableau (IV.6): Facteurs de thermodiffusion pour trois mélanges de *n*-pentane/*n*-décane à $T=300 \text{ K}$

Ce tableau montre que notre approche, bien que simple, permet une bonne estimation des α_T , pour des molécules plus complexes que celles du tableau (IV.5). Il faut cependant rester prudent, car à la lecture de ce tableau on serait tenté de généraliser le fait que nos simulations donnent des résultats aussi proches des données expérimentales que ceux utilisant une description moléculaire complexe. Dans ce cas précis, nos résultats sont très probants, cependant ces valeurs sont fortement conditionnées par le choix des paramètres de Lennard-Jones, de plus la représentation sous forme de sphères de LJ implique des limitations intrinsèques. C'est pourquoi ces bons résultats ne peuvent être extrapolés à tous types de molécules, en l'occurrence à tous types d'hydrocarbures. Tandis que l'exploitation de molécules flexibles offre un domaine de validité et un nombre accru de possibilités.

Il est néanmoins intéressant de s'apercevoir que sans ajustement des paramètres du potentiel d'interaction, il est possible d'estimer correctement, dans certains cas, la thermodiffusion par de la dynamique moléculaire appliquée à des sphères de Lennard-Jones.

V) Résultats en fluide libre

Notre démarche a été d'essayer de construire des relations, induites par la loi des états correspondants, entre les paramètres moléculaires décrivant le mélange et le facteur de thermodiffusion pour des conditions thermodynamiques, en variables réduites, fixées.

Dans une première étape nous avons cherché à évaluer l'influence séparée des différents paramètres moléculaires, afin d'établir des corrélations simples entre le facteur de thermodiffusion et ces grandeurs. Ceci en appliquant diverses lois de mélanges afin d'évaluer leurs capacités à produire des résultats se conformant à la loi des états correspondants. Une investigation a été également menée quant à l'influence de la fraction molaire dans les mélanges binaires et ternaires. Puis nous avons cherché à mieux appréhender la manière dont ces différentes contributions au facteur de thermodiffusion pouvaient se combiner. Ceci dans l'optique de prédire correctement la thermodiffusion dans un mélange binaire réaliste de sphères de Lennard-Jones à partir des paramètres moléculaires et des corrélations obtenues.

Les conditions thermodynamiques dans lesquelles nous nous sommes placées pour réaliser la plupart des simulations, excepté quand nous l'indiquerons explicitement, sont supercritiques et correspondent en variables réduites à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Ces conditions, qui caractérisent un gaz dense à température élevée, sont telles que les aspects cinétiques et thermodynamiques contribuent tous deux aux différents processus de transport. Par ailleurs, le choix d'une température suffisamment importante permet d'éviter, lors de l'application d'un fort gradient de température nécessaire dans l'approche hors équilibre directe, les transitions de phase au sein de la boîte de simulation, voir figure (E.1).

1) Corps purs

En appliquant les conditions thermodynamiques réduites $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$ à du méthane pur, en utilisant les paramètres moléculaires donnés dans (Simon et al., 1999), nous avons obtenu une température de 330,8 K et une masse volumique de 217,6 kg/m³. Les paramètres moléculaires de ce composé sont une masse de 0,016 kg/mol, un diamètre atomique de 3,723 10⁻¹⁰m et une profondeur de potentiel de 1209,7 J/mol. Pour ce corps pur la pression calculée est de 39,6±1% MPa, soient, en grandeur réduite, $P^*=1,018$.

Pour la conductivité thermique et l'autodiffusion, nous avons obtenu $\lambda=5,95.10^{-2}\pm 2\%$ W/m.K. et $D_{II}=60,5.10^{-9}\pm 2\%$ m²/s, soit en variables réduites, en utilisant les relations (III.25) et (III.26), $\lambda^*=2,173$ et $D_{II}^*=0,591$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Dysthe déduits par MD à l'équilibre pour des conditions semblables (Dysthe et al., 1998).

Par ailleurs afin de mieux connaître la nature des échanges thermiques, nous avons également calculé le flux de chaleur microscopique défini par la relation (III.58) pendant la phase hors équilibre stationnaire. Comme on peut le voir sur la figure (V.1) dans la partie centrale de la boîte de simulation, entre les couches 3 et 13, le rapport du flux de chaleur calculé sur celui imposé est proche de un, ce qui montre que le système répond correctement à la sollicitation induite par l'algorithme de mise hors équilibre.

Par contre au sein des couches pour lesquelles l'algorithme HEX entraîne des modifications afin d'imposer le flux de chaleur, ce rapport chute de manière importante. Cela peut s'expliquer par plusieurs hypothèses, suivant la nature du fluide, corps pur ou mélange. Premièrement, comme le système est périodique et que le nombre de couches du découpage de la boîte de simulation est pair, il y a deux couches chauffées et deux couches refroidies.

Entre ces couches prises deux à deux le flux de chaleur imposé est nul puisque celles-ci, situées aux limites de la boîte, sont mitoyennes. Donc si l'on considère la température d'une couche comme étant localisée en son centre, suivant l'axe du gradient de température, le flux

de chaleur correspondant aux couches extrêmes va être égal uniquement à 50 % de la valeur des couches non perturbées.

Par ailleurs, comme le fait remarquer Hafskjold (Hafskjold et al., 1993), dans les couches 1 et 16, les modifications introduites pour engendrer le flux de chaleur font que le postulat de l'équilibre local n'est plus valide. Enfin, comme nous l'avons montré dans le chapitre (IV.1.b.1), dans ces zones le gradient de pression n'est plus nul et donc influence directement le gradient de température lorsque nous avons à faire à des mélanges non idéaux (de Groot de Mazur, 1984).

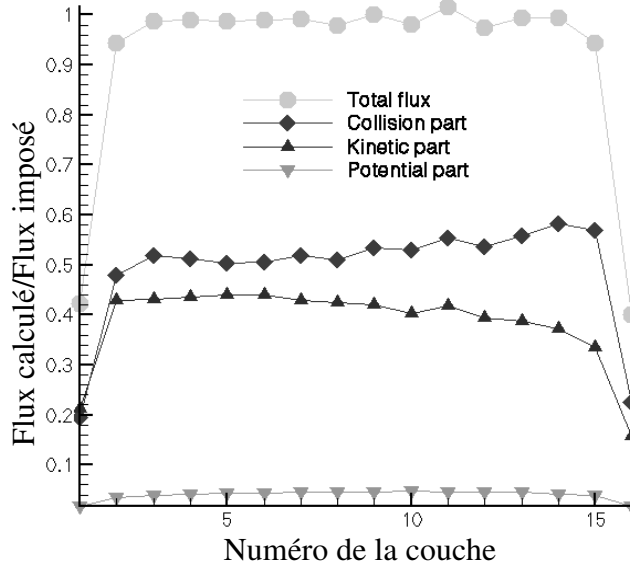


Figure (V.1) : Répartition des contributions au flux de chaleur lors de la mise hors équilibre du méthane pur le long du gradient de température.

La figure (V.1) indique clairement que la contribution due au transfert d'énergie potentielle est négligeable, ceci conformément à de précédentes études (Hafskjold et al., 1993), (Maghari et al., 2001). Parmi les deux contributions principales, celle induite par les collisions est légèrement supérieure à celle provenant du transfert d'énergie cinétique. Ces deux contributions participent donc au transfert de chaleur et ainsi corroborent notre supposition d'un état thermodynamique impliquant des aspects cinétique et thermodynamique. Enfin comme la couche n°1 est chauffée et la couche n°16 refroidie, la contribution cinétique décroît très logiquement avec la température à l'inverse de la partie collisionnelle car les chocs deviennent moins nombreux dans les zones chaudes, le milieu étant moins dense, voir figure (IV.4) et (IV.6).

Nous avons également évalué les fonctions de distributions radiales pour vérifier la cohérence de leur forme générale pour l'état du fluide étudié, un gaz supercritique dense. Pour voir par ailleurs l'influence du gradient de température, nous avons réalisé des simulations à l'équilibre dans des conditions thermodynamiques correspondant à celle d'une couche précise de la simulation hors équilibre, à savoir une couche chaude, la n°3, une couche froide, la n°14 et une couche à température intermédiaire, la n°9. Ces fonctions de distribution sont représentées sur la figure (V.2).

La forme générale de ces courbes confirme l'état thermodynamique choisi, en effet il existe une, voire deux, faibles vagues après le pic principal, soit une légère structuration du fluide (Hansen et McDonald, 1986). Le maximum du pic se trouve environ à la valeur du diamètre moléculaire ce qui est le cas classiquement. Par ailleurs, comme l'indique la figure (V.2), les RDFs dépendent de la couche représentée, en effet, de par le gradient de masse volumique induit par le gradient de température, le pic possède une valeur maximale fonction

de la zone dans laquelle on l'évalue. Ainsi pour la fonction de distribution correspondant à la couche la plus froide, la valeur maximale est de 2,05, alors que dans la zone chaude elle n'est que de 1,65. Le rapport des maxima est donc de 1,24, ratio qui est similaire à celui des masses volumiques dans ces mêmes couches qui est de 1,19. Enfin la forme générale de la RDF associée à la zone chaude semble plus proche de celle caractérisant un gaz que celle de la zone froide qui se rapproche plus de celle d'un liquide (Hansen et McDonald, 1986).

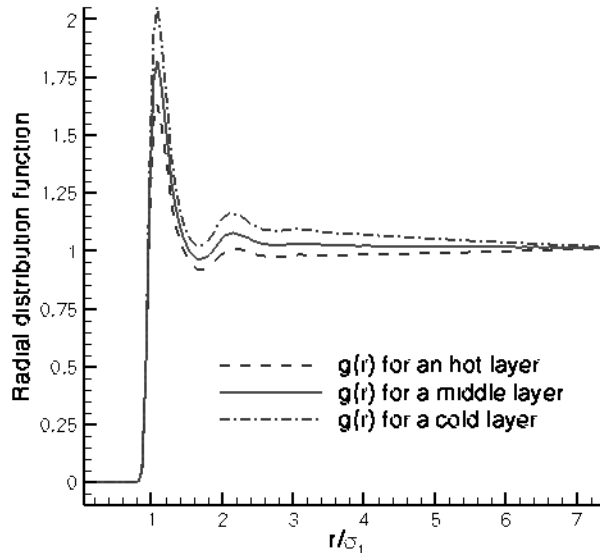


Figure (V.2) : Fonctions de distribution radiale du méthane correspondant à trois zones de température différentes.

2) Mélange binaire équimolaire

Dans toutes les simulations présentées dans cette partie, le composé de référence est le méthane qui est pris comme étant le composé n°2, sauf dans quelques cas précis. Les mélanges étudiés sont équimolaires et les conditions numériques de simulations sont celles qui ont été définies dans le chapitre IV.2

a) Influence des paramètres séparés

La première étape a consisté à évaluer l'influence séparée de chacun des paramètres moléculaires décrivant les sphères de Lennard-Jones, à savoir, la masse, le diamètre atomique, et la profondeur du potentiel. Le but étant, en restant dans le cadre de la loi des états correspondants, de fabriquer des corrélations liant le facteur de thermodiffusion et les différents paramètres moléculaires pris séparément. Ceci afin d'identifier les influences respectives des diverses contributions à la thermodiffusion, mais aussi de construire une loi générique du type de celles définies par (III.25) ou (III.26) pour la thermodiffusion.

1) Loi des états correspondants et thermodiffusion

Dans l'optique de fabriquer des corrélations se basant sur la loi des états correspondants, il est important de bien choisir la grandeur caractérisant la thermodiffusion. En effet, l'avantage de travailler en variables thermodynamiques réduites est de pouvoir découpler contributions moléculaires et contributions liées à l'état thermodynamique. Il faut alors utiliser une grandeur caractérisant la thermodiffusion ne dépendant pas du composé de référence mais

seulement des différences relatives entre les composés mis en jeu pour un état thermodynamique réduit donné.

Or si l'on regarde dans la littérature, les différentes corrélations basées sur les paramètres moléculaires sont construites aussi bien sur le facteur de thermodiffusion (Chapman et Cowling, 1970), (Rutherford, 1984, 1987) que sur le coefficient de Soret (Debuschewitz et Köhler, 2001), (Reith et Müller-Plathe, 2000) ce qui peut entraîner une confusion, voire des erreurs. Le fait de les exprimer en fonction des paramètres moléculaires implique que même si toutes ces approches ne se basent explicitement sur le principe des états correspondants, elles le sous tendent. Donc si la propriété choisie pour construire la corrélation n'est pas celle adéquat, la relation obtenue ne peut s'appliquer que sur les mélanges faisant intervenir le même composé de référence et n'est pas généralisable à d'autres espèces.

A priori, pour qu'une loi de la forme (III.24) puisse être obtenue il faut trouver une grandeur réduite associée à la thermodiffusion qui soit sans dimension. Or le facteur de thermodiffusion, est adimensionnel, et semble donc être un bon candidat. Le rapport de thermodiffusion est lui aussi adimensionnel, mais il n'est différent que par le biais de l'introduction d'un facteur ne dépendant que des fractions molaires. Donc ce qui s'applique au facteur de thermodiffusion est aussi valide pour le rapport de thermodiffusion.

Pour évaluer quelle grandeur devait être utilisée pour construire des corrélations basées sur la loi des états correspondants, nous avons réalisé des simulations où les différences relatives entre les composés restent les mêmes, mais le composé de référence change. Ceci faisant nous avons implicitement supposé que l'amplitude de la thermodiffusion peut être déduite des écarts relatifs entre les paramètres moléculaires des composés mis en jeu.

Par ailleurs, comme la différence entre le facteur de thermodiffusion et le coefficient de Soret se situe au niveau de la température moyenne prise en compte ou non, notre étude s'est portée sur l'influence du epsilon associé au composé de référence, ce paramètre étant associé à la température, relation (III.21).

Les trois premiers cas simulés correspondent à un mélange dont seul le rapport des masses entre les deux composés est différent de 1, en l'occurrence il vaut 10. Dans le cas n°1 le composé de référence est du méthane, soit $\varepsilon_2 = 1,2097$ kJ/mol et donc le second un pseudo-méthane dont la masse est dix fois supérieure. Pour le cas n°2 le composé de référence est un méthane dont le epsilon est plus faible, $\varepsilon_2 = 0,5$ kJ/mol. Enfin pour le cas n°3, nous avons pris $\varepsilon_2 = 3$ kJ/mol.

Pour les conditions thermodynamiques réduites pour lesquelles les simulations ont été menée, $T^* = 2,273$, $\rho^* = 0,4227$, cela correspond à une température moyenne de 330,8 K pour le cas n°1, 136,76 K pour le cas n°2 et 820,54 K pour le cas n°3.

Pour les trois cas étudiés, conformément à la loi des états correspondants, nous avons obtenus les mêmes valeurs, à 2 % près, pour la pression réduite, la conductivité thermique réduite et les coefficients d'autodiffusion réduits.

En ce qui concerne la thermodiffusion, dans le premier cas nous avons calculé $S_T = 3,73 \pm 0,24$ K⁻¹, dans le second $S_T = 9,09 \pm 0,41$ K⁻¹ et dans le troisième $S_T = 1,5 \pm 0,11$ K⁻¹.

Ceci montre clairement la dépendance du coefficient de Soret avec les caractéristiques du composé de référence et son inadéquation quant à sa possible utilisation pour la construction de corrélations basées sur la loi des états correspondants.

Quand on évalue le facteur de thermodiffusion à partir de ces résultats, on obtient pour les trois cas la même valeur, à 1% près, soit $\alpha_T = 1,23 \pm 6\%$.

Afin de confirmer cette indépendance du facteur de thermodiffusion avec les paramètres moléculaires du composé de référence pour un état thermodynamique réduit donné, nous avons mené des simulations sur un mélange équimolaire méthane/*n*-décane à $T^* = 2,273$,

$\rho^* = 0,4227$. L'approximation à un fluide choisie est celle de vdW1 et le composé n°2 est du méthane. Dans ces conditions la température réelle est de 802,75 K.

Sur ce mélange nous avons obtenu $\alpha_T = 1,4 \pm 5\%$ soit $S_T = 1,74 \pm 5\% \text{ K}^{-1}$, $P^* = 1,058$, $\lambda^* = 2,13$, $D_{11}^* = 0,43$ et $D_{22}^* = 1,38$.

Nous avons mené deux autres simulations sur un mélange équivalent, c'est à dire ayant le même ratio entre les différents paramètres moléculaires des deux composés mais dont la profondeur du potentiel du composé de référence, le méthane, est différente. Dans le cas n°1, nous avons choisi une valeur inférieure, $\varepsilon = 0,5 \text{ kJ/mol}$ et dans le second cas une valeur plus grande, $\varepsilon = 2 \text{ kJ/mol}$.

Pour le premier cas la température est égale à 331,8 K et dans le second 1327,2 K.

A partir d'une simulation sur le premier cas nous avons obtenu $\alpha_T = 1,43 \pm 7\%$ soit $S_T = 4,3 \pm 7\% \text{ K}^{-1}$, $P^* = 1,059$, $\lambda^* = 2,09$, $D_{11}^* = 0,435$ et $D_{22}^* = 1,4$ et dans le second $\alpha_T = 1,37 \pm 6\%$ soit $S_T = 1,05 \pm 6\% \text{ K}^{-1}$, $P^* = 1,056$, $\lambda^* = 2,07$, $D_{11}^* = 0,425$ et $D_{22}^* = 1,41$.

Les résultats sur les grandeurs statiques et dynamiques réduites montrent manifestement que l'approximation à un fluide de van der Waals fonctionne bien, les différences relatives étant au plus de l'ordre de 3%. Par ailleurs il apparaît que c'est sur les grandeurs dynamiques que les déviations sont les plus grandes, la statistique étant également plus faible.

Le facteur de thermodiffusion est très proche d'une simulation à l'autre montrant ainsi que dans ce cas il ne dépend pas, ou très peu, du composé de référence choisi. Ce n'est pas le cas du coefficient de Soret, qui n'est lui pas adimensionnel.

Ainsi ces résultats montrent que **l'utilisation du facteur de thermodiffusion est requise dans l'optique que nous avons de réaliser des corrélations reliant thermodiffusion et paramètres moléculaires** dans le cadre de la loi des états correspondants appliquée à cette grandeur dynamique.

2) Influence de la masse

Pour réaliser ces simulations nous avons donc fixé les paramètres moléculaires du composé n°2 en les prenant égaux à ceux du méthane, puis nous avons fait varier uniquement la masse du composé n°1, les autres paramètres de ce corps étant les mêmes que ceux du composé n°2. Ainsi nous avons réalisé des simulations de mélanges équimolaires de méthane avec un « super » isotope du méthane pour différents rapports de masses entre les composés.

La première étape a été de vérifier que la loi des états correspondants sur la pression ainsi que sur la conductivité thermique et la diffusion de masse était respectée dans nos simulations afin de construire une corrélation sur la thermodiffusion ne dépendant effectivement que du rapport de masse.

Comme, la mesure du coefficient de diffusion mutuelle que nous avons implémentée ne donnait pas de résultats satisfaisants nous avons utilisé la relation :

$$D_{12}^{id.} = x_1 D_1 + x_2 D_2 \quad (\text{V.1})$$

pour caractériser la diffusion entre espèces différentes. Dans cette relation, $D_{12}^{id.}$, que nous appellerons coefficient de diffusion mutuelle idéal, n'est égal au coefficient d'interdiffusion que dans le cas où le mélange est idéal. Car dans le cas contraire il faut utiliser la relation dite de Darken (Reid, 1987) qui définit le coefficient de diffusion mutuelle à partir des coefficients d'autodiffusion comme :

$$D_{12} = (x_1 D_1 + x_2 D_2) \left[\frac{\partial \ln a}{\partial \ln x} \right]_{T,P} \quad (\text{V.2})$$

où a est l'activité. Le second terme entre crochet est appelé facteur thermodynamique.

Il est par ailleurs possible en utilisant une approximation à un fluide efficace, c'est à dire conservant le coefficient de diffusion mutuelle réduit, d'évaluer le facteur thermodynamique à partir des seuls coefficients d'autodiffusion et d'une valeur en corps purs. Ceci peut être utile, car il nous est apparu comme difficile d'évaluer correctement le coefficient d'inter diffusion.

Dans la configuration où seule la masse diffère entre les composés, le mélange est idéal et donc le facteur thermodynamique est égal à 1. Ainsi dans ce cas précis il est possible d'évaluer la diffusion mutuelle à partir des coefficients d'autodiffusion et de la relation (V.I). Nous avons mené des simulations pour un rapport de masse m_1/m_2 allant de 0,5 à 500. Pour réduire les propriétés de transport, nous avons utilisé les relations données dans l'annexe F.

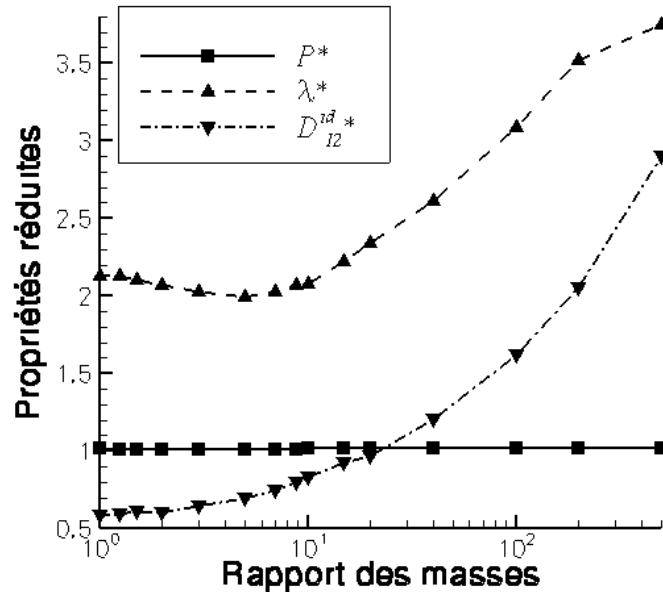


Figure (V.3) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire supercritique.

Pour un corps pur, en l'occurrence du méthane, nous avons obtenu en variables réduites $\lambda^*=2,173$ et $D_{11}^*=0,591$ pour les propriétés dynamiques et $P^*=1,018$ pour la propriété thermodynamique calculée.

Si l'on analyse la figure (V.3), il apparaît que la pression réduite reste bien constante, avec une variation au plus de l'ordre du pourcent, et ceci même pour un rapport de masse extrême. Sur cette variable thermodynamique la loi des états correspondants reste donc bien respectée. Par contre pour les propriétés dynamiques, et surtout pour la diffusion de masse, pour les rapports de masses importants la loi des états correspondants n'est plus valide. Ceci confirme clairement que les propriétés dynamiques dévient beaucoup plus de la loi des états correspondants que les propriétés statiques (Boon et Yip, 1991). Ainsi pour un rapport de masse égal à 5, la diffusion de masse adimensionnée est déjà 10 % plus forte que celle en corps purs. Quant à la conductivité thermique, cet écart de 10 % est atteint pour un rapport de masse égal à 20. Cela montre indubitablement les limites de l'approche basée sur la loi des états correspondants pour des mélanges trop dissimilaires car la relation (III.28) est, a priori, intrinsèquement valide.

On peut donc dès lors penser qu'il sera difficile de supposer la loi des états correspondants comme valide sur la thermodiffusion pour des rapports de masses important (>20), ceci même si les déviations semblent dépendre fortement de la propriété étudiée.

La plupart des auteurs s'accordent à dire que la masse est le facteur prépondérant dans la thermodiffusion. L'analyse de son influence est d'autant plus intéressante que quelques études par MD ont déjà été menées pour différents états thermodynamiques (Hafskjold, 2002), (Kincaid et al., 1992), (Reith, 1998), (Rousseau et al., 1994). Elles montrent clairement, quelle que soit la phase, en accord avec les connaissances expérimentales sur les isotopes, que le composé le plus lourd a tendance à migrer, relativement à l'autre espèce, vers les zones froides. Elles indiquent également que la thermodiffusion croît avec le rapport des masses et ceci dans tous les cas.

Par ailleurs, il existe une loi sur les isotopes qui fonctionne très bien sur les gaz, mais également sur des mélanges plus denses dont des mesures expérimentales confirment l'applicabilité (Debuschewitz et Köhler, 2001), (Van Vaerenbergh et al., 1998). Celle-ci relie masse réduite et facteur de thermodiffusion, équation (II.17), et est donnée par la théorie cinétique des gaz (Chapman et Cowling, 1970). La dynamique moléculaire, qui permet de découpler les contributions, semble bien à même de pouvoir avaliser une telle loi.

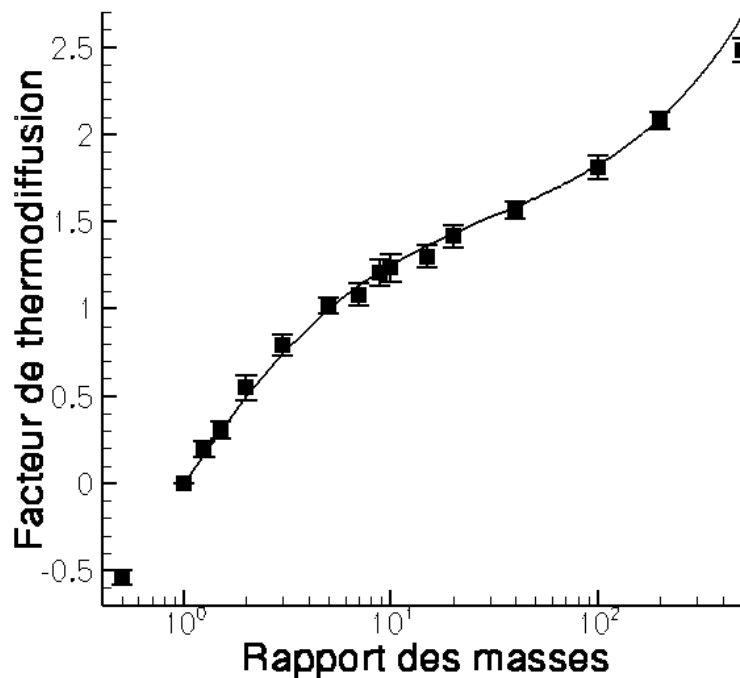


Figure (V.4) : Facteur de thermodiffusion pour différents rapports de masse dans un mélange équimolaire supercritique (■). La courbe en trait plein représente l'équation (V.3).

Une difficulté pouvant émerger de l'étude de ces systèmes ayant une grande disparité de masse vient des temps caractéristiques du phénomène qui, croissant avec la masse du composé le plus lourd, induisent des simulations plus longues. Or nous sommes allés jusqu'à un rapport de masse égal à 500. Nous nous sommes donc assurés, en utilisant un pas de temps réduit, que même pour les simulations sur les systèmes ayant la plus grande disparité de masse les résultats que nous présentons correspondent bien à un état stationnaire.

La figure (V.4) qui indique les valeurs des facteurs de thermodiffusion en fonction du rapport des masses entre les deux composés, montre manifestement une augmentation monotone de α_T avec le rapport des masses. Ainsi **les particules les plus lourdes ont donc plus tendance que les particules légères à aller vers les zones froides**. Ceci est vrai quel que soit le rapport des masses, en effet même pour le rapport de masse inférieur à 1, ce

résultat reste valide. Par ailleurs cette augmentation de α_T est relativement forte pour les petits rapports de masse puis croît plus lentement quand le ratio des masses devient grand (>10).

Nous avons essayé de trouver une corrélation entre α_T et les masses des deux composés qui soit valide sur toute la gamme étudiée. Pour ce faire, nous avons supposé que l'équation (II.17) fonctionnait correctement pour les petits rapports de masse et que pour les plus grands ratios il fallait utiliser la relation (II.20). En combinant les deux avec des coefficients leur permettant d'être prépondérantes dans leurs domaines de validité, en supposant qu'il en existe un, nous avons obtenu la relation suivante pour les rapports de masses ≥ 1 :

$$\alpha_T = 1.427 \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + 0.014 \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2} \right)^{2/3} \right] \quad (V.3)$$

Cette relation, comme l'indique la figure (V.4), donne une très bonne estimation des résultats obtenus.

Néanmoins on peut se questionner quant à la validité de la loi des états correspondants pour les grands ratios de masses. Ainsi il est probable que le second terme de l'équation (V.3) ne représente pas forcément une contribution propre à la thermodiffusion mais plutôt une caractérisation de la déviation par rapport à la loi des états correspondants.

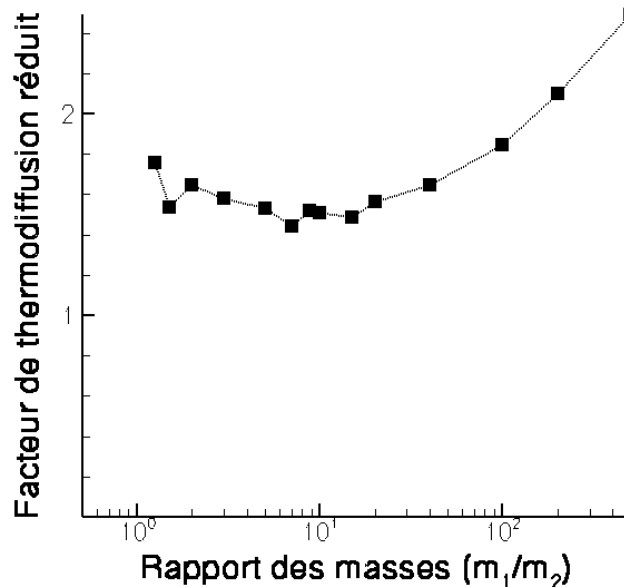


Figure (V.5) : Facteurs de thermodiffusion réduits, relation (V.4), en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire supercritique.

Ainsi si l'on suppose que le premier terme seul de l'équation (V.3) permet de réduire correctement le facteur de thermodiffusion on peut définir la grandeur réduite correspondant à α_T telle que :

$$\alpha_T^* = \alpha_T \frac{(m_1 + m_2)}{(m_1 - m_2)} \quad (V.4)$$

Lorsque l'on trace cette grandeur en fonction du rapport des masses, il apparaît, comme le montre la figure (V.5), que tant que le ratio des masses est inférieur à 40, α_T^* reste relativement constant. Cette tendance indique que la loi des états correspondants en utilisant (V.4) s'appliquerait dans ce cas. Par ailleurs la forme générale de la courbe de la figure (V.5)

est assez similaire à celle de la conductivité thermique réduite de la figure (V.3) ce qui tendrait à corroborer notre supposition.

Si l'on occulte les résultats pour les rapports de masses importants, on peut alors écrire une relation du type de celle de l'équation (II.17) qui donne une très bonne estimation de nos résultats sur le facteur de thermodiffusion simulé pour $\alpha_0=1,518$. Cette valeur est plus grande que celles obtenues en phase gazeuse peu dense (Chapman et Cowling, 1970), qui varient entre 0,1 et 0,5. Mais elle est inférieure à celles obtenues dans des mélanges denses à température ambiante (Rutherford, 1987) ou encore (Van Vaerenbergh et al., 1998). Ce résultat semble donc cohérent avec les quelques données expérimentales sur les isotopes. Enfin, pour les très gros rapports de masse, on se trouve dans le cas d'un gaz Lorentzien, qui dans le formalisme de Chapman-Enskog admet une valeur finie qui est sa valeur asymptotique (Chapman et Cowling, 1970). Valeur qui ne semble pas émerger de nos résultats de par la déviation par rapport à la loi des états correspondants dans les cas extrêmes.

Afin de mieux comprendre les mécanismes lors de l'application du flux de chaleur, nous avons évalué plusieurs grandeurs pour un rapport de masse égal à 15. Pour ce mélange, nous avons analysé la distribution spatiale des particules et les contributions des espèces au flux de chaleur.

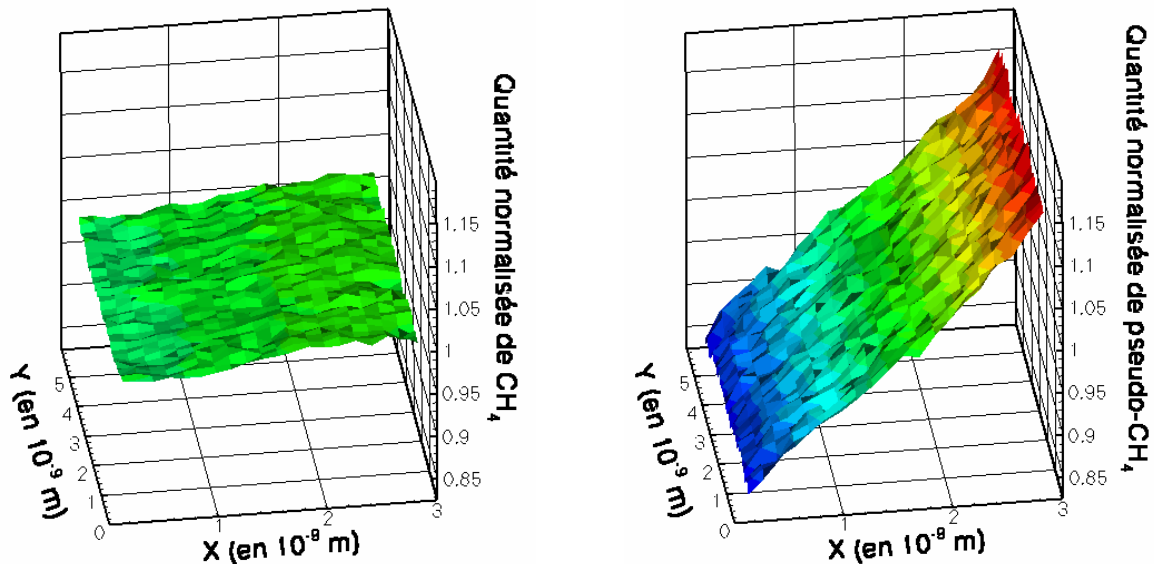


Figure (V.6) : Répartition du méthane et du « super »méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport de masse des deux composés est égal à 15.

La figure (V.6) montre que c'est le composé le plus lourd qui participe le plus à la création du gradient de fraction molaire, tandis que le méthane reste distribué de manière quasi homogène le long du gradient de température. Ainsi le gradient de masse volumique induit par le gradient de température (cf. chapitre IV.1.b.1), est presque totalement engendré par le composé le plus lourd.

Par ailleurs, en analysant les contributions au flux de chaleur microscopique, en comparant la figure (V.7) de gauche avec la figure (V.1), il apparaît que l'augmentation de la masse d'un des composants implique un accroissement de la contribution du flux d'énergie cinétique. Cela provient essentiellement de l'augmentation de masse volumique du système simulé par rapport au méthane pur qui découle du fait que ρ^* soit constant. On peut noter

également que la forme de l'évolution de ces contributions suivant les couches reste en accord avec les constatations obtenues pour le corps pur, voir figure (V.1).

De plus, sur la figure (V.7) de droite, il émerge que l'essentiel du flux de chaleur, ~ 70%, est transporté par le méthane. Résultat qui est cohérent de par la mobilité accrue du méthane par rapport au composé synthétique plus lourd. Le rapport entre le flux de chaleur associé aux deux composés, méthane sur pseudo-méthane, est d'ailleurs inférieur au ratio des conductivités thermiques de chacun des composés indiquant clairement des échanges croisés entre les deux espèces.

Par ailleurs, la quantité de chaleur relative transportée par le méthane est plus faible dans les zones chaudes que froides. Cette tendance est en accord avec une diminution de la proportion de méthane dans les zones chaudes.

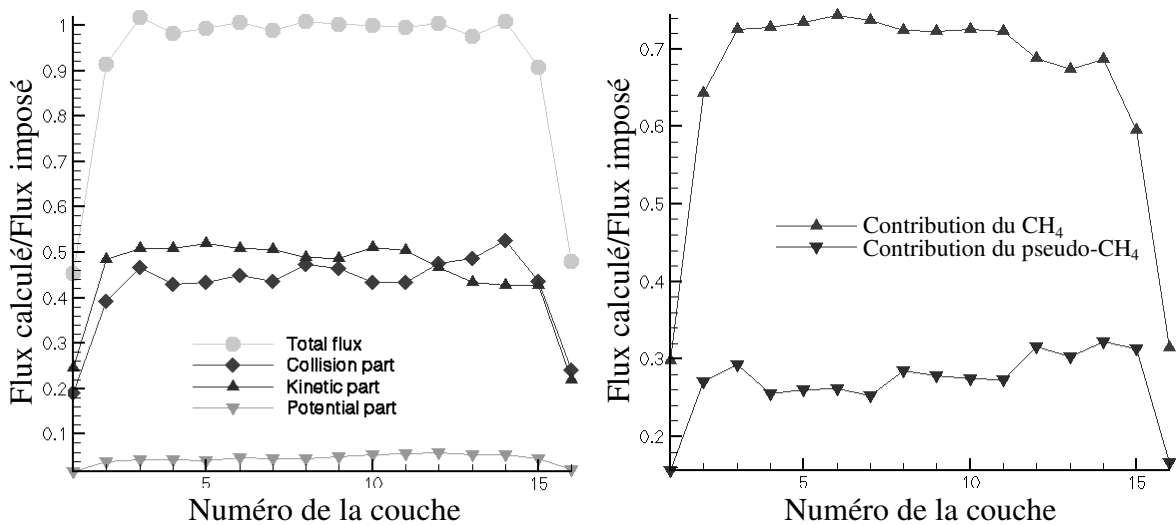


Figure (V.7) : Différentes contributions au flux de chaleur sur le mélange, à gauche, et répartition suivant les espèces du flux de chaleur, à droite, dans un mélange binaire avec un rapport de masses égal à 15.

Par contre, il nous semble que contrairement à ce qui a été proposé par différents auteurs (Galliéro, 2002c), (Hafskjold et al., 1993) et (Maghari et al., 2000) la forme de la figure (V.7) de droite n'est pas une explication de la migration relative des particules mais une conséquence. Ces auteurs partent du fait qu'afin de minimiser la production d'entropie les particules vont se répartir de façon à optimiser le transfert de chaleur. Dès lors les molécules vont avoir tendance à migrer vers les zones où la valeur du flux de chaleur d'un composé est importante afin d'améliorer le transport de chaleur. Ceci est vrai dans la phase transitoire, mais pas dans la période stationnaire, car **les valeurs relatives des flux de chaleur de chacun des composés sont une conséquence de la distribution inhomogène des espèces et non une cause**. Ceci car le flux de chaleur s'accroît avec le nombre de particules situées dans une zone donnée.

3) Influence de la masse en phase dense.

Nous avons également mené quelques simulations sur des mélanges du même type que ceux de la section précédente, mais dans un état thermodynamique très différent, puisque beaucoup plus dense et moins chaud. Ceci afin de vérifier la validité de nos remarques dans des conditions très différentes. Les simulations correspondent à une phase liquide à faible pression. En variables thermodynamiques réduites ces conditions sont les suivantes,

$T^*=0,6916$, $\rho^*=0,8474$. Pour cet état, nous avons calculé une pression réduite sur un corps pur de $P^*=0,014\pm 0,01$. Appliqué sur du méthane pur cet état thermodynamique correspond à une température de 100,67 K, une masse volumique de 436,3 kg/m³ et une pression d'environ 0,5 MPa. Cet état a été choisi afin de simuler des conditions proches de celles du benzène à pression et température ambiante. Conditions qui correspondent aux expériences de (Debuschewitz et Köhler, 2001).

Afin de vérifier l'applicabilité de la loi des états correspondants, nous avons évalué la conductivité thermique et le coefficient d'autodiffusion pour du méthane pur. Nous avons obtenus $\lambda=0,1819\pm 4\%$ W/m.K. et $D_{11}=3,03.10^{-9}\pm 3\%$ m²/s. Soit en variables réduites, en utilisant les relations (III.25) et (III.26), $\lambda^*=6,644$ et $D_{11}^*=0,0296$. Comparés aux résultats en phase supercritique, ces valeurs sont cohérentes qualitativement parlant.

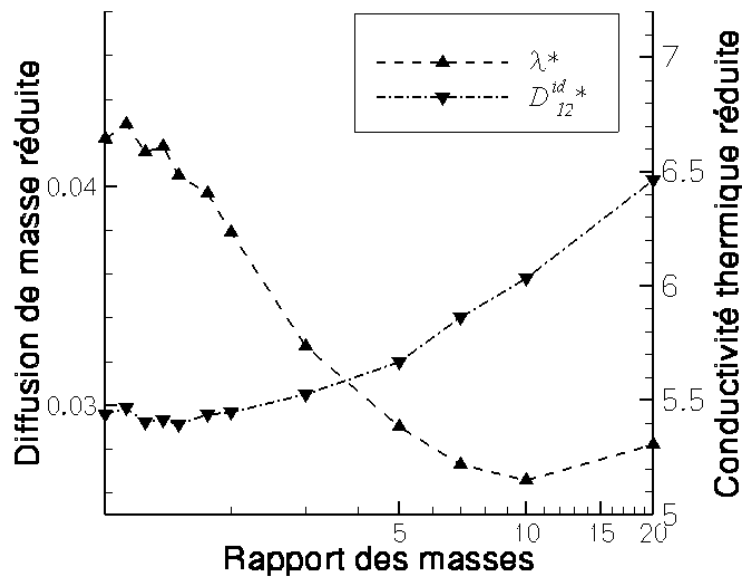


Figure (V.8) : Propriétés de transport réduites en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire liquide.

La figure (V.8) montre que la loi des états correspondants n'est pas très bien suivie pour la conductivité thermique et la diffusion de masse. Si l'on compare la forme des courbes obtenues pour les mélanges liquides avec celle en phase supercritique, figure (V.3), on voit qu'elles sont similaires dans la même gamme de ratios de masse. Par contre la décroissance de la conductivité thermique avec le rapport des masses est accrue pour les mélanges liquides.

De manière similaire à celle de la section précédente, nous avons évalué le domaine d'application de la relation (V.4). Par ailleurs, il est important de noter que pour cet état thermodynamique les erreurs statistiques obtenues sur le facteur de thermodiffusion sont environ deux fois plus importantes qu'en phase supercritique.

Comme en phase supercritique, le composé le plus lourd, relativement à la seconde espèce, a tendance à migrer préférentiellement vers les zones froides. Cette tendance est donc similaire pour deux états thermodynamiques très différents, puisque l'un est supercritique et « gazeux » et l'autre sous critique et liquide.

La figure (V.9) indique que la relation (V.4) n'est qu'approximative, car la valeur calculée n'est pas constante avec le rapport de masse. Néanmoins, comme pour les autres propriétés de transport, si l'on compare la figure (V.9) avec la (V.5) sur la même gamme de rapports de masse, il y a un accord qualitatif. Mais la décroissance est bien plus marquée en phase liquide et elle semble se poursuivre pour les plus grands rapports de masse contrairement à ce qui se

passé en phase supercritique. Dans ces conditions une corrélation du type (II.17) a tendance à surestimer la thermodiffusion en phase liquide pour un grand rapport de masse, contrairement à ce qui se passe en phase supercritique pour laquelle une telle relation sous estime la thermodiffusion pour les grands ratios de masse. Cet accord relatif indique peut être que la relation (V.4) est incomplète et qu'il faudrait intégrer les termes d'ordre 2, comme c'est parfois le cas dans les approches basées sur la méthode de Chapman-Enskog (Chapman et Cowling, 1970).

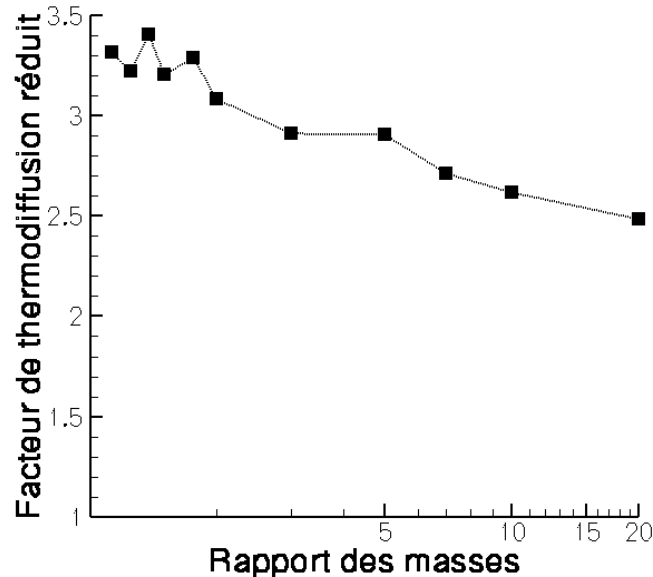


Figure (V.9) : Facteurs de thermodiffusion réduits, relation (V.4), en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire supercritique.

Si l'on suppose que la loi des états correspondants s'applique néanmoins, on peut alors écrire une relation du type de celle de l'équation (II.17) qui donne une estimation correcte de nos résultats sur le facteur de thermodiffusion simulé pour $\alpha_0=2,89$, en omettant la valeur pour le plus grand rapport de masse. Cette valeur est environ deux fois supérieure à celle obtenue en phase supercritique.

Par ailleurs si l'on compare cette valeur avec celle obtenue expérimentalement par (Debuschewitz et Köhler, 2001), qui est de 1,7, elle est plus importante. Mais il est manifeste que cette grandeur dépend très fortement des conditions thermodynamiques, or l'état choisi est probablement différent de celui dans lesquelles les expériences ont été menées. Ainsi (Rutherford, 1987) pour une température légèrement supérieure, environ 70°C, obtient lui aussi une valeur différente, égale à 1,973. Aussi, notre valeur, bien qu'assez grande, semble néanmoins raisonnable comparée à la littérature.

Par ailleurs, si l'on cherche à comparer les séparations relatives obtenues pour les deux phases différentes, elles sont environ six fois plus importantes dans la phase liquide que dans celle supercritique. Pour que cette séparation soit si fortement accrue, il est probable qu'en phase liquide la répartition des deux espèces soumises à un gradient de température diffère de celle obtenue sur la figure (V.6).

Comme le montre la figure (V.10), cette fois-ci les deux espèces « participent » au gradient de fraction molaire. À savoir la plus lourde migre vers préférentiellement vers le chaud, et le méthane vers les zones froides. Néanmoins, cela reste le composé le plus lourd qui migre, en proportion, le plus. Ainsi, comme les deux composés se déplacent vers des zones différentes, la séparation relative est accrue, et la thermodiffusion plus forte.

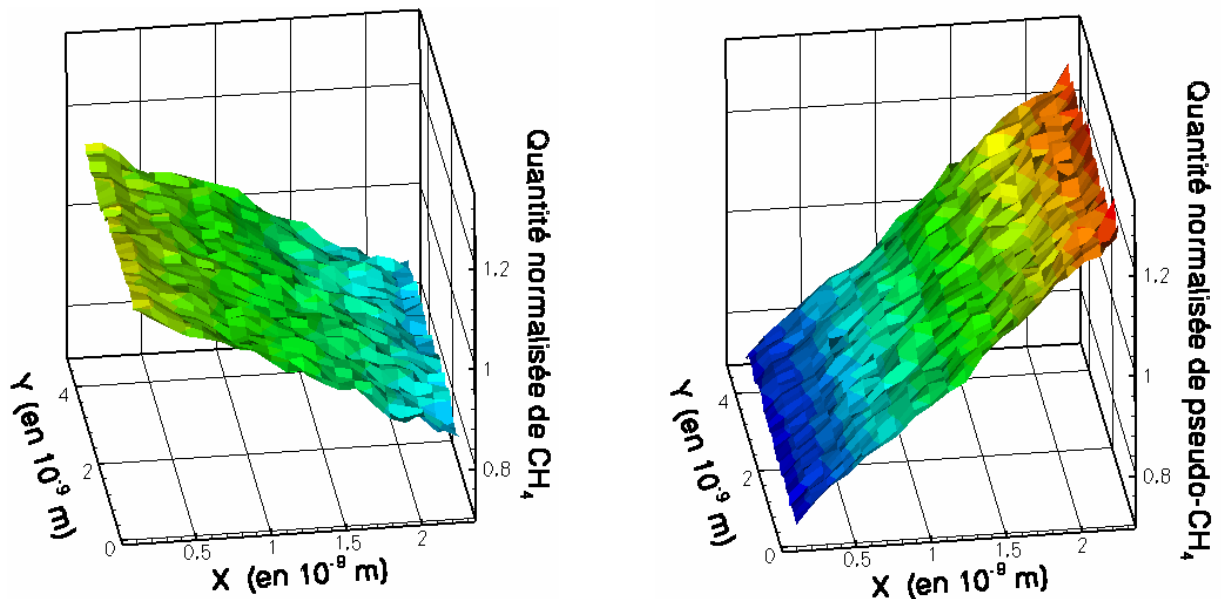


Figure (V.10) : Répartition du méthane et du « super »méthane dans un mélange binaire liquide soumis à un gradient de température dont le rapport de masse des deux composés est égal à 15.

4) Influence de la profondeur du potentiel de Lennard-Jones.

De manière similaire à l'étude que nous avons menée sur l'influence du rapport de masse seul, nous avons réalisé des simulations en ne modifiant que le ratio entre les profondeurs de potentiels de chacun des deux composés, les autres paramètres étant les mêmes pour les deux corps. Cette donnée, qui caractérise l'affinité des particules entre elles, est, tout comme la masse, une des trois grandeurs définissant une molécule modélisée sous forme de sphère de Lennard-Jones.

La grandeur caractéristique associée à ce paramètre, ϵ_x , permettant de réaliser les simulations en variables réduites et de suivre la loi des états correspondants, peut être définie de deux différentes manières : l'approche simpliste nommée CP, définie par la relation (III.29), et l'approximation vdW1, décrite par les relations (III.30) et (III.31).

De par sa formulation, l'approche CP ne peut donner des résultats satisfaisants pour les mélanges équimolaires. Aussi, afin de vérifier son adéquation, nous avons évalué, pour différents ratios de profondeur de potentiel, les grandeurs réduites associées à la pression, la conductivité thermique et la diffusion de masse idéale définie par (V.1). N'étant plus dans le cadre d'un mélange idéal, cette relation ne peut être approximative par rapport au coefficient d'interdiffusion réel et les déviations obtenues par rapport à une valeur constante en variables réduites sont imputables à la non idéalité et à des écarts par rapport à la loi des états correspondants.

La figure (V.11) indique que la pression réduite tend à décroître légèrement avec le rapport des epsilons. Cette baisse n'excédant pas néanmoins 20% pour la gamme de ratios considérée. Cependant cette dérive n'est pas négligeable, car elle s'applique sur une donnée statique qui, a priori, est moins sensible qu'une grandeur dynamique. En l'occurrence sur cet exemple ce n'est pas le cas, en effet la conductivité thermique réduite reste bien constante avec le rapport des epsilons sur toute la gamme étudiée. Quant à la diffusion de masse, assez étonnement, de par la non idéalité du mélange, elle est quasi constante. Ces résultats montrent

qu'il faut être prudent dans l'analyse des valeurs en variables réduites et qu'il est probable que parfois des erreurs ou des approximations se compensent.

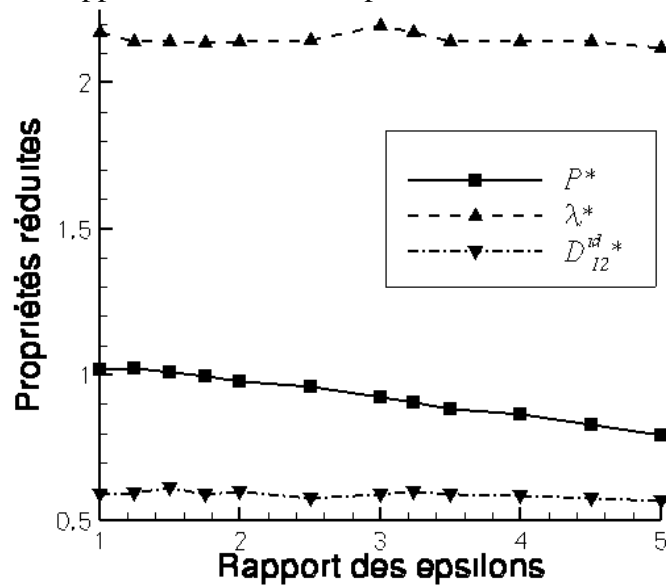


Figure (V.11) : Propriétés de transport et pression réduites, par le biais de l'approche CP, en fonction du rapport des epsilons dans un mélange équimolaire supercritique.

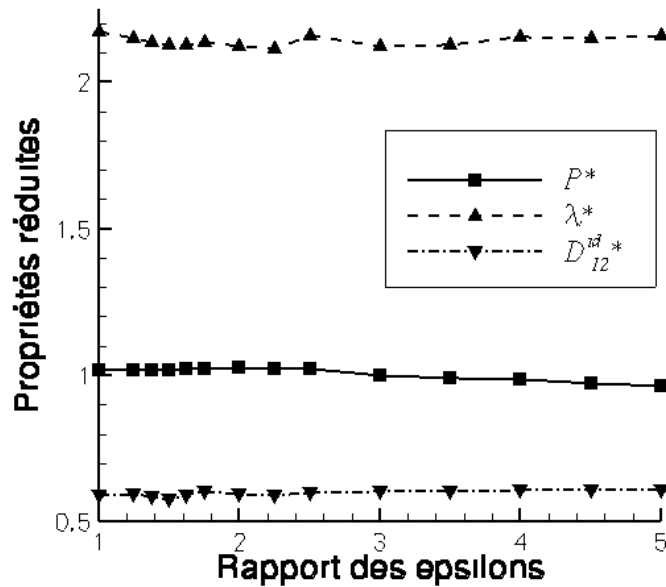


Figure (V.12) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des epsilons dans un mélange équimolaire supercritique en utilisant l'approche vdW1.

Quand on compare l'approche CP et vdW1, figure (V.11) et (V.12), il apparaît nettement une amélioration des résultats lorsque est utilisée la seconde approche. En effet la pression réduite est quasiment indépendante du ratio de epsilon considéré, seule une légère baisse, au maximum de 5 %, existe. Par ailleurs, la conductivité thermique semble suivre également de manière très probante la loi des états correspondants.

Ces résultats montrent que, dans ce cas précis d'un mélange équimolaire, les deux approches permettent de suivre correctement la loi des états correspondants pour certaines

propriétés dynamique et statique, avec une précision plus importante pour les résultats fournis par vdW1.

La profondeur du potentiel modifie fortement la nature et la force des interactions intermoléculaires, de ce fait son influence sur la thermodiffusion ne peut être négligeable. Si tel est le cas, alors cela montrera une certaine inadéquation de l'approche sous forme de sphères dures, qui n'introduit pas de profondeur de potentiel, pour l'étude de la thermodiffusion.

Les courbes de la figure (V.13) montrent que le facteur de thermodiffusion croît de manière monotone avec le rapport des profondeurs de potentiel et ceci quelle que soit la loi de mélange. Cela signifie que dans tous les cas, même quand ce ratio est inférieur à 1, **le composé ayant la profondeur de potentiel la plus grande migre, relativement à l'autre espèce, vers les zones froides**. Ce résultat est en accord avec la littérature (Hafskjold, 2002), (Reith, 1998) pour des conditions thermodynamiques différentes. Si l'on compare l'amplitude de la séparation relative induite par le ratio des epsilons, avec celle induite par la contribution en masse, figure (V.3), elle apparaît comme non négligeable. Elle reste cependant d'une manière générale plus faible dans le cas où les paramètres moléculaires choisis seraient ceux d'un alcane normal.

Par ailleurs, quand on compare les courbes de la figure (V.13), il apparaît que les résultats sont assez semblables, excepté que l'amplitude de la séparation est accentuée pour l'approche CP. A partir de ces résultats nous avons essayé de construire des corrélations sur une gamme de rapport de thermodiffusion où cela nous semblait possible. Pour l'approche vdW1, il semble qu'il soit possible d'approximer le facteur de thermodiffusion sur toute la gamme étudiée, alors que par la démarche CP les ratios supérieurs à quatre semblent se comporter de manière différente que les petits rapports de epsilon.

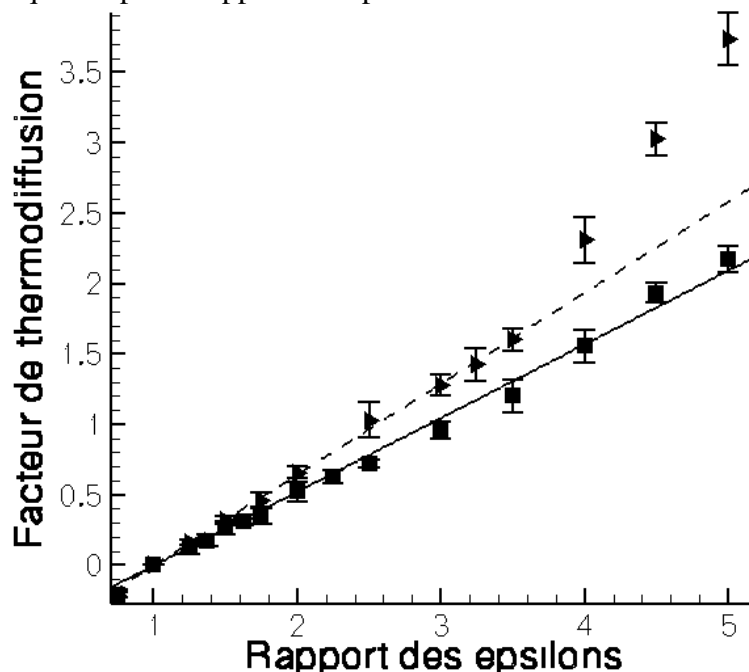


Figure (V.13) : Facteur de thermodiffusion en fonction du rapport des profondeurs de potentiel dans un mélange binaire supercritique, en utilisant l'approximation CP (\blacktriangleright) et l'approche vdW1 (\blacksquare). La courbe en trait plein représente l'équation (V.5) et celle en trait discontinu la relation (V.6).

En effectuant une régression linéaire, nous avons obtenu pour l'approche CP, avec $0,75 \leq \varepsilon_1/\varepsilon_2 \leq 3,5$:

$$\alpha_T = 0,645 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \quad (\text{V.5})$$

et pour l'approche à un fluide de van der Waals, avec $0,75 \leq \varepsilon_1/\varepsilon_2 \leq 5$:

$$\alpha_T = 0,5235 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \quad (\text{V.6})$$

Ces résultats et le domaine de validité de ces relations sont différents de par l'approximation choisie. Si l'on suppose qu'en utilisant une équation de la forme (V.5) ou (V.6), la loi des états correspondants s'applique pour la thermodiffusion, alors, en visualisant le facteur de thermodiffusion réduit, défini par :

$$\alpha_T^* = \alpha_T \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (\text{V.7})$$

en fonction du rapport des profondeurs de potentiel, on pourra appréhender la validité de cette loi.

La figure (V.14) confirme les résultats obtenus pour les autres propriétés de transport et la pression, à savoir que l'approximation vdW1 est la meilleure. En effet, en supposant que la relation (V.7) permette de suivre la loi des états correspondants, la valeur de α_T^* doit être constante avec le rapport des profondeurs de potentiel. Comme l'indique la figure (V.14), ceci est vrai pour les petits ratios de epsilon pour l'approche CP et semble être valide sur toute la gamme étudiée pour l'approximation vdW1.

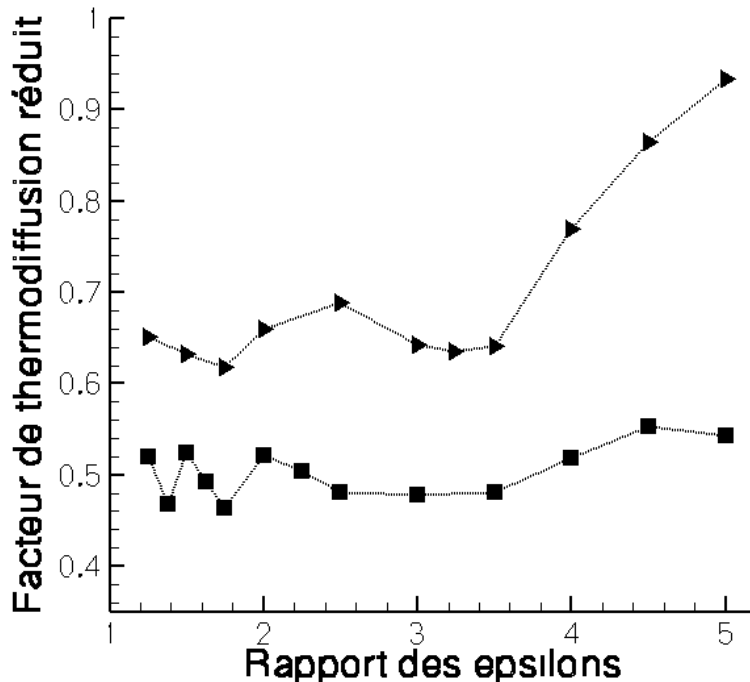


Figure (V.14) : Facteurs de thermodiffusion réduits d'un mélange binaire supercritique, équation (V.7), en fonction du rapport des epsilons pour deux lois de mélanges différentes, CP (►) et vdW1(■).

En analysant, figure (V.15) et (V.16), la manière dont se répartissent les particules des deux espèces à l'état stationnaire, on peut remarquer que les deux composés migrent vers la zone froide, mais que c'est l'espèce ayant le plus fort epsilon qui se déplace le plus. Ainsi,

comme pour les effets de masse, ce n'est pas le méthane qui « engendre » le gradient de fraction molaire mais le composé synthétique dont la profondeur de potentiel diffère.

Par ailleurs, ce comportement, au niveau de la migration, est très similaire pour les deux approches à un fluide, excepté que dans le cas vdW1 le méthane migre un peu plus vers les zones froides qu'avec l'approche CP. Ceci explique pourquoi le facteur de thermodiffusion est plus important à ratio égal dans le cas de l'approche CP, voir figure (V.14).

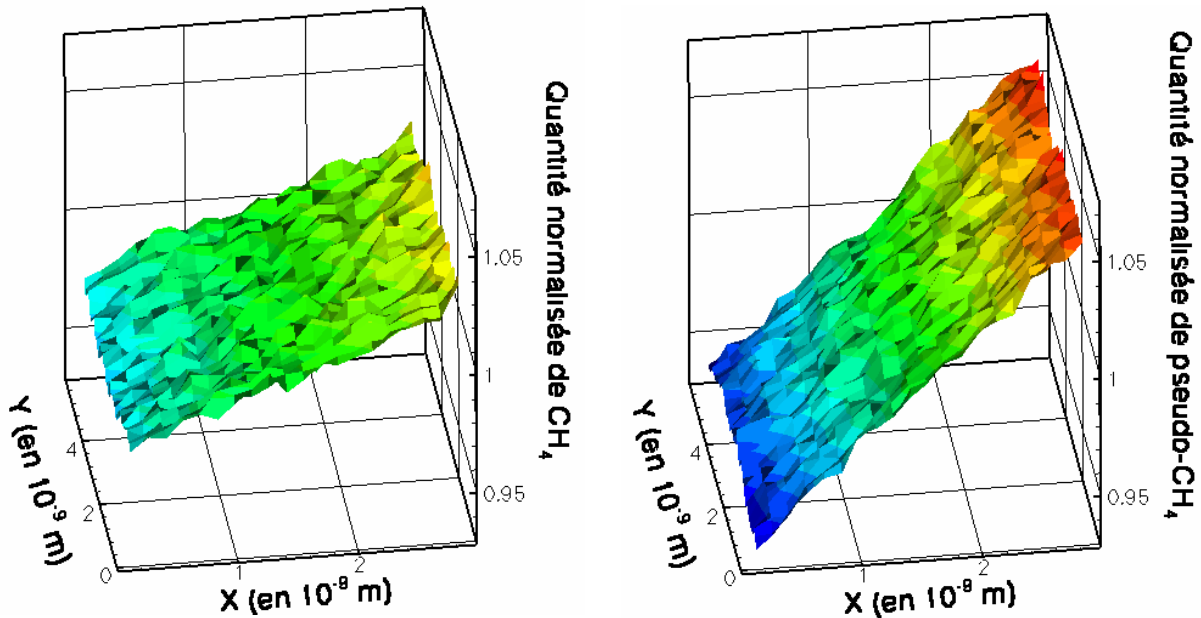


Figure (V.15) : Répartition du méthane et du « super » méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport des epsilons des deux composés est égal à 2, dans le cas de l'approche CP.

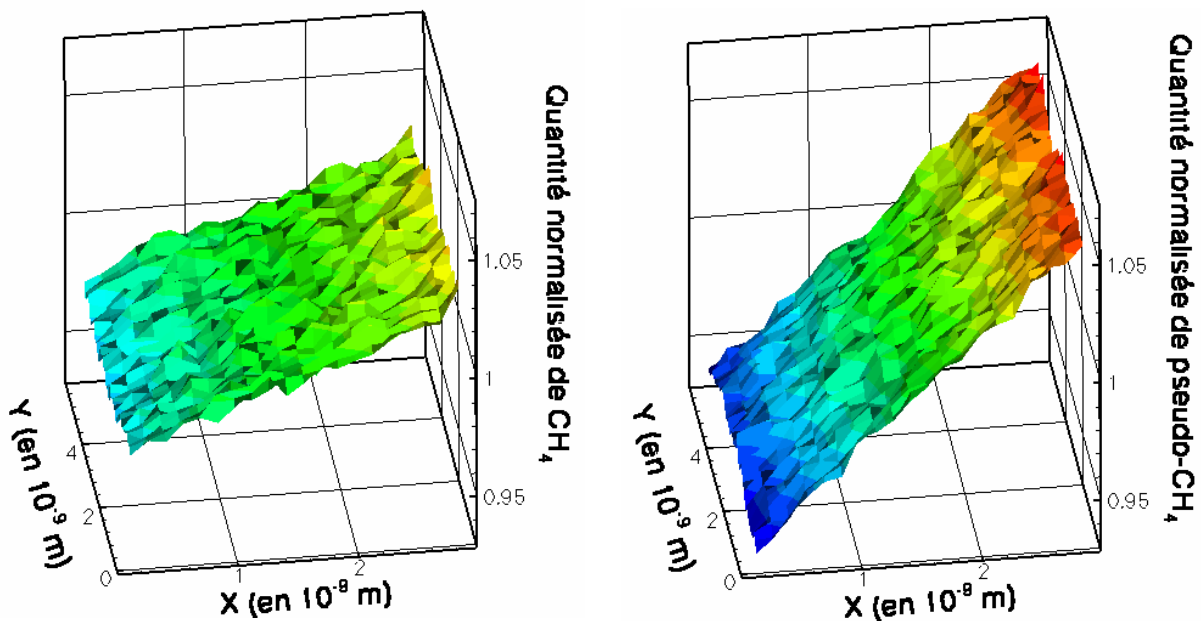


Figure (V.16) : Répartition du méthane et du « super » méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport des epsilons des deux composés est égal à 2, dans le cas de l'approche vdW1.

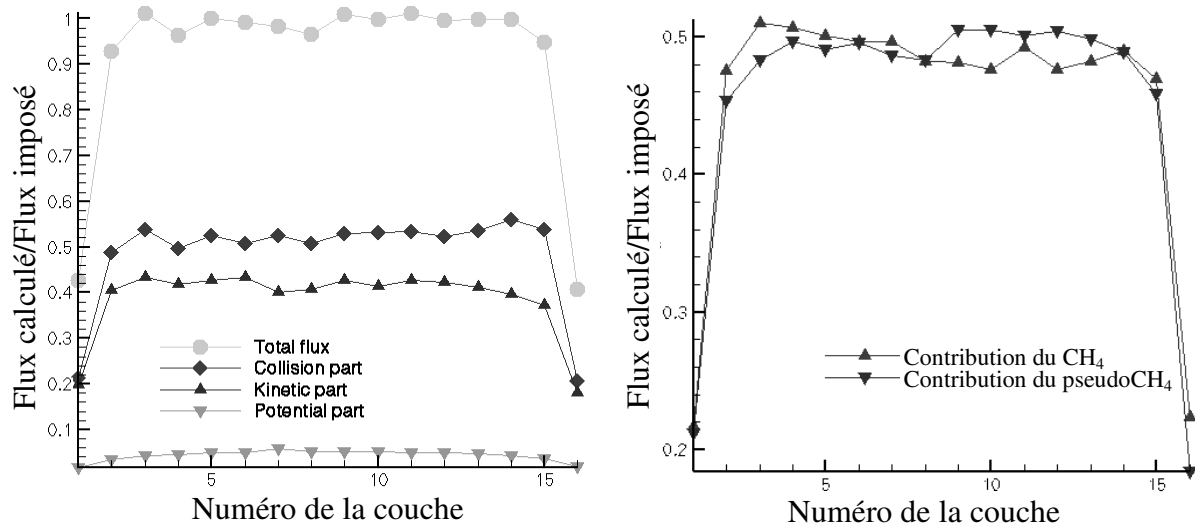


Figure (V.17) : Différentes contributions microscopiques au flux de chaleur, à gauche, et répartition suivant les espèces du flux de chaleur, à droite, dans un mélange binaire avec un rapport de epsilon égal à 2.

La figure (V.17) de gauche permet de s'apercevoir que la modification du epsilon du pseudo méthane, comparativement à la figure (V.1), ne modifie pas fondamentalement les proportions entre les différentes contributions au flux de chaleur. En fait, ce composé synthétique possède une contribution due aux collisions intermoléculaires légèrement plus grande que celle du méthane et une contribution due à l'énergie cinétique plus faible.

Par ailleurs une homogénéisation des contributions sur la largeur de la boîte apparaît, à savoir que le gradient de la contribution dû aux collisions des zones chaudes vers les zones froides est plus faible que dans le cas d'un corps pur.

La partie droite de la figure (V.17) montre que les contributions des deux corps sont quasi équivalentes et qu'un léger gradient apparaît. Ainsi même si globalement le transfert de chaleur est meilleur, la conductivité thermique augmentant avec le epsilon, les deux espèces ont des contributions du même ordre de grandeur. Le léger gradient qui apparaît sur la figure (V.17) de droite, est induit par la thermodiffusion, qui augmente la proportion de pseudo-méthane dans la zone froide, qui correspond aux couches avec un numéro élevé.

5) Influence du diamètre atomique

Lorsque l'on caractérise une sphère de Lennard-Jones, il y a une troisième grandeur qui intervient, le diamètre atomique. Cette donnée géométrique, combinée à la grandeur énergétique ϵ , caractérisent les paramètres du potentiel de Lennard-Jones.

Comme pour les deux autres contributions, nous avons mené des simulations sur des systèmes dont on a fait varier le rapport des diamètres atomiques uniquement. Ainsi les mélanges étudiés contiennent du méthane et un « super » méthane dont seul le diamètre atomique diffère de la molécule hydrocarbonée.

Pour définir la grandeur caractéristique du mélange associée à l'aspect volumique, σ_x , nous avons utilisé trois approches différentes, les relations (III.29), (III.30) et (III.32). Ces diverses approximations permettent, a priori, de suivre plus ou moins bien la loi des états correspondants. Elles ont donc une influence directe sur les résultats définis à partir des variables thermodynamiques réduites.

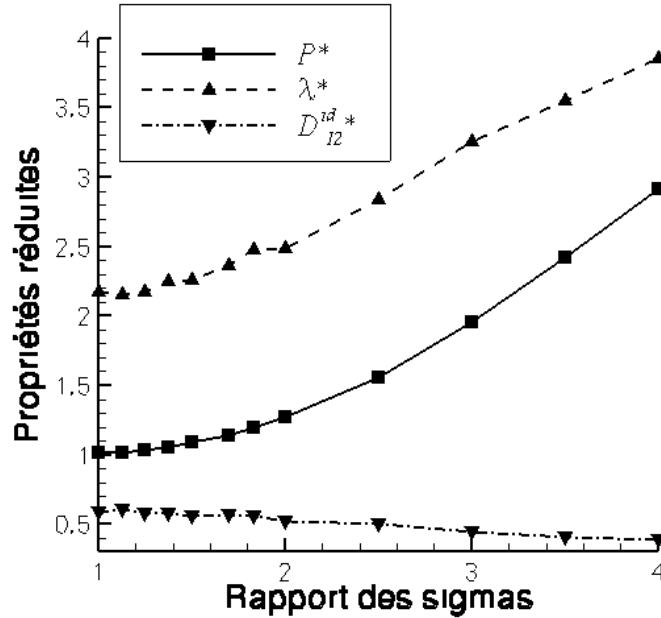


Figure (V.18) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des diamètres atomiques dans un mélange équimolaire supercritique en utilisant l'approche CP.

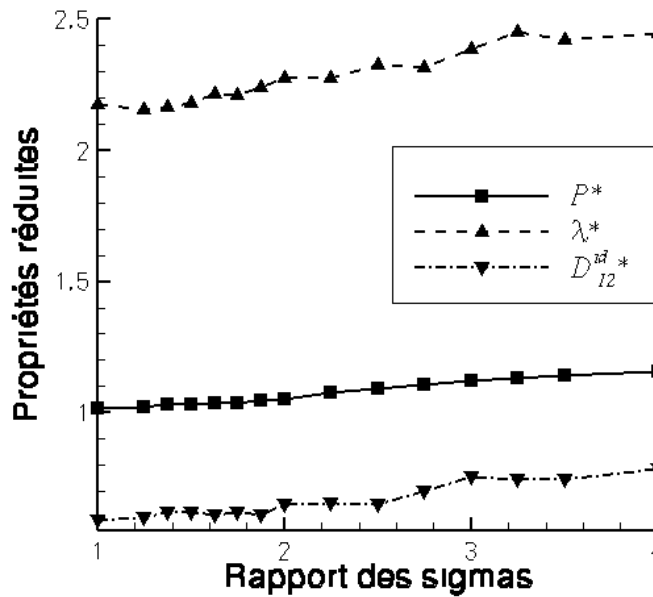


Figure (V.19) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des diamètres atomiques dans un mélange équimolaire supercritique en utilisant l'approche vdWI.

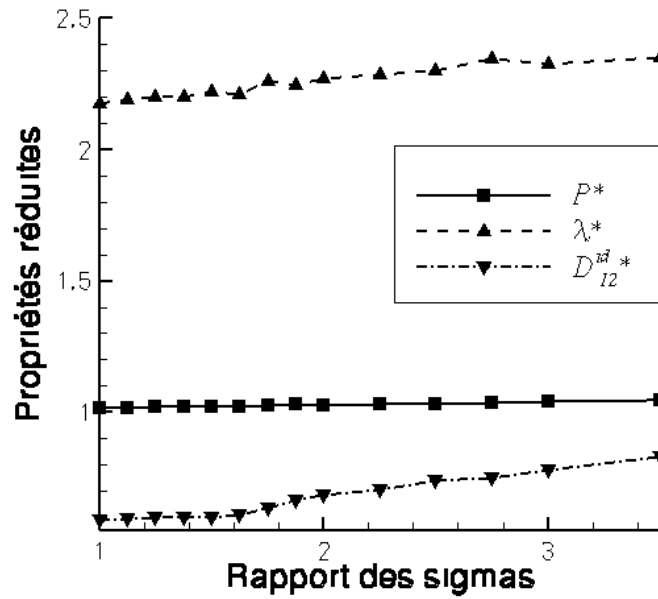


Figure (V.20) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des diamètres atomiques dans un mélange équimolaire supercritique en utilisant l'approche $vdW1(3n)$.

Comme précédemment pour les autres paramètres moléculaires, nous avons en premier lieu essayé d'évaluer la capacité de ses trois approches à fournir des résultats se conformant à la loi des états correspondants. Les grandeurs réduites évaluées sont la pression, la conductivité thermique et la diffusion de masse idéale définie par (V.1). Comme les mélanges étudiés ne sont pas idéaux, ce coefficient de diffusion de masse idéal n'est pas égal au coefficient de diffusion mutuelle, il est donné à titre indicatif.

Les figures (V.18) à (V.20) montrent clairement une très forte incidence de l'approximation à un fluide choisie et ceci que ce soit sur les propriétés dynamiques ou statiques. Ainsi, même si le mélange est favorable, à cause de son équimolarité, l'approche CP ne donne pas des résultats satisfaisants dès que le rapport des diamètres atomiques dépasse 1,5. En effet, la pression réduite augmente considérablement avec le ratio des sigmas, de même que la conductivité thermique réduite. Les limites de cette approche sont bien mises en exergue dans ce cas précis. Elle semble donc difficilement applicable pour des mélanges assez dissimilaires en terme de volume atomique.

L'approximation de van der Waals, quant à elle, engendre des résultats relativement satisfaisants sur l'ensemble des propriétés. La pression réduite n'augmente que très légèrement et de manière monotone avec le ratio des sigmas, pour atteindre + 15 % pour un rapport de 4. Quant à la conductivité thermique réduite, elle aussi s'accroît mais dans des limites raisonnables, puisque l'augmentation n'est que de 13 % pour le rapport le plus grand des diamètres atomiques.

Enfin, l'approche $vdW1(3n)$, la plus récente et la plus complexe, semble être celle qui fournit les meilleurs résultats sur la pression réduite. Ceci est en accord avec les résultats de (Chen et al., 1997a, 2000). Ainsi sur toute la gamme de ratios étudiée, la variation de la pression réduite avec le rapport des diamètres atomiques n'est au plus que de 3 %. De même sur la conductivité thermique, les résultats sont légèrement meilleurs qu'avec l'approche $vdW1$, puisque l'augmentation pour le ratio le plus grand est d'environ de 9%. Néanmoins l'important gain obtenu sur la pression réduite ne se répercute pas entièrement sur la conductivité thermique réduite. Ce qui montre de nouveau qu'il faut faire très attention sur la

qualité de l'application de la loi des états correspondants suivant que l'on traite une propriété statique ou dynamique.

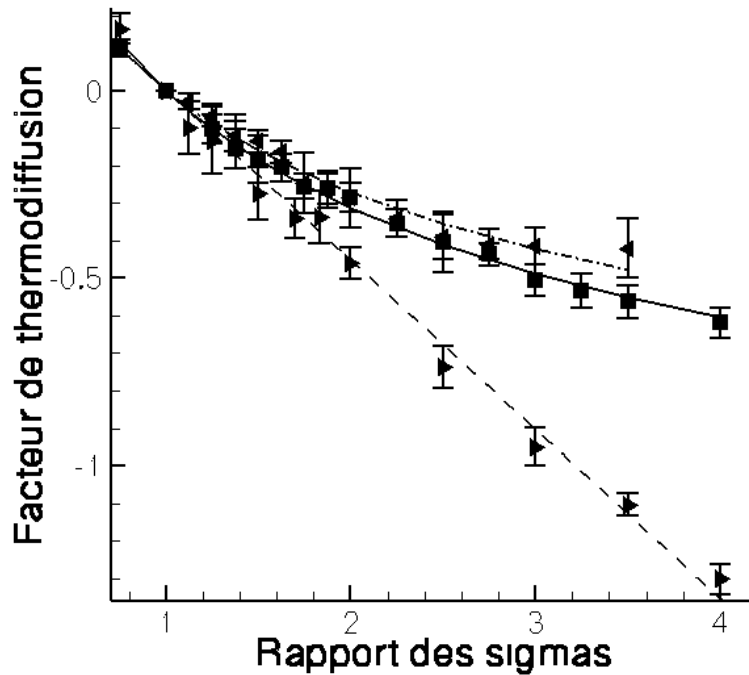


Figure (V.21) : Facteur de thermodiffusion en fonction du rapport des profondeurs de potentiel dans un mélange binaire supercritique, en utilisant l'approximation CP (\blacktriangleright), l'approche vdW1 (\blacksquare) et l'approche vdW1(3n) (\blacktriangleleft). La courbe en trait discontinu représente l'équation (V.8), celle en trait plein la relation (V.9) et celle en trait discontinu/pointillé l'équation (V.10).

La figure (V.21) montre que, contrairement aux deux autres contributions, le facteur de thermodiffusion décroît avec le ratio des diamètres atomiques. Cette remarque reste vraie pour toutes les approximations à un fluide. Ainsi **les particules ayant le plus grand diamètre atomique migrent, relativement à la seconde espèce, vers les zones chaudes** de la boîte de simulation. Par ailleurs, cette contribution qui évolue dans le sens opposé aux deux autres pour des paramètres moléculaires liés à des alcanes, n'est pas négligeable mais reste néanmoins bien moins importante en amplitude que les deux autres.

La comparaison des résultats obtenus par les différentes approches à un fluide, montrent que vdW1 et vdW1(3n) donnent des résultats assez similaires, mais l'approche CP fournit des valeurs assez différentes, plus importantes en valeurs absolues. Les différences s'accroissent avec le rapport des diamètres atomiques, ce qui semble cohérent avec les limites des diverses approches par rapport à la loi des états correspondants.

Nous avons essayé de corréler de manière simple les résultats avec les diamètres atomiques pour les trois approches différentes. Pour l'approche CP nous avons obtenu :

$$\alpha_T = -0.451 \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (\text{V.8})$$

pour l'approximation à un fluide de van der Waals, la corrélation s'écrit :

$$\alpha_T = -0,15 \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3}, \quad (\text{V.9})$$

enfin pour l'approche vdW1(3n) la relation est :

$$\alpha_T = -0,13 \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \quad (\text{V.10})$$

Ces trois relations sont représentées sur la figure (V.21) et permettent une bonne corrélation des résultats.

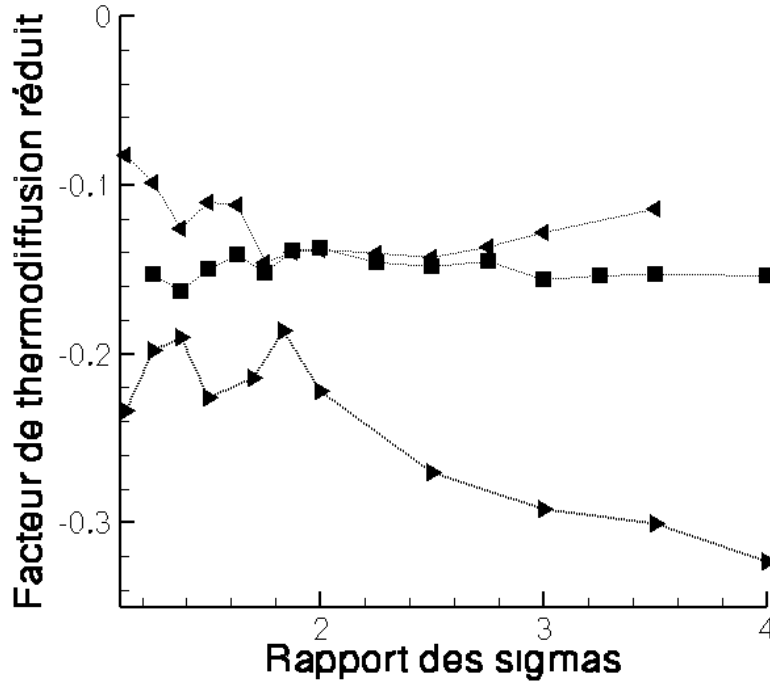


Figure (V.22) : Facteurs de thermodiffusion réduits d'un mélange binaire supercritique, équation (V.11), en fonction du rapport des diamètres atomiques pour trois approximations à un fluide différentes, CP (►), vdW1(■) et vdW1(3n) (◄).

Manifestement la relation (V.8) est la plus simple, néanmoins nous pensons que cette corrélation « intègre » des déviations par rapport à la loi des états correspondants.

Nous avons dès lors supposé que le bon adimensionnement pour suivre la loi des états correspondants au niveau du facteur de thermodiffusion est celui introduit dans les relations (V.9) et (V.10). Le facteur de thermodiffusion réduit s'écrit alors comme :

$$\alpha_T^* = \alpha_T \frac{\sigma_{12}^3}{\sigma_1^3 - \sigma_2^3} \quad (\text{V.11})$$

La figure (V.22) montre que cet adimensionnement est particulièrement adapté à l'approche vdW1. En supposant notre choix de variable judicieux, la loi des états correspondants est bien respectée par cette approximation à un fluide. Les résultats restent également correct pour l'approche vdW1(3n), mais par contre l'approximation CP ne semble pas adaptée pour les grands ratios de volume, ce qui confirme nos résultats précédents.

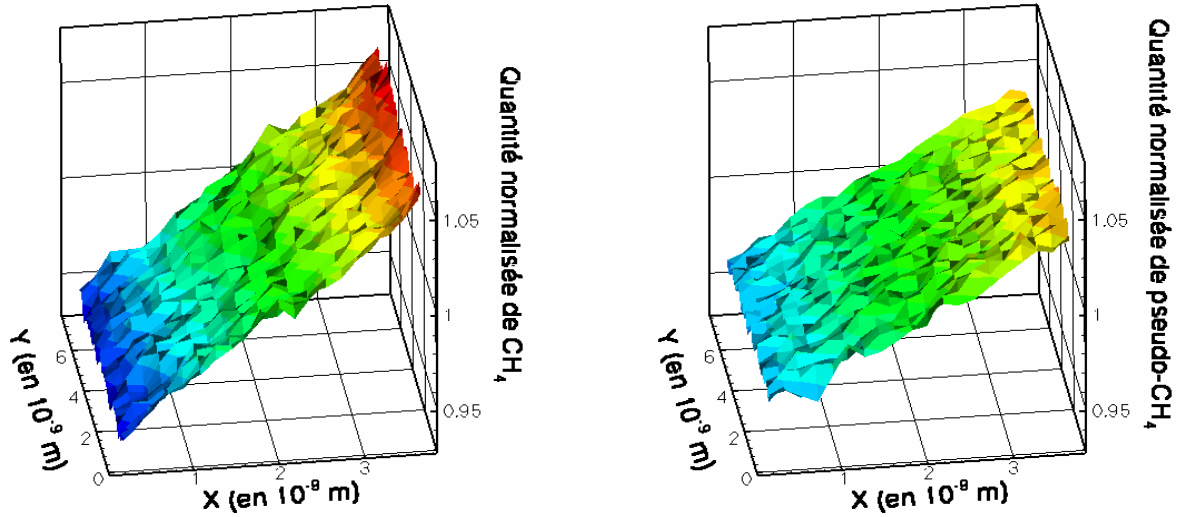


Figure (V.23) : Répartition du méthane et du « super » méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport entre les sigmas est égal à 1,5, dans le cas de l'approche CP.

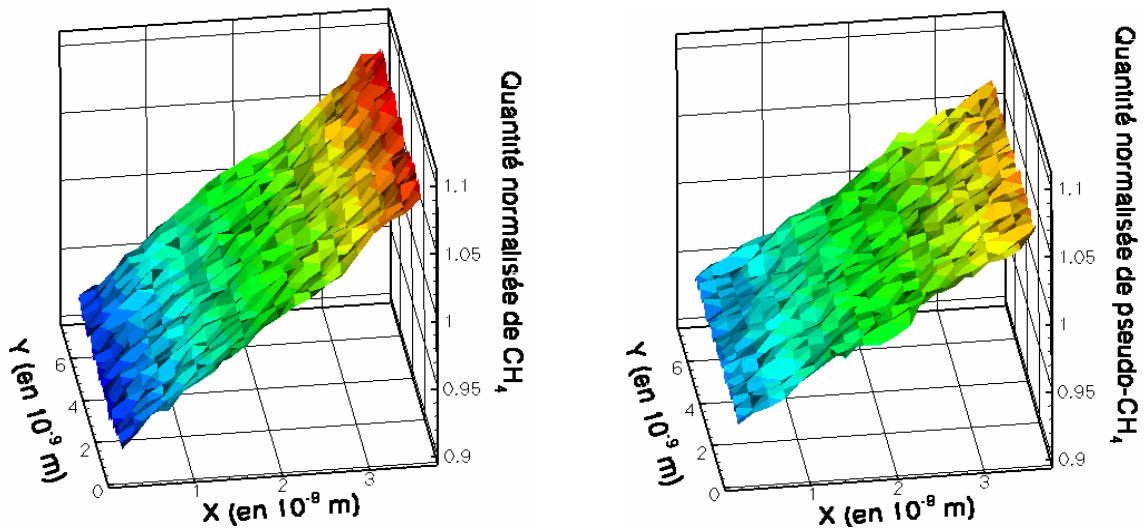


Figure (V.24) : Répartition du méthane et du « super » méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport entre les sigmas est égal à 1,5, dans le cas de l'approche vdW1.

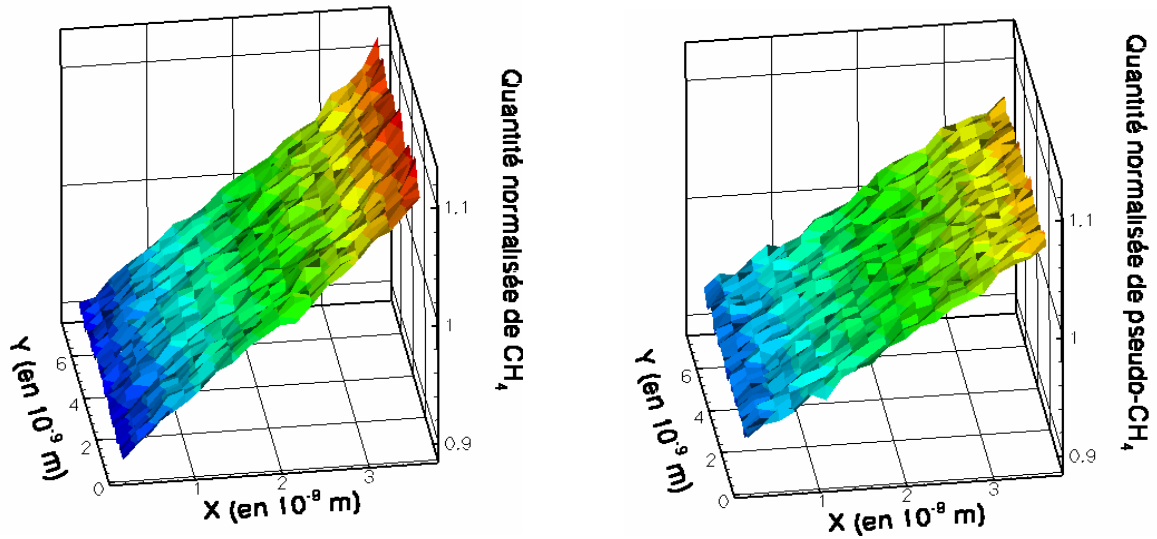


Figure (V.25) : Répartition du méthane et du « super » méthane dans un mélange binaire soumis à un gradient de température dont le rapport entre les sigmas est égal à 1,5, dans le cas de l'approche vdWI(3n).

Le signe de la thermodiffusion est donc différent que dans les deux cas précédents, ainsi, quand on s'attarde sur la distribution des particules le long du gradient de température, figure (V.23) à (V.25), c'est le méthane qui migre plus que la seconde espèce vers les zones froides. C'est ce composé qui participe le plus activement à la création du gradient de masse volumique.

Ces figures nous indiquent que, quelle que soit l'approximation à un fluide, les deux composés ont tendance à migrer vers les zones froides mais dans des proportions différentes. Le comportement migratoire de ces composés est d'ailleurs très similaire pour toutes les approches, seule une légère différence dans l'amplitude de la séparation relative est perceptible.

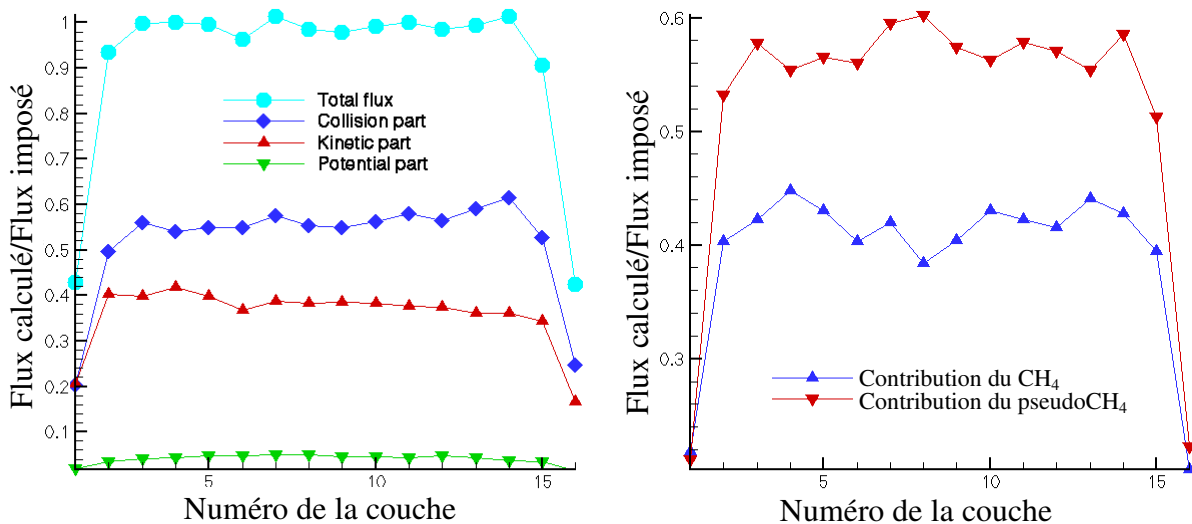


Figure (V.26) : Différentes contributions microscopiques au flux de chaleur, à gauche, et répartition suivant les espèces du flux de chaleur, à droite, dans un mélange binaire avec un rapport de sigma égal à 1,5.

La figure (V.26) de gauche comparée à la (V.1), met en avant l'augmentation de la contribution due au terme de collision dans le flux de chaleur microscopique. En effet, autant la masse augmente la contribution cinétique, autant le diamètre atomique augmente lui la contribution induite par les chocs intermoléculaires. Nous pensons que ce changement de répartition est cohérent avec l'idée qu'une particule avec un diamètre plus grand va favoriser le nombre de chocs avec ses voisines. Elle est en contact avec un nombre plus grand de voisines car toutes n'ont pas un volume accru.

Par ailleurs, si l'on regarde les contributions relatives des deux composés, figure (V.26) de droite, celle du méthane est moins importante que celle du « super » méthane. En effet la contribution collisionnelle du pseudocomposé est bien plus élevée que celle du méthane et la contribution cinétique légèrement plus faible. Cette répartition entre les composés est d'ailleurs étonnante, car augmenter le diamètre atomique revient à faire baisser la conductivité thermique. Ainsi en raisonnant en terme de contributions découplées il y a une difficulté, en fait il est nécessaire de prendre en compte les contributions dues aux chocs croisés. Ainsi, même si les particules les plus volumineuses diffusent moins vite, elles transportent bien la chaleur par collisions avec ses congénères et les particules plus petites.

Sur la controverse existante

Fort de ces résultats sur l'effet des différences relatives des diamètres atomiques sur la thermodiffusion, il nous semble important de préciser un point en ce qui concerne la controverse quant à l'influence (Bordat et al., 2001) de ce paramètre dans les mélanges binaires équimolaires. En effet (Hafskjold et al., 1993) suggérait une contribution de signe opposé à celle que nous obtenons, qui est elle en accord avec d'autres travaux (Reith et Müller Plathe, 2000). (Bordat et al., 2001) ont montré que cette valeur surprenante obtenue par (Hafskjold et al., 1993) provenait très certainement d'une faiblesse de la statistique des simulations de l'époque, outre l'utilisation un potentiel de Lennard-Jones spliné qui modifie l'amplitude de la séparation.

Mais il est un point important que (Bordat et al., 2001) ont omis lors de leurs comparaisons, c'est la manière dont sont adimensionnées les variables de température et de masse volumique. En effet toutes ces simulations ont été réalisées à $T^*=2,0$ et $\rho^*=0,4$ mais l'une des équipes utilise, a priori, une approche CP pour adimensionner ces variables (Bordat et al., 2001), (Reith et Müller Plathe, 2000) tandis que l'autre (Hafskjold et al., 1993) utilise une approche encore plus simpliste où σ_x et ε_x , des relations (III.21) et (III.22), sont pris égaux à ceux du composé de référence à savoir les paramètres de l'Argon dans leur cas. Cette différence est extrêmement importante sur la masse volumique réelle du mélange quand les deux composés ont des diamètres atomiques différents.

En effet en réalisant un des cas testés, en prenant comme composé de référence de l'Argon, le second composé possédant les mêmes paramètres moléculaires excepté un diamètre atomique 1,5 fois plus important, par l'approche de Hafskjold, on déduit une masse volumique de 269,2 kg/mol, par celle nommée CP, 137,8 kg/mol et par une approximation de vdW1, 130 kg/mol. Il existe donc un rapport de 2 entre les valeurs des masses volumiques utilisant les deux approches testées dans (Bordat et al., 2001)! Cette différence importante influence forcément l'amplitude de la thermodiffusion obtenue, mais pas nécessairement le signe calculé.

Nous avons évalué le facteur de thermodiffusion dans ces différentes configurations afin d'une part de vérifier que le signe était toujours le même et d'autre part d'évaluer les différences induites. Seul le potentiel de LJ tronqué a été testé.

Par l'approche d'Hafskjold nous avons obtenu $\alpha_T = -0,44 \pm 0,03$, pour la démarche CP $\alpha_T = -0,15 \pm 0,02$, et enfin pour l'approche vdW1 $\alpha_T = -0,15 \pm 0,015$. Ainsi, pour les trois

approximations à un fluide choisies, les valeurs sont négatives, ce qui signifie que le composé le plus volumineux migre, par rapport à l'autre, vers les zones chaudes.

De plus, il apparaît nettement qu'un choix différent de variables d'adimensionnement implique des résultats divers. Dans ce cas précis le rapport entre deux des valeurs calculées est d'environ 3 ! Ceci confirme qu'une attention toute particulière doit être apportée aux variables d'adimensionnement quand on travaille en grandeurs réduites pour se placer dans le cadre de la loi des états correspondants.

Par ailleurs, assez étonnamment, c'est notre résultat utilisant l'approche de Hafskjold pour l'adimensionnement qui donne une valeur en accord avec ce que (Bordat et al., 2001) ont obtenu pour un même potentiel. Ceci signifie que, contrairement à ce qui est écrit dans une publication précédente (Reith et Müller-Plathe, 2000), cette équipe n'a pas utilisé l'approche CP pour leur approximation à un fluide mais celle de Hafskjold.

6) Sur une explication thermodynamique de la migration relative

A partir des différents résultats obtenus sur la valeur du facteur de thermodiffusion en fonction des divers paramètres moléculaires, nous avons essayé de trouver une explication mécanistique quant au pourquoi de ces migrations relatives tant au niveau du signe que de l'amplitude outre celle décrite dans l'annexe B.

Cette interprétation purement thermodynamique et qui par conséquent reste limitée quant à son applicabilité est basée sur le fait que la migration relative des particules peut s'expliquer en terme énergétique. En effet, de par l'application d'un gradient de température, le système étant à l'équilibre mécanique, au moins sur la partie centrale du système, voir figure (IV.5), répond par la création d'un gradient de masse volumique de signe opposé, voir par exemple figure (IV.7). Dès lors les particules du système vont avoir tendance à se déplacer vers la zone de faible température pour engendrer ce gradient de masse volumique. Mais le coût énergétique de ce déplacement et du positionnement de chacune des espèces dans cette zone diffère d'un composé à un autre. Afin de minimiser l'énergie à dépenser, les particules qui vont plus « facilement » engendrer ce gradient de masse volumique vont avoir tendance à migrer vers les zones froides. Ce mouvement étant contrebalancé par la diffusion de masse présente parallèlement impliquant une séparation forcément partielle.

En se basant sur cette interprétation, on peut expliquer le signe obtenu pour le facteur de thermodiffusion sachant quels paramètres moléculaires ont été modifiés. En effet, les particules les plus lourdes, à diamètre égal, et les moins volumineuses, à masse équivalente, vont participer plus activement à la création du gradient de masse volumique et par la même migrer préférentiellement vers les zones froides. Quant au cas de la profondeur de potentiel, une particule ayant un plus fort puit de potentiel va plus attirer ses voisines et donc sera plus propice à l'augmentation de masse volumique et dès lors migrera, relativement à celles de l'autre espèce, vers les zones froides. Nous utiliserons par la suite cette démarche, quand cela sera possible, pour expliquer le signe de la thermodiffusion dans d'autres configurations.

Par ailleurs en ce qui concerne l'amplitude de la séparation, on peut penser que celle ci est fonction de la proximité des transitions propres à chaque espèce comme décrit dans la section IV.b.2. Ainsi plus un mélange sera proche de ces « transitions » plus la thermodiffusion sera forte, et donc infinie au point critique.

b) Couplage entre contributions

Dans l'optique de définir, pour un état thermodynamique réduit, une corrélation permettant de déduire le facteur de thermodiffusion d'un mélange binaire à partir des seules

données moléculaires, nous avons réalisé des simulations pour analyser les couplages éventuels entre les différentes contributions, équations (V.4), (V.7), (V.11).

Plusieurs auteurs (Galliéro et al., 2002a), (Müller-Plathe, 2000) ont montré, par dynamique moléculaire, qu'une très bonne estimation du facteur de thermodiffusion d'un mélange réaliste pouvait être obtenu en supposant les contributions de chacun des paramètres moléculaires comme additives. Ce comportement s'appliquant aussi bien en phase liquide que supercritique. Néanmoins ces travaux ont été menés en utilisant l'approximation CP, qui comme nous l'avons montré précédemment ne permet pas toujours de bien suivre la loi des états correspondants. De plus, cette additivité n'est effective que pour les mélanges dont les composés ne sont pas trop différents l'un de l'autre, autrement dit pour des ratios de paramètres moléculaires entre espèces proches de l'unité.

Parallèlement, (Debuschewitz et Köhler, 2001) ont montré à partir de résultats expérimentaux, que le coefficient de Soret dans différents mélanges d'hydrocarbures pouvait s'écrire comme la somme d'une contribution massique, (masse + moment d'inertie), et d'une composante « chimique », qui pour l'instant n'est pas bien définie mais sur laquelle ils mènent des travaux actuellement, ces travaux faisant suite à ceux de (Rutherford, 1984,1987).

Un des avantages de la dynamique moléculaire est justement de pouvoir découpler les contributions de chacun des paramètres moléculaires, mais aussi de les étudier deux par deux ou même les trois ensembles. Ainsi, pour analyser les différents couplages, nous avons réalisé des simulations en faisant varier le rapport d'un paramètre moléculaire à la fois, comme précédemment, mais pour un mélange dont les deux autres ratios ne sont plus égaux à l'unité.

Le composé n°2 est donc toujours une particule de méthane, mais le composé n°1 est maintenant un pseudo composé construit à partir d'une molécule de *n*-décane dont l'un des paramètres moléculaires varie sur une gamme allant de sa valeur dans un méthane jusqu'à celle dans un *n*-décane. Nous avons choisi pour le *n*-décane les paramètres moléculaires donnés dans (Simon et al., 1999), soit une masse de 0,142 kg/mol, un diamètre atomique de $6,8 \cdot 10^{-10}$ m et une profondeur de potentiel de 3919,8 J/mol.

Dès lors, en fonction de la forme des courbes de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec un paramètre moléculaire précis par rapport à celles obtenues précédemment, il sera possible de déduire si effectivement des couplages sont présents ou pas. Nous avons choisi un pseudo *n*-décane car ses paramètres moléculaires sont suffisamment éloignés de ceux du méthane pour faire apparaître des couplages éventuels.

Les simulations sont toujours réalisées à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$ et nous avons utilisé l'approche vdW1 pour réduire les variables.

Une démarche similaire, utilisant l'approche CP, a été menée. Les résultats obtenus, bien qu'intéressants n'apportent que peu d'informations de par la faiblesse intrinsèque de cette approche à pouvoir suivre la loi des états correspondants. Ils peuvent être trouvés dans (Galliéro, 2001) et (Galliéro et al., 2002a).

Nous avons, en premier lieu, fait varier le ratio de masse des deux composés, voir figure (V.27), et en effectuant une régression linéaire sur les données, en utilisant une relation du type (II.17), nous avons obtenu :

$$\alpha_T = 1,279 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + 0,341 \quad (\text{V.12})$$

Comme la pente est différente de celle obtenue quand les ratios des deux autres paramètres étaient égaux à 1, chapitre V.2.a.1, il existe un couplage manifeste entre les contributions. De plus si l'on suppose les contributions induites par les ratios de epsilon et de sigma, comme additives, la valeur prédite pour un rapport de masse égal à 1, valeur à l'origine de la courbe discontinue de la figure (V.27), est d'environ 0,9 en utilisant les relations (V.6) et (V.9). Cette valeur est assez différente de celle calculée, qui est de 0,341, montrant de manière indubitable les couplages existants.

Néanmoins, il est intéressant de noter que la figure (V.27) montre que même si des couplages existent, la forme de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la masse des deux espèces est la même pour les deux jeux de valeurs des autres paramètres moléculaires, seuls le coefficient directeur et la valeur à l'origine ont changé. Ceci montrant que la relation (V.4) est probablement basée sur le bon choix de variables.

De la même manière nous avons fait varier le ratio des sigmas entre deux composés dont le premier est un pseudo composé construit à partir du n -décane dont seul le sigma varie et le second du méthane.

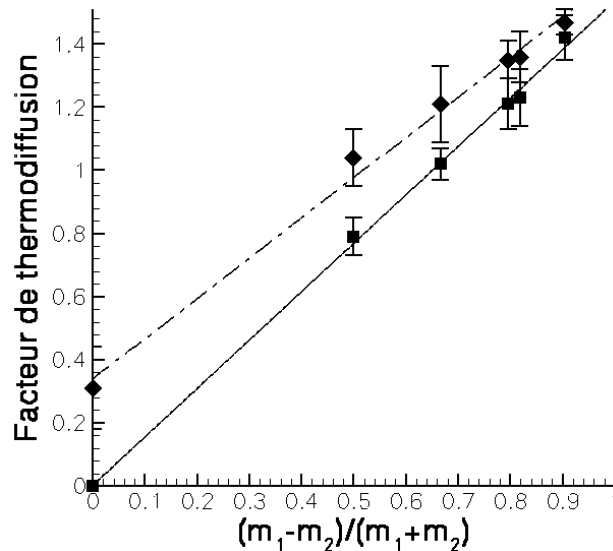


Figure (V.27) : Evolution du facteur de thermodiffusion en fonction du rapport de masse dans un mélange binaire supercritique pour deux composés n°1 dont les sigma et epsilon diffèrent, pour (■) ils ont égaux à ceux d'un méthane (chapitre V.2.a.2) et pour (◆) ils correspondent à ceux d'un n-décane. Les deux droites sont des régressions linéaires sur les valeurs calculées.

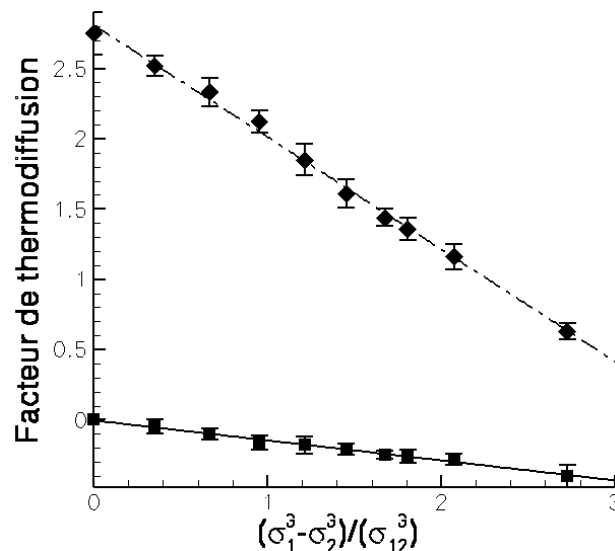


Figure (V.28) : Evolution du facteur de thermodiffusion en fonction du rapport des diamètres atomiques dans un mélange binaire supercritique pour deux composés n°1 dont les masses et epsilon diffèrent, pour (■) ils ont égaux à ceux d'un méthane (chapitre V.2.a.5) et pour (◆) ils correspondent à ceux d'un n-décane. Les deux droites sont des régressions linéaires sur les valeurs calculées.

La figure (V.28) indique qu'il est possible de trouver une corrélation simple de ces résultats en utilisant une formulation du type (V.9). Nous avons obtenu :

$$\alpha_T = -0,797 \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} + 2,808 \quad (\text{V.13})$$

La relation (V.13) comparée à la (V.9) montre que pour ce paramètre il existe également un couplage avec les autres grandeurs car le coefficient de la droite est très différent. Ce couplage est d'ailleurs beaucoup plus marqué que pour le paramètre de masse. De plus la valeur à l'origine, 2,808, est plus grande que celle obtenue en utilisant la somme des contributions données par les relations (V.3) et (V.6), qui est environ égal à 2,38.

Cependant, de même que pour l'influence de la masse, la possibilité d'utiliser une relation du type (V.13), indique que la forme de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec les diamètres atomiques est la même que pour le cas où seul le ratio des sigmas différait de l'unité.

Enfin nous avons mené une étude similaire sur les couplages liés à la profondeur du potentiel. Cette étude plus complète a été réalisée sur ce paramètre en faisant varier le rapport des epsilons pour différents ratios des deux autres paramètres moléculaires. Dans tous les cas le composé n°2 est du méthane, mais pour le composé n°1, outre la profondeur du potentiel qui varie, nous avons étudié trois jeux de paramètres de masse et de diamètre atomique différents.

Cas 1, le composé 1 possède une masse et un diamètre atomique similaire à celui d'un *n*-décane. Cas 2, la masse est celle d'un méthane et le diamètre atomique celui d'un *n*-décane. Cas 3, la masse est celle d'un *n*-décane et le diamètre atomique celui d'un méthane.

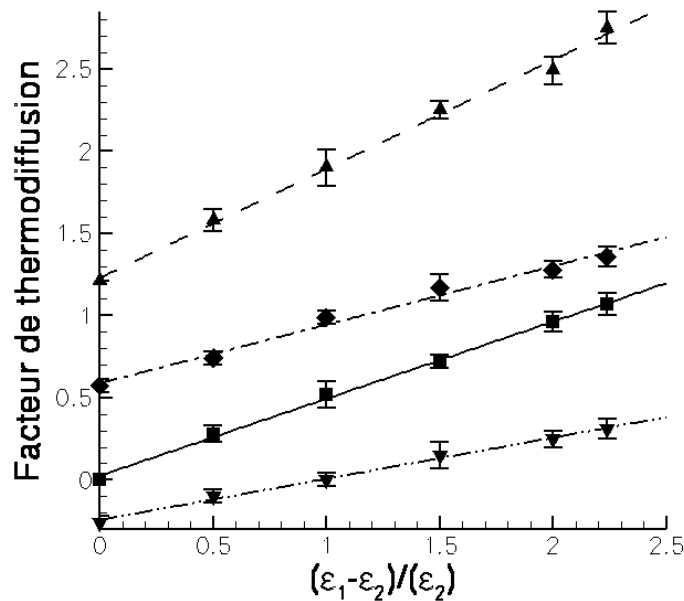


Figure (V.29) : Evolution du facteur de thermodiffusion en fonction du rapport des profondeurs de potentiel dans un mélange binaire supercritique pour deux composés 1 dont les masses et epsilon différent, pour (■) ils ont égaux à ceux d'un méthane (chapitre V.2.a.4), pour (◆) ils correspondent au cas 1, pour (▼) au cas 2 et pour (▲) au cas 3. Les différentes droites correspondent à des régressions linéaires sur les valeurs calculées.

La figure (V.29) indique clairement que, quel que soit le cas étudié, il est possible de corrélérer les résultats pour un jeu de données par une relation du type (V.6) avec une valeur à l'origine.

Ainsi pour le cas 1 nous avons obtenu :

$$\alpha_T = 0,3567 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + 0,588 \quad (\text{V.14})$$

Cette relation, comparée à celle définie en (V.6), montre que pour ce paramètre il existe également des couplages évidents. Le coefficient directeur de la droite est différent, de plus la valeur à l'origine est d'environ 0,588, alors qu'en supposant des contributions purement additives les relations (V.3) et (V.9) donnent une valeur de 0,94. Cette remarque est également valide pour les autres cas.

Dans toutes les autres configurations la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la profondeur de potentiel peut s'écrire suivant une loi de la forme (V.6), comme le montre la figure (V.29).

Ces différents résultats indiquent manifestement qu'il existe un couplage entre les différentes contributions moléculaires et que pour pouvoir écrire une loi de la forme (III.24) appliquée à la thermodiffusion il faut explicitement les prendre en compte.

Historiquement nous avons essayé de construire différentes corrélations afin de déduire la thermodiffusion de mélanges réalistes. La première approche, s'inspirant de (Reith, 1998) fut celle de supposer que toutes les contributions étaient indépendantes et que leur somme donnait une bonne approximation (Galliéro et al, 2002a, 2002c). Ainsi le facteur de thermodiffusion d'un mélange équimolaire binaire composé de méthane, corps n°2, et d'une autre espèce quelconque, à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$, peut s'écrire à partir des relations (V.4), (V.6) et (V.9) comme :

$$\alpha_T = a \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + b \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + c \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \quad (\text{V.15})$$

où $a=1,518$, $b=0,524$ et $c=-0,15$.

Cette relation ne prend pas en compte les couplages et fonctionne, nous le verrons par la suite, uniquement que pour des corps peu dissimilaires. Elle donne néanmoins une bonne approximation avec une relation extrêmement simple.

Puis, afin de prendre en compte les couplages, nous nous sommes aperçu qu'en surpondérant la contribution due au diamètre atomique d'un facteur 1,8 il était possible d'améliorer la qualité des prédictions. Ceci car nous avons remarqué que la relation (V.15) surestimait dans la majorité des cas le facteur de thermodiffusion (Galliéro et al., 2003a). Cette corrélation s'écrit donc comme :

$$\alpha_T = a \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + b \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + 1,8c \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \quad (\text{V.16})$$

Cette relation, sans justification théorique et physique, permet d'améliorer la précision des prédictions, et surtout d'augmenter la variété des mélanges dont le facteur de thermodiffusion peut être prédit avec une approximation correcte.

Enfin, dans l'optique de prendre en compte ces différents couplages, nous avons supposé que la forme de la relation (V.15) était la bonne mais que les coefficients devant chacune des contributions étaient fonction des deux autres paramètres. La relation devant ainsi :

$$\alpha_T = g(\varepsilon, \sigma) \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + h(m, \sigma) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + i(m, \varepsilon) \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \quad (\text{V.17})$$

où les trois fonctions g , h et i s'écrivent de manière générique comme la somme de trois contributions, une constante plus deux fonctions linéaires des paramètres moléculaires. A titre d'exemple, la fonction g s'écrit comme :

$$g(\varepsilon, \sigma) = a + a_\varepsilon \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + a_\sigma \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \quad (\text{V.18})$$

où a , a_ε et a_σ sont des constantes uniquement fonctions de l'état thermodynamique réduit. Les deux autres fonctions ont exactement la même forme mais avec les paramètres moléculaires adaptés. Ainsi en insérant la relation (V.18) et celles correspondant aux deux autres fonctions, h et i , dans (V.17), on obtient une relation générale du type :

$$\alpha_T = a \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + b \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + c \frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} + d \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right) + e \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \right) + f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \left(\frac{\sigma_1^3 - \sigma_2^3}{\sigma_{12}^3} \right) \quad (\text{V.19})$$

Les couplages sont donc pris en compte par les termes croisés caractérisés par trois nouveaux coefficients d , e et f . Les trois coefficients a , b et c restant les mêmes que dans la relation (V.15), puisque les contributions croisées n'interviennent que lorsque deux des ratios de paramètres moléculaires sont différents de l'unité.

Pour obtenir les trois autres coefficients nous avons utilisés les trois relations (V.12), (V.13) et (V.14) qui permettent d'obtenir deux jeux de valeurs. Les valeurs en utilisant les pentes des courbes et les valeurs à l'origine sont très proches, signifiant que notre approche semble consistante. En faisant la moyenne des résultats déduits, nous avons obtenu $d=0,25$, $e=-0,35$ et $f=-0,15$.

Cette formulation permet donc de prendre en compte explicitement les couplages entre contributions et alloue donc la possibilité d'estimer le facteur de thermodiffusion à partir des seuls paramètres moléculaires.

Ainsi à partir de six simulations sur des mélanges divers, dans un même état thermodynamique réduit, il est possible de déduire les coefficients de l'équation (V.19) puis de prédire correctement le facteur de thermodiffusion d'un mélange binaire équimolaire de sphères de Lennard-Jones, quelles que soient les espèces mises en jeu, à partir des seuls paramètres moléculaires.

c) Résultat sur des mélanges réalistes

Nous avons vu, au chapitre IV.3.c, que notre programme de dynamique moléculaire, associé au choix d'une modélisation sous forme de sphères de Lennard-Jones, permettait d'estimer correctement le facteur de thermodiffusion dans différents mélanges binaires. Dès lors, nous avons cherché à savoir si il était possible de construire une corrélation simple à partir des seuls paramètres moléculaires pour un état thermodynamique réduit donné. Dans la section précédente, à partir de différentes études systématiques, nous avons construit une telle corrélation, la relation (V.19). Il est maintenant intéressant d'analyser ses limites à prédire le facteur de thermodiffusion de mélange réalistes de sphères de Lennard-Jones.

1) Mélanges méthane/ n -alcane

L'état thermodynamique réduit est le même que précédemment et dans toutes les simulations le mélange est équimolaire et le composé n°2 est du méthane. Dans ces conditions un facteur de thermodiffusion positif implique une migration préférentielle, par rapport à l'autre espèce, du méthane vers les zones chaudes.

Les résultats présentés correspondent aux deux approximations à un fluide les plus satisfaisantes, à savoir vdW1 et vdW1(3n). En effet les trois ratios de paramètres étant différents de l'unité, l'approche CP fonctionne assez mal. Néanmoins nous avons réalisé des simulations utilisant cette approche, ils peuvent être trouvés ainsi qu'une confrontation avec ceux déduits de la relation (V.15), dans (Galliéro, 2001) et (Galliéro et al., 2002a).

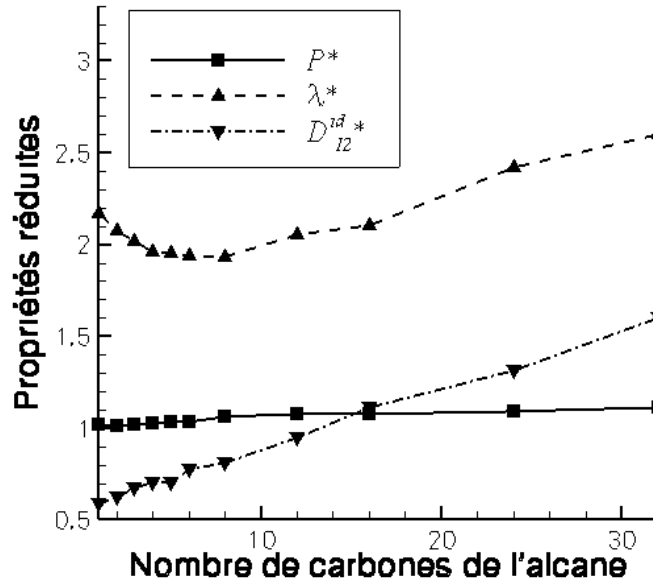


Figure (V.30) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane dans un mélange équimolaire supercritique méthane/alcane en utilisant l'approche vdW1.

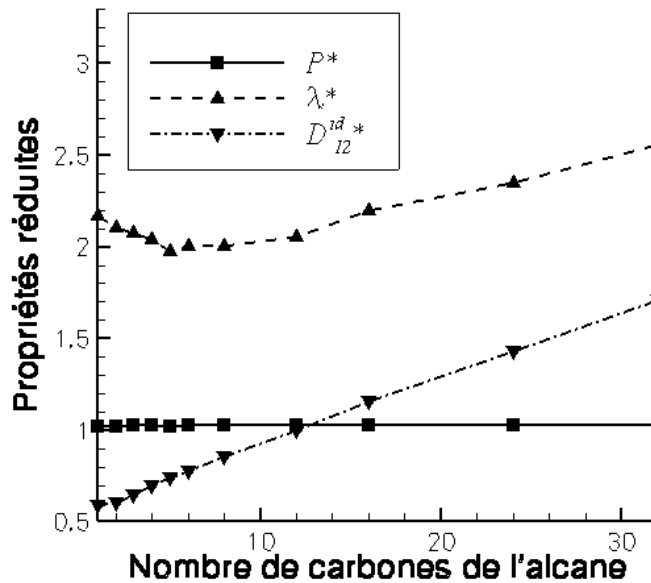


Figure (V.31) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane dans un mélange équimolaire supercritique méthane/alcane en utilisant l'approche vdW1(3n).

La première étape a été de vérifier la qualité des approximations à un fluide sur ces mélanges plus complexes que ceux étudiés auparavant.

L'essentiel de notre effort s'est porté sur les mélanges méthane/*n*-alcane dont les paramètres moléculaires ont été obtenus à partir des relations (E.3) et (E.4). Les alcanes testés vont de l'éthane au *n*-C₃₂H₆₆. Cette grande diversité de mélange permet de tester les limites des différentes approximations. Par ailleurs, il est manifeste qu'une modélisation sous forme de sphère de Lennard-Jones des gros alcanes n'est qu'une approximation très grossière et imparfaite de ces molécules.

La figure (V.30) montre que l'approche vdW1 permet de suivre assez correctement la loi des états correspondants même dans les mélanges très dissimilaires. Ainsi la pression réduite n'augmente que très légèrement avec la taille de l'alcane, la différence maximale n'étant que d'environ 10 %. La conductivité thermique, quant à elle, fluctue plus, jusqu'à un écart de 20 % par rapport à la valeur de référence, mais ne diverge néanmoins pas. Une fois encore c'est la propriété dynamique qui est la plus sensible aux paramètres moléculaires du point de vue de la loi des états correspondants.

Par ailleurs, il semble que ce soit le paramètre de masse qui soit dominant dans la dérive de la conductivité thermique réduite puisque la forme de la courbe sur la figure (V.30) est très semblable à celle de la figure (V.3). Ceci est normal car la formulation des deux autres grandeurs caractéristiques ε_x et σ_x , permet de bien suivre la loi des états correspondants, figure (V.12) et (V.19).

On peut noter également que l'évolution du coefficient de diffusion de masse idéal réduit est linéaire en le nombre de carbones de l'alcane étudié.

L'analyse de la figure (V.31) montre la capacité de l'approximation vdW1(3n) à suivre la loi des états correspondants sur la pression réduite. En effet les fluctuations par rapport à la valeur de référence sont de l'ordre du pourcent. Par contre cette approche, bien que plus complexe, n'apporte pas d'amélioration sensible au niveau de la conductivité thermique par comparaison avec l'approximation à un fluide de van der Waals.

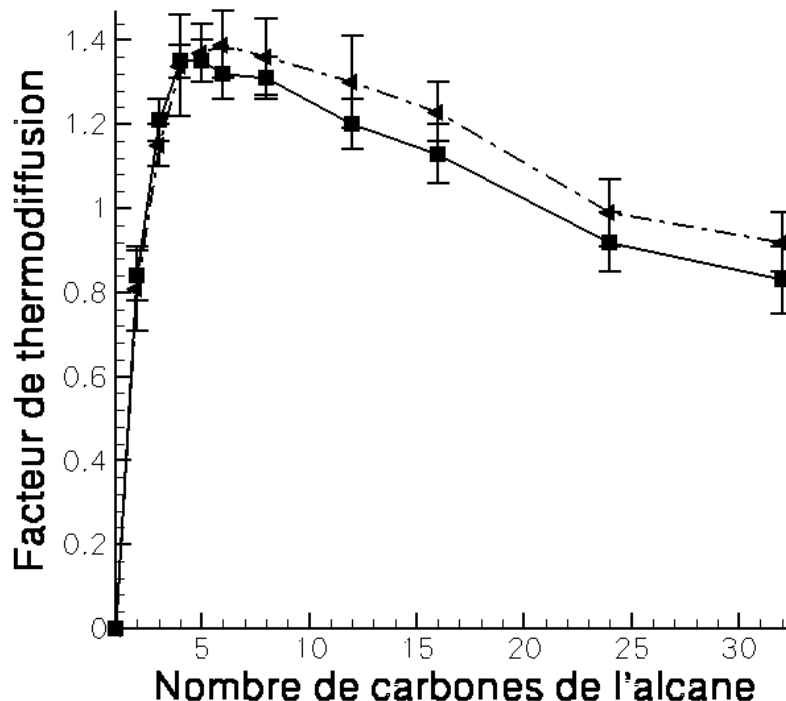


Figure (V.32) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange méthane/alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane en utilisant l'approche vdW1 (■) et l'approximation vdW1(3n) (◄).

Ces résultats montrent qu'un effort de recherche doit être encore accompli afin d'obtenir des lois de mélanges plus performantes pour éviter les dérives des propriétés dynamiques réduites dans les cas réalistes.

Les résultats obtenus sur la thermodiffusion montrent que les deux approches donnent des valeurs assez similaires, figure (V.32). L'approximation vdW1(3n) engendre des valeurs du facteur de thermodiffusion environ 5 à 10 % supérieures à celles fournies par l'approche vdW1 pour les gros alcanes à partir du *n*-hexane. Si l'on regarde la forme générale de la courbe, il apparaît clairement que l'évolution du facteur de thermodiffusion n'est pas monotone avec le nombre de carbones du second alcane. En effet il croît très rapidement jusqu'au butane, avec une valeur d'environ 1,4, puis est quasiment constant jusqu'à l'octane et enfin décroît progressivement et régulièrement pour les plus gros alcanes.

La forme des courbes de la figure (V.32) indique clairement les couplages qu'il y a entre les différentes contributions car une simple somme de la forme de la relation (V.15) engendre une courbe qui croît de manière monotone avec le nombre d'atomes de carbone du composé le plus lourd. Ainsi, comme le facteur de thermodiffusion décroît après le *n*-octane, cela indique que l'effet de volume, le seul ayant une contribution négative, devient de plus en plus prépondérant. Cela explique pourquoi nous avons essayé de construire une corrélation du type (V.16).

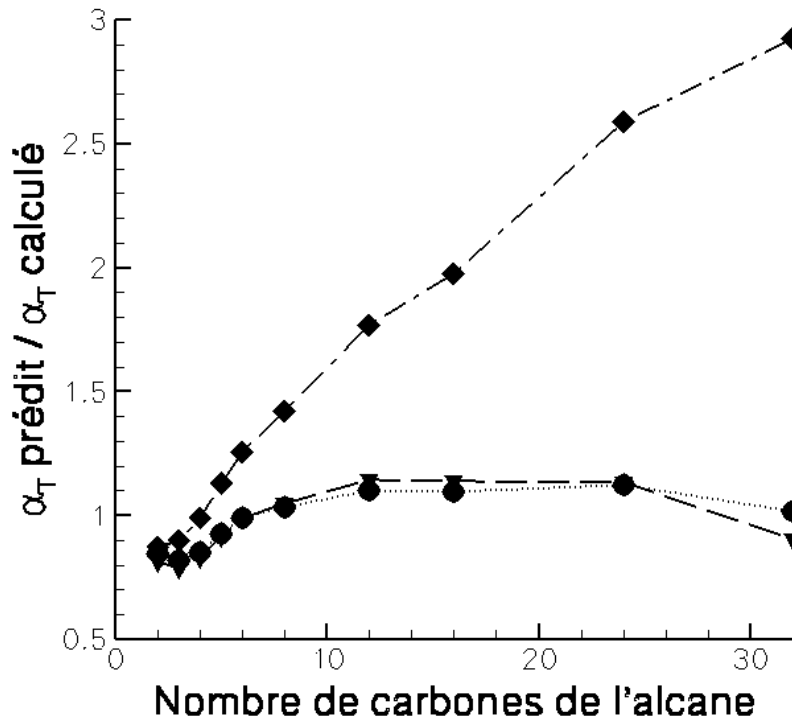


Figure (V.33) : Rapport du facteur de thermodiffusion prédit par les différentes corrélations construites sur les valeurs calculées pour des mélanges méthane/alcane différents. (◆) correspond aux valeurs prédites par (V.15), (▼) par la relation (V.16) et (●) par la corrélation (V.19).

La comparaison des différentes corrélations obtenues dans la section précédente, figure (V.33), montre l'inadéquation d'une simple somme des contributions séparées pour les gros alcanes. En effet la relation (V.15) surestime d'un facteur 3 le facteur de thermodiffusion du mélange CH₄/*n*-C₃₂H₆₆. Cette erreur croît régulièrement avec le nombre de carbones de l'alcane considéré.

Par contre les deux autres corrélations, relations (V.16) et (V.19), fournissent des prédictions satisfaisantes puisque pour la première l'erreur maximale est d'environ 20% et

seulement de l'ordre de 15 % pour la corrélation (V.19). D'une manière générale elles sous-estiment la thermodiffusion pour les petits alcanes ce qui est surprenant car pour les petits ratios la prédiction devrait être meilleure car entraînant moins de couplage.

Par ailleurs, il est important de remarquer que la relation (V.19), qui est la meilleure des trois corrélations, donne de très bons résultats alors que les coefficients y intervenant n'ont pas été construits de manière totalement empiriques. Contrairement à la relation (V.16) dont le poids modifié de la contribution induite par le ratio de diamètre atomique a été choisi de manière à optimiser la prédiction.

2) Mélanges méthane/autres composés

Bien que les mélanges d'alcanes soient notre préoccupation centrale, nous avons étudié la capacité de la relation (V.19) à prédire le facteur de thermodiffusion dans des mélanges équimolaires faisant intervenir du méthane et un second composé réaliste autre que ceux donnés dans la figure (V.33). Les paramètres moléculaires des différentes espèces mises en jeu sont ceux de (Hecht, 1998). Ces composés ont été choisis afin de couvrir une grande variété de paramètres moléculaires différents.

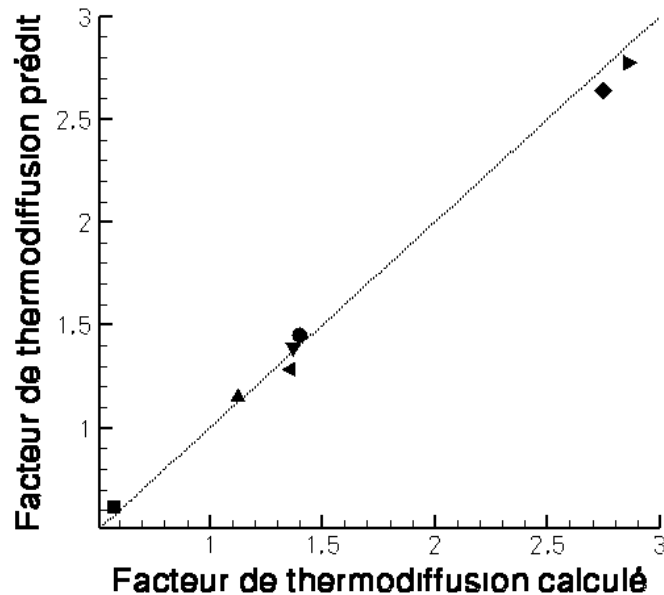


Figure (V.34) : Comparaison entre les valeurs de α_T prédites par la relation (V.19) avec celles calculées sur différents mélanges binaires. Le composé n°2 est toujours du méthane mais l'espèce n°1 est de l'Ar (■), du Kr (▲), du Xe (▼), du Br₂ (►), du CCl₄ (◄) du I₂ (◆) et du n-C₁₀H₂₂ (●). La droite en pointillé correspond à des valeurs prédites égales aux valeurs calculées.

La figure (V.34) montre que notre corrélation permet de prédire le facteur de thermodiffusion de l'ensemble de ces mélanges avec une très bonne précision par rapport aux données calculées, l'écart le plus important étant de l'ordre de 5%. Par ailleurs il semble, comme pour les mélanges d'alcanes, que la relation (V.19) fonctionne un peu moins bien pour les valeurs importantes du facteur de thermodiffusion.

3) Mélanges éthane/n-alcane

Nous avons voulu également savoir comment se comportent des mélanges d'alcanes dont le composé de référence n'est plus du méthane mais de l'éthane. Ceci d'une part pour vérifier que nos remarques continuaient à s'appliquer et d'autre part pour estimer la qualité de

l'approximation à un fluide et de la corrélation sur le facteur de thermodiffusion, relation (V.19).

Nous avons appliqué l'approximation vdW1, qui donne des résultats satisfaisant sur les grandeurs réduites associées à la pression et la conductivité thermique comme nous le montre la figure (V.35). Pour l'éthane pur nous avons obtenu $\lambda^*=2,213$ et $D_{11}^*=0,583$ pour les propriétés dynamiques et $P^*=1,023$. Ces valeurs sont très proches de celles déduites pour du méthane pur confirmant le bon comportement de l'approximation à un fluide de van der Waals.

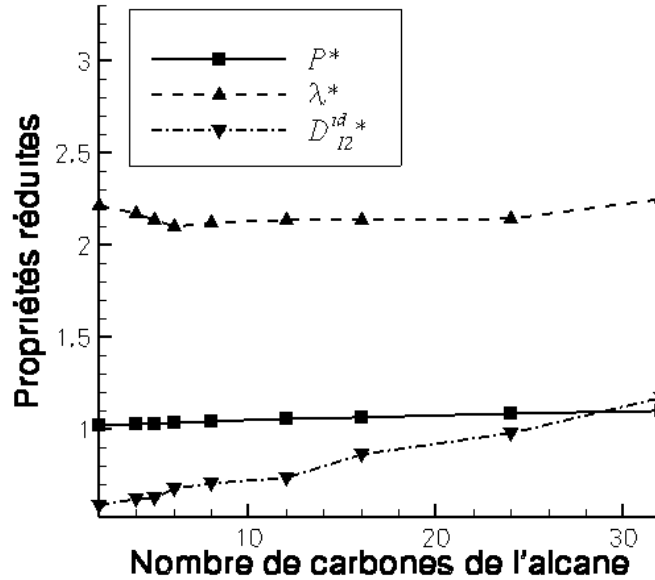


Figure (V.35) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane dans un mélange équimolaire supercritique éthane/alcane en utilisant l'approche vdW1.

Les résultats sur les grandeurs réduites, figure (V.35) sont très comparables à ceux obtenus pour les mélanges méthane/alcane, voir figure (V.30). Ainsi la pression réduite croît légèrement avec la taille de l'alcane pour atteindre un écart maximal d'environ 8 %. Quant à la conductivité thermique elle ne dévie pas de plus de 6 % de la valeur de référence en corps pur.

Quand on compare les α_T calculés pour les mélanges éthane/*n*-alcane, figure (V.35) avec ceux des méthane/alcane, figure (V.32), on voit des similitudes très fortes. En effet, la forme générale de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la taille de l'alcane simulé est similaire. Par contre le maximum n'est pas atteint pour le même alcane et il est plus faible d'environ 30 %. Pour les mélanges à base d'éthane, il semble que ce maximum corresponde à du *n*-dodécane alors que c'était pour le *n*-hexane dans les mélanges faisant intervenir du méthane. Donc dans les deux cas la thermodiffusion maximale est atteinte pour un rapport du nombre de carbones entre les deux espèces de l'ordre de 6.

Comme pour les cas précédents, nous avons appliqué la corrélation (V.19) sur ces différents mélanges éthane/alcane pour évaluer sa validité. La figure (V.36) indique que cette relation permet d'appréhender qualitativement l'évolution du facteur de thermodiffusion avec le mélange. Cependant elle sous estime la thermodiffusion dans tous les mélanges, jusqu'à 20 % dans le pire des cas. Elle reste néanmoins à même d'estimer très correctement la thermodiffusion dans des cas où aucun des coefficients numériques introduits n'ont été calés sur ces mélanges spécifiquement.

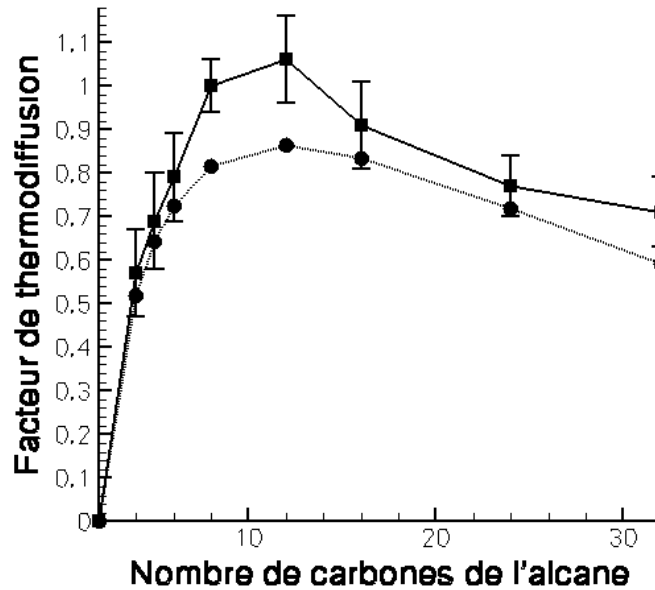


Figure (V.36) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange éthane/*n*-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane en utilisant l'approche vdW1 (■). La courbe en pointillée et les symboles (●) correspondent aux résultats fournis par la relation (V.19).

d) Influence des paramètres d'interactions croisées

Lorsque l'on s'attache à étudier des mélanges, la forme des interactions entre particules de nature différente peut poser un problème non négligeable. En effet, que ce soit pour les lois d'états cubiques ou pour le potentiel de Lennard-Jones il faut définir des paramètres moléculaires caractérisant les interactions croisées pour améliorer la qualité des prédictions. Il existe de très nombreuses lois de mélanges afin de définir ces paramètres et le problème est que les grandeurs physiques sont affectées par le choix de telle ou telle méthode. Parmi celles ci, la thermodiffusion, qui par essence naît de l'anisotropie des chocs intermoléculaires, est forcément très sensible à la définition de ces paramètres. La thermodiffusion est même parfois utilisée pour justement évaluer les paramètres interactions croisées (Youssef et al., 1982). Elle est considérée, de par sa forte dépendance avec le potentiel d'interaction, comme une bonne sonde de potentiel.

Nous allons, au travers de quelques simulations, analyser cette influence sur les différentes propriétés de transport et notamment sur la thermodiffusion. Les lois de mélange que nous avons utilisée sont celles décrites dans le chapitre (III.3.b) et qui font intervenir deux paramètres d'interactions croisées k_{ij} et l_{ij} . Le premier modifiant la profondeur du potentiel d'interaction croisée et le second la valeur du diamètre atomique associée à ces interactions.

Les simulations ont été menées sur un mélange méthane/*n*-décane dans les mêmes conditions supercritiques réduites que précédemment. Nous avons choisi l'approximation à un fluide van der Waals (vdW1) pour déduire les conditions thermodynamiques de chacun des mélanges.

1) Influence du k_{ij}

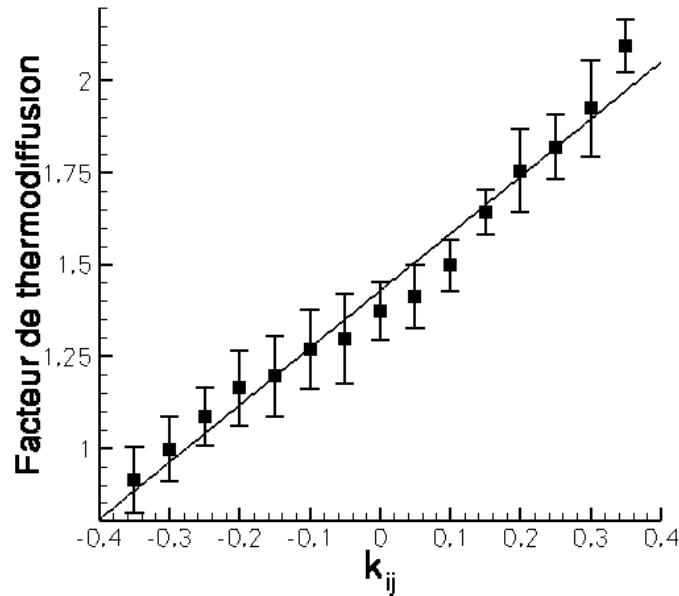


Figure (V.37) : Facteur de thermodiffusion en fonction du paramètre d'interaction croisée sur l'énergie dans un mélange supercritique de méthane/n-décane. La courbe en trait plein correspond à une régression linéaire sur l'ensemble des valeurs.

La gamme testée des valeurs du paramètre d'interaction croisée associé à l'énergie est assez large mais réaliste dans les fluides de Lennard-Jones (Sun et Teja, 1998). La figure (V.37) démontre manifestement une très forte influence du k_{ij} sur le facteur de thermodiffusion. Il croît fortement avec ce paramètre d'interaction croisée et ceci de manière monotone et quasiment linéaire. A titre indicatif le facteur de thermodiffusion varie du simple au double sur la gamme de valeur testée.

En réalisant une régression sur l'ensemble des valeurs, nous avons obtenu :

$$\alpha_T = 1,43 + 1,556k_{ij} \quad (V.20)$$

De par la valeur importante du coefficient associé au k_{ij} dans la relation (V.20), il transparait qu'une bonne connaissance de ce paramètre est nécessaire dans l'optique d'obtenir un outil prédictif efficace. Ou à l'inverse on peut penser utiliser des données expérimentales fiables sur la thermodiffusion pour remonter aux k_{ij} .

On peut probablement expliquer la tendance de la figure (V.37) par le fait que quand k_{ij} baisse la profondeur du potentiel associé aux interactions entre molécules de nature différente augmente. L'attraction entre particules dissimilaires augmentant, le mélange aura plus tendance à s'homogénéiser et dès lors l'amplitude de la thermodiffusion s'atténuera.

Cette tendance est également en accord qualitatif avec la relation (V.6). En effet si l'on introduit l'équation (III.18) dans cette relation on obtient une dépendance du facteur de thermodiffusion similaire à celle calculée pour différents k_{ij} .

Nous avons également évalué comment ce coefficient d'interaction croisée influençait les autres propriétés de transport. Les valeurs fournies sur la figure (V.38) correspondent à des valeurs adimensionnées par celles de référence, quand $k_{ij}=0$, qui sont données dans le chapitre (IV.2).

En accord avec la littérature, il apparaît sur la figure (V.38) que c'est le facteur de thermodiffusion qui est, de loin, le plus sensible à ce paramètre d'interaction croisé.

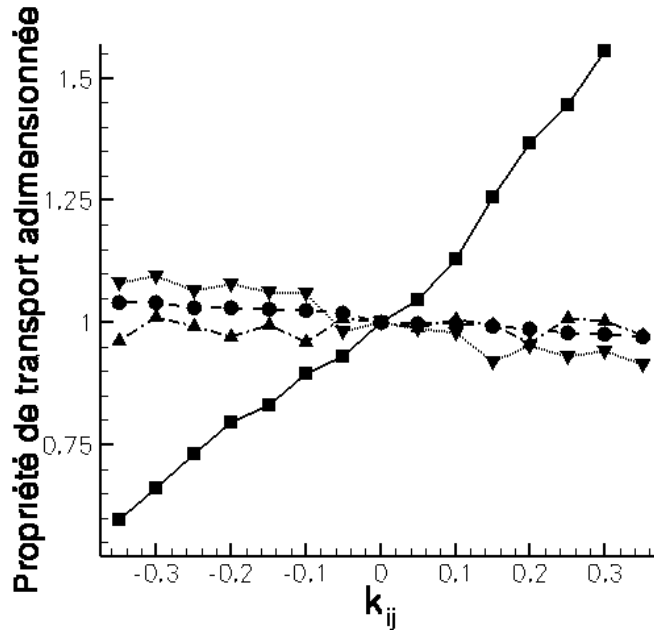


Figure (V.38) : Propriétés de transport adimensionnées par leurs valeur de références, pour $k_{ij}=0$, en fonction du paramètre d'interaction croisée lié à l'énergie. (■) représente le facteur de thermodiffusion, (●) la conductivité thermique, (▼) l'autodiffusion du *n*-décane et (▲) celle du méthane.

La conductivité thermique décroît légèrement avec ce paramètre, ce qui est cohérent avec la relation tirée de la loi des états correspondants (III.26), puisque augmenter k_{ij} revient à abaisser ε_x en vertu de la relation (III.31).

Pour la diffusion de masse, il semble que l'autodiffusion du méthane soit quasiment indépendante de ce paramètre et que celle du *n*-décane baisse faiblement avec k_{ij} . Ceci est intéressant car abaisser l'écart entre l'autodiffusion des composés correspond souvent à une réduction de la thermodiffusion et c'est effectivement ce qui se passe dans ce cas précis.

2) Influence du l_{ij}

Nous avons réalisé des simulations concernant l'influence du l_{ij} sur une gamme assez large de valeurs, mais dans un domaine réaliste. Les résultats donnés sur la figure (V.39) indiquent que, comme pour l'autre paramètre d'interaction croisée, l'influence de l_{ij} sur la thermodiffusion est très grande. Sa contribution est opposée en signe à celle du k_{ij} mais tout aussi importante. En réalisant une régression linéaire il est possible d'obtenir une bonne approximation des résultats :

$$\alpha_T = 1,34 - 4,71l_{ij} \quad (\text{V.21})$$

De la même manière que pour le k_{ij} , on peut imaginer utiliser cette forte dépendance pour, à partir de données fiables sur la thermodiffusion, remonter à ce paramètre.

Il est difficile de trouver une explication physique à ce comportement, mais si l'on se réfère à la relation (V.9) augmenter l_{ij} revient à accroître, en valeur absolue, la contribution due au diamètre atomique. Or cette contribution est négative, donc globalement, en postulant la relation (V.19) comme valide, on fait décroître le facteur de thermodiffusion puisque la valeur à $l_{ij}=0$ est positive.

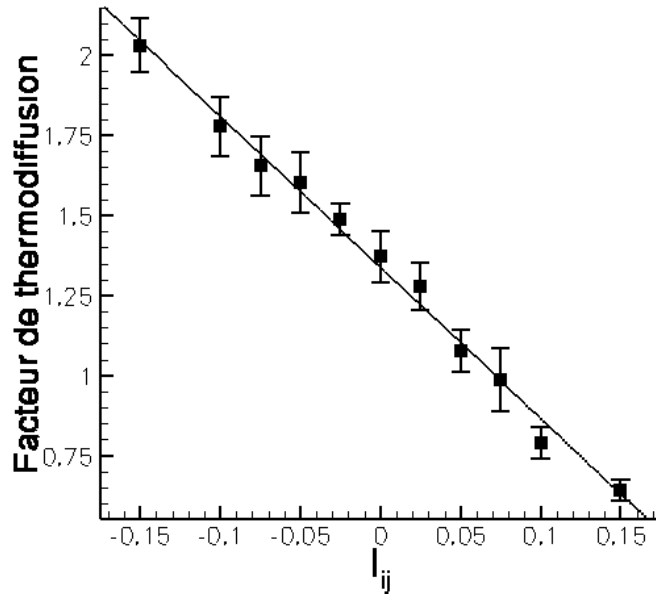


Figure (V.39) : Facteur de thermodiffusion en fonction du paramètre d'interaction croisée sur le volume dans un mélange supercritique de méthane/n-décane. La courbe en trait plein correspond à une régression linéaire sur l'ensemble des valeurs.

Il est même possible en appliquant la relation (V.19), en remplaçant la valeur de σ_{12} par $(1-l_{ij})\sigma_{12}$ d'obtenir des résultats en très bon accord avec ceux de la figure (V.37). Ainsi pour $l_{ij}=0,1$ la valeur calculée du facteur de thermodiffusion est d'environ $0,88\pm 5\%$ et la valeur prédite par la relation (V.19), égale à 0,79. De même pour $l_{ij}=-0,1$ la valeur calculée est $1,78\pm 5\%$ et la valeur prédite 1,74. Il semble donc que l'effet des interactions croisées sur le volume puisse être pris en compte par notre corrélation.

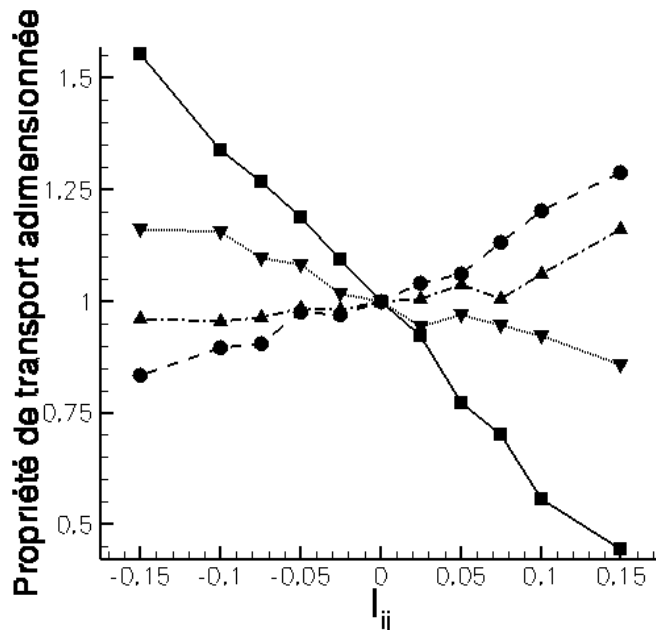


Figure (V.40) : Propriétés de transport adimensionnées par leurs valeur de références, pour $l_{ij}=0$, en fonction du paramètre d'interaction croisée lié au volume. (■) représente le facteur de thermodiffusion, (●) la conductivité thermique, (▼) l'autodiffusion du n-décane et (▲) celle du méthane.

Pour ce paramètre d'interaction croisée, comme pour le précédent, c'est la thermodiffusion qui est la plus influencée par des variations de ce dernier, comme le montre la figure (V.40). Mais cette fois ci l'ensemble des propriétés de transport est altérée par des changements de l_{ij} .

Ainsi la conductivité thermique croît avec l_{ij} , ce qui est en accord avec la relation liée à la loi des états correspondants (III.26). Ce comportement est donc cohérent.

Pour l'autodiffusion, les tendances pour les deux composés sont différentes, à savoir que la valeur associée au méthane augmente avec l_{ij} , tandis que celle du n -décane décroît dans des proportions équivalentes. Ces tendances font que, contrairement au cas précédent, plus l'écart entre les coefficients d'autodiffusion est faible, plus la thermodiffusion est forte ce qui peut paraître assez étonnant.

e) Molécules diatomiques

1) Qualité de l'adimensionnement

La première étape liée aux simulations sur des molécules diatomiques a été d'évaluer la qualité de l'adimensionnement induit par notre modèle, relation (III.35) à (III.38). Pour cela nous avons testé l'application de la loi des états correspondants sur des propriétés statiques et de transport simples.

Les conditions supercritiques réduites utilisées correspondent toujours à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Le mélange consiste en une espèce de référence, du méthane, modélisée par une sphère de Lennard-Jones, et en un second composé, construit à partir de deux « atomes » de méthane liés par une contrainte géométrique de longueur variable dont les paramètres de l'espèce diatomique ont été choisis de manière à respecter la relation (III.35). Cette liaison contrainte couvre une gamme allant d'une distance nulle à celle du diamètre atomique d'un « atome » de méthane.

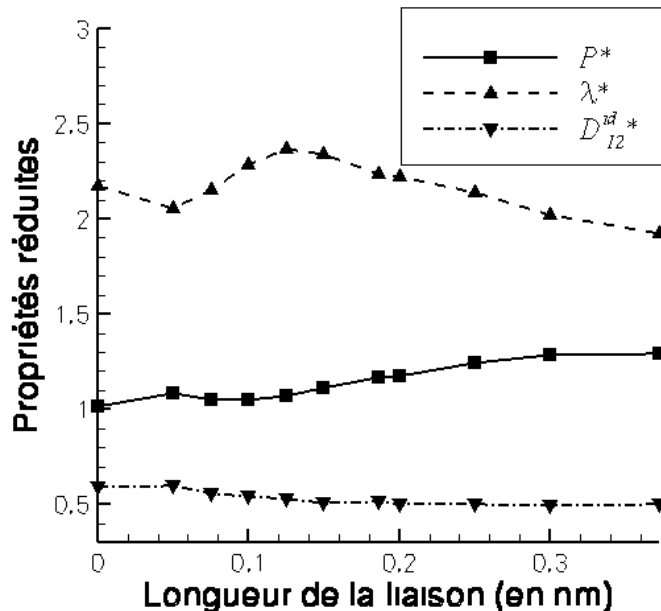


Figure (V.41) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction de la longueur de liaison de l'espèce diatomique dans un mélange équimolaire méthane/« di-méthane » en utilisant notre modèle d'approximation à un fluide.

Comme le montre la figure (V.41), l'adimensionnement utilisé est correct mais ne suit pas parfaitement la loi des états correspondants. En effet, la pression réduite a tendance à augmenter avec la longueur de la liaison de l'espèce diatomique pour atteindre un maximum 25 % supérieur à la valeur corps pur monoatomique. Cette augmentation est assez régulière et montre les limites de notre approximation. En ce qui concerne les propriétés de transport, les grandeurs réduites associées à la conductivité thermique et à la diffusion de masse idéale fluctuent par rapport à leurs valeurs de référence mais dans un ordre de grandeur raisonnable. Ces variations sont inférieures à 10 % pour la conductivité thermique et au plus de l'ordre de 20 % pour la diffusion de masse.

Ces résultats montrent que l'approximation utilisée bien qu'imparfaite, permet l'obtention de résultats satisfaisants, ce qui doit nous permettre d'extraire une information faiblement biaisée en ce qui concerne l'influence du moment d'inertie sur le facteur de thermodiffusion.

Quand on étudie le facteur de thermodiffusion dans ces mélanges, il apparaît, figure (V.42), que c'est le composé diatomique qui a tendance à migrer vers les zones chaudes relativement au méthane. Ce résultat est cohérent avec ceux du chapitre V.2.a.5, car augmenter la longueur de la liaison revient à accroître le volume équivalent occupé par l'espèce en question. Or, comme nous l'avons vu, l'espèce ayant le plus gros volume, les autres caractéristiques moléculaires étant semblables, a tendance à migrer, relativement à l'autre composé, vers les zones chaudes.

Par contre, comme le montre la figure (V.42), l'amplitude du facteur de thermodiffusion est nettement supérieure à la contribution calculée à partir de la relation (III.36) et de la corrélation (V.9). Néanmoins, on peut corréler correctement les résultats avec une relation similaire à celle donnée en (V.9) mais avec un coefficient bien plus grand, égal à -1,93. Cette corrélation donne de bons résultats, trait plein sur la figure (V.42), exceptée pour les petites et les grandes longueurs de liaison. On peut imputer cette différence, en partie du moins, aux limites de notre adimensionnement comme le montre la figure (V.41).

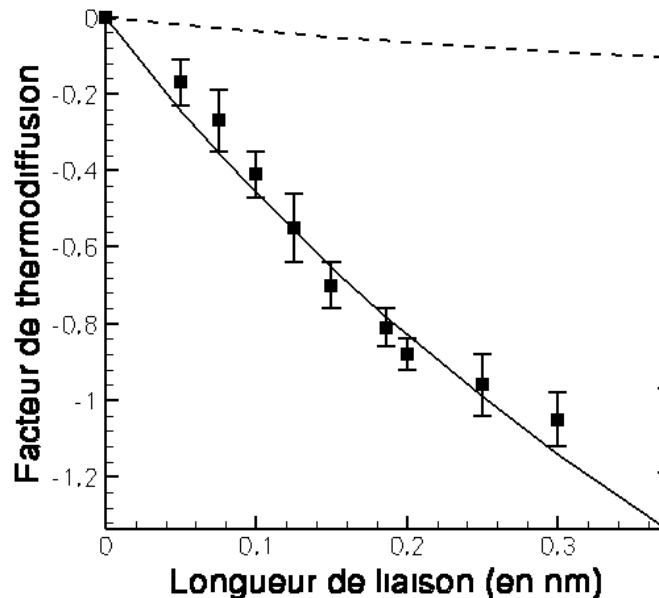


Figure (V.42) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange méthane/« di-méthane » dont la longueur de liaison de l'espèce diatomique varie. La courbe en trait plein correspond à une corrélation des résultats et la courbe en trait discontinu à la contribution due à la différence des diamètres atomiques, relation (V.9).

Par ailleurs, le fait que la pente de la contribution induite par la longueur de liaison soit très supérieure à celle due à la différence de diamètre atomique seule, montre qu'il existe

manifestement des couplages avec une contribution éventuelle en moment d'inertie. Ainsi il faudra manifestement introduire une telle dépendance dans une corrélation du type (V.19). Nous ne reviendrons pas par la suite sur ce point qui reste à étudier en profondeur.

2) Influence de l'élongation

Il existe quelques travaux par dynamique moléculaire sur la thermodiffusion de molécules intégrant des degrés internes de libertés (Perronace, 2001), (Simon, 1997). Malheureusement, aucune équipe n'a essayé, à notre connaissance, d'analyser une possible influence de l'élongation des liaisons covalentes (*stretching*). Or l'omission de ce degré de liberté interne, en utilisant une liaison contrainte tel que c'est le cas classiquement, permet d'utiliser des pas de temps beaucoup plus importants, d'un ordre de grandeur environ, car les fréquences associées aux autres modes, torsion, pliage, sont bien plus basses (Simon, 1997). L'utilisation d'un pas de temps plus grand étant bien sur très bénéfique quant à la durée des simulations nécessaires pour obtenir le coefficient associé à la thermodiffusion.

Nous avons donc réalisé quelques simulations sur des molécules diatomiques en prenant en compte explicitement le *stretching*. Notre but n'étant pas de simuler des molécules réalistes, mais plutôt de quantifier l'importance de ce degré de liberté interne sur la thermodiffusion dans le cas extrêmement simple de molécules diatomiques.

Les simulations ont été menées sur des mélanges équimolaires de deux composés diatomiques dont seule la constante de raideur associée au potentiel harmonique d'élongation, relation (III.19) diffère entre les deux espèces. Les deux espèces ont été modélisées par deux sphères de Lennard-Jones jointes dont chacune possède les paramètres moléculaires d'une molécule de méthane. La distance interatomique a été prise égale au diamètre atomique du méthane soit, $3,723 \cdot 10^{-10}$ m. Ainsi ces molécules diatomiques sont deux sphères de Lennard-Jones jointes par un ressort.

Nous avons simulé des systèmes pour trois valeurs réalistes de la constante de raideur du potentiel de liaison, κ , qui ont été choisies égales à 250, 500 et 1000 N.m⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes par rapport à ce que l'on peut trouver dans les hydrocarbures, en effet la constante de la force de liaison C-C dans de l'éthane est environ égale à 460 N.m⁻¹ (Morlaes et Morlaes, 1982).

Pour la constante de force de liaison la plus forte, 1000 N.m⁻¹, la fréquence de vibration associée est environ $4,36 \cdot 10^{13}$ Hz, ce qui correspond à une période de $2,29 \cdot 10^{-14}$ secondes. Dès lors, il apparaît clairement qu'il est nécessaire d'utiliser un pas de temps très court pour pouvoir échantillonner correctement la dynamique de l'élongation. Dans toutes les simulations présentées ici, le pas de temps a été pris égal à $0,75 \cdot 10^{-15}$ s, ce qui correspond, dans le pire des cas, à une fréquence environ 30 fois plus importante que celle liée à l'élongation. Les simulations ont été réalisées sur $3 \cdot 10^7$ pas de calcul afin d'être sûr de pouvoir appréhender correctement le processus de thermodiffusion vu le pas de temps utilisé.

Nous avons réalisé ces simulations à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. A titre indicatif, pour ces conditions réduites sur des molécules contraintes, nous avons obtenu $P^*=1,355$, $\lambda^*=2,329$ et $D_{11}^*=0,423$. Les résultats obtenus sur les molécules non contraintes sont similaires bien que des petites différences soient apparues.

Deux mélanges différents ont été testés pour lesquels le composé n°2 a été choisi avec une constante de force de liaison $\kappa_2=1000$ N.m⁻¹. Dans le premier mélange $\kappa_1=250$ N.m⁻¹ et dans le second $\kappa_1=500$ N.m⁻¹, les autres paramètres moléculaires étant exactement les mêmes pour les deux espèces.

Pour le premier mélange nous avons calculé $\alpha_T = -0,03 \pm 0,05$ et $\alpha_T = -0,02 \pm 0,06$ pour le second.

Ces résultats indiquent qu'un écart entre les constantes de force de liaison entre deux composés diatomiques ne semble pas être générateur de thermodiffusion.

Afin de confirmer cette première tendance nous avons réalisé des simulations dans les mêmes conditions mais dont la longueur de la liaison du composé n°2 est gardée constante en appliquant un algorithme de contrainte, soit $\kappa_2 \rightarrow \infty$. Ainsi faisant, le mélange est composé d'une espèce rigide et d'une autre dont la longueur de liaison est conditionnée par un potentiel harmonique. Nous avons étudié trois différents cas pour lesquels la constante de force de liaison du composé n°1 a été prise égale à 250, 500 et 1000 N.m⁻¹.

Dans la première configuration nous avons calculé $\alpha_T = 0,06 \pm 0,09$, dans la seconde $\alpha_T = -0,04 \pm 0,07$ et dans la troisième $\alpha_T = 0,05 \pm 0,07$. Soit dans tous les cas une valeur inférieure à l'amplitude des barres d'erreurs.

Les résultats obtenus sur les cinq mélanges précédents indiquent qu'il n'y a pas de thermodiffusion notable liée à l'introduction d'un potentiel d'élongation. Pour autant ces simulations n'ont été menées que sur des molécules diatomiques et l'on peut se questionner sur la possibilité d'une influence combinée des différentes liaisons dans une molécule plus complexe qui pourrait introduire de la thermodiffusion.

3) Différences liaisons contraintes/liaisons souples

Par ailleurs, nous avons réalisé des simulations afin d'évaluer les différences induites par une liaison contrainte par rapport à une liaison souple dans les cas où la thermodiffusion n'est pas nulle. Pour cela nous avons utilisé des mélanges de molécules diatomiques de longueurs de liaisons différentes, tous les autres paramètres moléculaires étant égaux. Les conditions thermodynamiques restent les mêmes que dans la section précédente.

Nous avons testé trois mélanges distincts, c'est à dire pour lesquels l'écart de longueur de liaison entre les deux composés est différent. Pour les mélanges dont les liaisons ne sont pas contraintes nous avons pris $\kappa_1 = \kappa_2 = 500$ N.m⁻¹.

Dans les trois cas les facteurs de thermodiffusion obtenus pour les simulations réalisées avec des liaisons non contraintes sont légèrement supérieurs à ceux déduits des simulations sur les mêmes mélanges mais en utilisant des composés contraints géométriquement. L'écart est de l'ordre de 2 à 3 %.

Cette faible différence peut être imputée à la prise en compte du degré interne de liberté, mais également aux conditions thermodynamiques. En effet lors de la réduction des variables thermodynamiques, le potentiel d'interaction lié à l'élongation n'est pas pris en compte, or il influe certainement sur les conditions thermodynamiques. Les simulations n'ont donc pas été menées dans des conditions thermodynamiques strictement équivalentes du point de vue de la loi des états correspondants.

Ainsi **l'ensemble de ces résultats sur les molécules diatomiques semble indiquer que le *stretching* n'influe pas ou très peu sur la thermodiffusion.** Ceci peut laisser envisager que, conformément travaux menés par l'équipe de B. Rousseau à Orsay (Simon, 1997) ou encore (Perronace, 2001), l'utilisation de molécules flexibles, mais dont les liaisons sont contraintes, peut s'avérer suffisante pour évaluer quantitativement la thermodiffusion.

4) Influence du moment d'inertie en phase supercritique

Différents auteurs ont montré que la thermodiffusion dépend du rapport de masse entre les composés en jeu mais également de la manière dont la masse est distribuée spatialement (Debuschewitz et Köhler, 2001), (Rutherford, 1984, 1987). Ils ont confirmé expérimentalement que la contribution géométrique est liée au moment d'inertie des molécules étudiées. Par ailleurs, ils ont obtenu des résultats qui montrent que les deux contributions, masse et moment d'inertie, sont découplées.

Une fois encore la dynamique moléculaire peut s'avérer un outil utile pour vérifier qu'effectivement la thermodiffusion est une fonction découplée des deux grandeurs que sont la masse et le moment d'inertie, au moins dans les sphères de Lennard-Jones. En effet, il est possible d'analyser de manière dissociée l'influence des deux contributions puisque la masse et la longueur de liaison sont modulables selon nos souhaits.

Les simulations ont été menées sur des mélanges équimolaires de molécules diatomiques dont les liaisons sont contraintes, ceci afin de simplifier l'étude et d'utiliser un pas de temps assez grand. Pour ces simulations l'espèce de référence, la n°2, est composée de deux particules liées rigidement par une liaison contrainte, dont chacune possède les propriétés moléculaires du méthane. Le composé n°1 a les mêmes caractéristiques, excepté au niveau de la masse des deux particules le caractérisant. Dans tous les cas la masse de chacun des deux atomes d'une même molécule diatomique est identique afin de simplifier le cas d'étude.

Nous avons mené deux jeux de simulations pour évaluer la dépendance du facteur de thermodiffusion avec le moment d'inertie. Le premier pour des molécules dont la longueur de liaison est égale au diamètre atomique d'une particule de méthane, soit deux atomes accolés. Le deuxième pour une longueur de liaison deux fois moins importante.

Les conditions thermodynamiques réduites sont les mêmes que pour l'étude de l'influence de la masse sur des sphères afin de pouvoir comparer les résultats et d'extraire la composante introduite par les moments d'inertie.

En ce qui concerne les résultats sur les corps purs, pour le premier jeu de simulation, pour lequel $d=3,723 \cdot 10^{-10}$ m, nous avons calculé $P^*=1,355$, $\lambda^*=2,329$ et $D_{II}^*=0,423$, et pour le second, où $d=1,681 \cdot 10^{-10}$ m, $P^*=1,289$, $\lambda^*=2,936$ et $D_{II}^*=0,422$.

Il apparaît clairement au travers de ces résultats qu'aussi bien sur la propriété statique que sur les grandeurs dynamiques, les valeurs réduites ne sont pas constantes avec le rapport de masse et différent de celles obtenues sur des sphères dans les mêmes conditions thermodynamiques réduites. Ceci montre les limites de l'approximation à un fluide développée, relation (III.36) à (III.38). Il est manifeste que de telles relations ne peuvent prendre en compte correctement les contributions induites par la rotation des molécules diatomiques et ainsi restent limitées.

Néanmoins, en conservant le rapport du volume occupé sur le volume total, et ceci quelle que soit la longueur de la liaison, les résultats restent représentatifs et les dérives limitées. Ceci n'est vrai que dans le cas où seule la masse des deux composés est changée, car une comparaison introduisant des changements de la profondeur du potentiel simultanément introduirait des erreurs bien plus importantes.

Les figures (V.43) et (V.44) ont des similitudes assez fortes au niveau de l'évolution des propriétés physiques du système avec le rapport de masse entre les deux composés diatomiques. La pression réduite varie assez peu avec le ratio des masses tout comme dans le cas monoatomique, figure (V.3), l'écart maximal étant une réduction d'environ 2 %.

Par contre et la conductivité thermique et la diffusion de masse idéale s'accroissent assez nettement. Cette différence devenant importante pour les ratios de masse supérieurs à 10. Ainsi, comme pour les résultats sur des sphères, chapitre (V.2.a.2), pour les gros rapports de masses les propriétés dynamiques ne semblent plus suivre la loi des états correspondants.

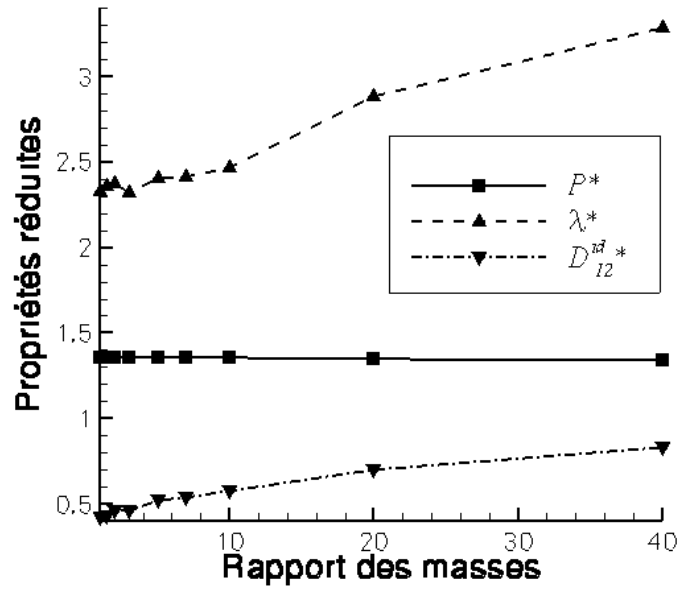


Figure (V.43) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire de molécules diatomiques pour lesquelles $d=3,723 \text{ \AA}$, en utilisant l'approche vdW1.

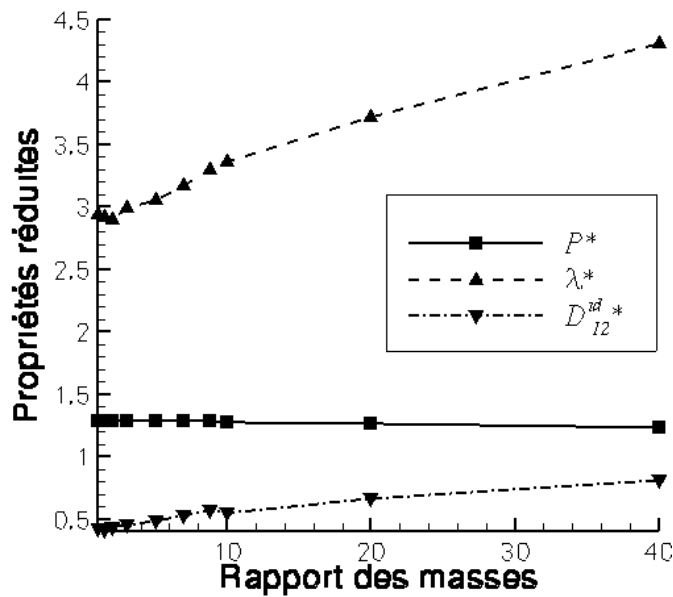


Figure (V.44) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire de molécules diatomiques pour lesquelles $d=1,861 \text{ \AA}$, en utilisant l'approche vdW1.

La figure (V.45) montre que, comme dans le cas des sphères, le facteur de thermodiffusion croît avec le rapport des masses. De plus les résultats ne semblent pas dépendre de la longueur de la liaison intermoléculaire. Cette évolution suit une loi du type (II.17) jusqu'au ratio de masse égal à 10, après il existe une petite déviation. Par ailleurs comme l'indique la figure (V.45), l'amplitude du facteur de thermodiffusion pour un rapport de masse donné est plus grande que celle induite par la seule contribution en masse, mise en valeur par les simulations sur les sphères.

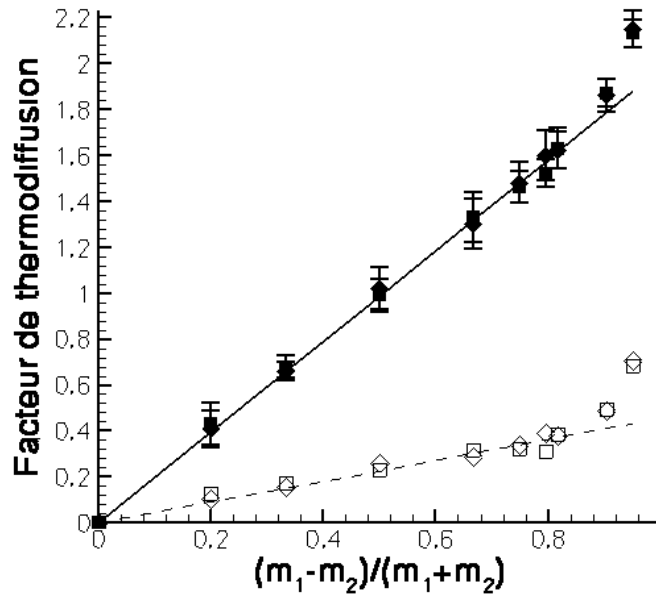


Figure (V.45) : Facteur de thermodiffusion dans des mélange de molécules diatomiques pour différents rapports de masse en phase supercritique. Les symboles (■) représentent les résultats pour $d=\sigma_{CH_4}$, (◊) les valeurs pour $d=\sigma_{CH_4}/2$. Les symboles creux représentent les mêmes résultats dont la contribution en masse des sphères a été enlevée. Enfin les droites correspondent à des régressions linéaires sur les valeurs.

L'évolution du facteur de thermodiffusion avec la masse des deux composés vient du fait que comme les espèces possèdent la même longueur de liaison, on a pour les deux jeux de simulations :

$$\frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)} = \frac{(I_1 - I_2)}{(I_1 + I_2)} \quad (V.22)$$

Ainsi, en supposant que la relation (II.19) soit valide, les deux termes peuvent se réduire à un seul. Ceci explique la forme de la courbe obtenue sur la figure (V.45).

En supposant que les conditions réduites permettent de suivre correctement la loi des états correspondants par rapports aux résultats sur les sphères et que la relation (II.19) est valide, on peut déduire la contribution due à la différence de moment d'inertie. Le fait que pour deux longueurs de liaisons différentes les résultats obtenus sont très proches tend à corroborer ces deux suppositions puisque la relation (V.22) implique que la contribution due au moment d'inertie ne dépend pas, dans ce cas, de la longueur de la liaison. Ainsi en supposant les contributions dues aux masses seules et aux moments d'inertie comme additives on peut écrire, en partant des résultats obtenus dans le chapitre (V.2.a.2) :

$$\alpha_T = 1,518 \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)} + 0,455 \frac{(I_1 - I_2)}{(I_1 + I_2)} \quad (V.23)$$

Cette corrélation a été construite en omettant les résultats obtenus pour le plus gros ratio de masse qui est égal à 40.

La relation (V.23), qui permet de bien corréler les résultats, montre que la contribution de la différence des moments d'inertie est plus faible que celle de la masse seule, environ trois fois inférieure, néanmoins elle n'est pas négligeable.

Le rapport des deux contributions relatives de l'équation (V.23), qui est de l'ordre de 3, est plus grand que ce que différents auteurs ont obtenus expérimentalement en phase liquide, puisque ce ratio prend des valeurs sur une gamme allant de 1 à 2 (Debuschewitz et Köhler,

2001), (Rutherford, 1987). Néanmoins il est probable que la différence entre les contributions relatives de la masse seule et du moment d'inertie dépende fortement de la phase étudiée. En effet l'aspect rotation des molécules est lié à la température et à la masse volumique du fluide. De plus notre réduction des variables thermodynamiques par les approximations postulées induit probablement des différences par rapport à une approximation à un fluide « parfaite ».

Par ailleurs, l'explication thermodynamique du sens de migration des espèces les unes par rapport aux autres du chapitre (V.2.a.5) est cohérente avec les résultats obtenus ici. En effet, les particules avec le plus grand moment d'inertie vont effectuer des rotations moins rapidement que celles de l'autre espèce et vont donc occuper un volume « équivalent » moindre. Dès lors elles vont avoir tendance à migrer, par rapport à l'autre espèce, vers les zones froides, d'où la contribution positive induite par la différence de moment d'inertie dans la relation (V.23).

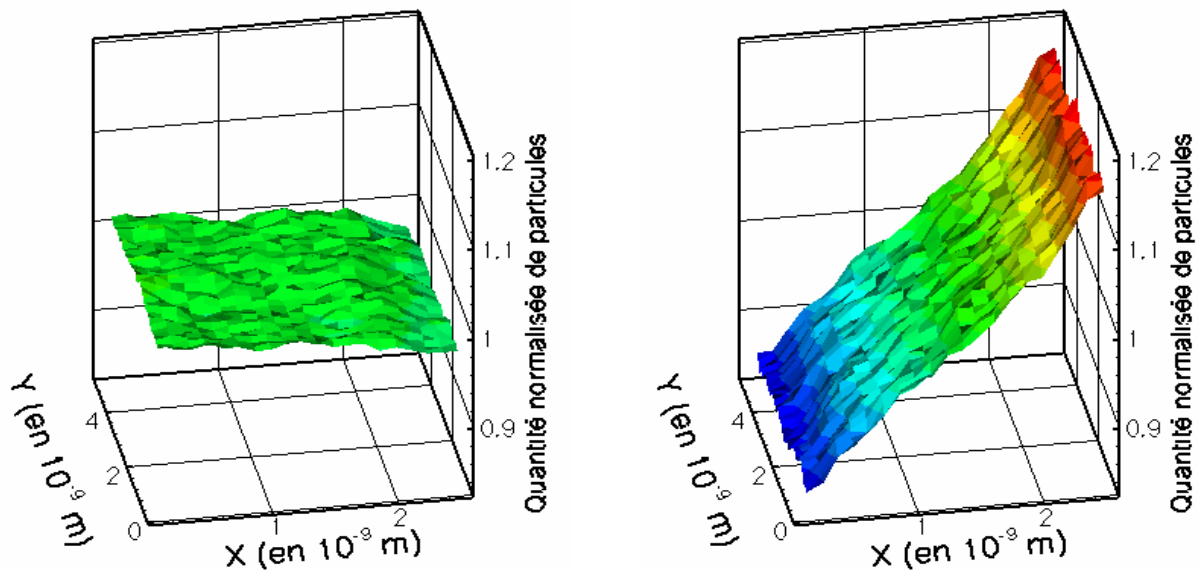


Figure (V.46) : Répartition des molécules diatomiques, composé de référence à gauche et composé 10 fois plus massif à droite, dans un mélange binaire soumis à un gradient de température.

Afin d'analyser la manière dont migrent les deux espèces, nous avons évalué la répartition des deux espèces le long du gradient de température, figure (V.46). Comme dans le cas de l'influence de la masse sur des sphères, figure (V.6) c'est le composé le plus massif qui engendre le gradient de fraction molaire en migrant préférentiellement vers les zones froides. Par contre le composé de référence tend à se déplacer légèrement vers les zones chaudes, ce qui est en accord avec le fait que le facteur de thermodiffusion est plus important que dans le cas d'une contribution seule de la masse dans les sphères.

5) Résultats en phase dense.

De la même manière que pour la contribution en masse seule, dans les sphères de Lennard-Jones, une étude systématique a été menée sur l'influence du moment d'inertie sur le facteur de thermodiffusion dans une phase liquide.

Nous avons réalisé des simulations sur des molécules diatomiques dont le corps de référence est composé de deux particules de méthane moyennes, soit $d=3,723 \cdot 10^{-10}$ m, dont la liaison est contrainte. En variables thermodynamiques réduites, en utilisant l'approche vdW1, les conditions sont les suivantes, $T^*=0,6916$, $\rho^*=0,8474$. Pour cet état, nous avons calculé une pression réduite sur un corps pur $P^*=0,011 \pm 0,01$. Par ailleurs, nous avons évalué

autodiffusion et conductivité thermique du composé de référence. En variables réduites nous avons obtenu $\lambda^*=6,824$ et $D_{11}^*=0,0322$. Ces valeurs, bien que différentes ne sont pas trop éloignées de celles obtenues sur des sphères dans les mêmes conditions réduites. Ainsi nous pouvons supposer que nous nous éloignons peu de la loi des états correspondants.

Comme dans le cas de sphères seules, figure (V.8), la loi des états correspondants n'est pas très bien suivie lorsque l'on augmente le rapport des masses, figure (V.47). Néanmoins les déviations ne sont pas trop importantes.

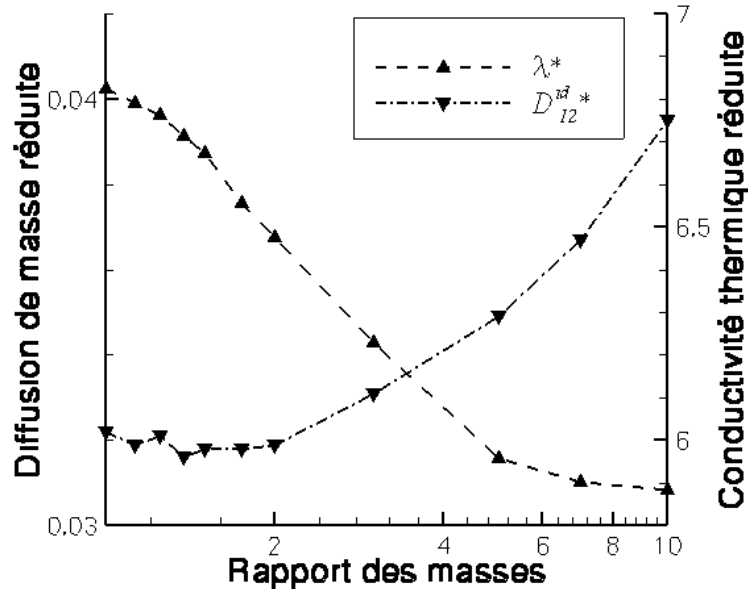


Figure (V.47) : Propriétés de transport réduites en fonction du rapport des masses dans un mélange équimolaire liquide de particules diatomiques.

Par ailleurs le comportement est très similaire à celui obtenu dans les mêmes conditions thermodynamiques sur des sphères en fonction du rapport de masse. Mais ceci montre une fois encore que l'approximation à un fluide choisie est assez sensible au rapport des masses et que des travaux de recherches sur ce sujet restent à mener.

Quand on analyse les résultats sur le facteur de thermodiffusion pour différents rapports de masses, figure (V.48), on s'aperçoit qu'il est possible de corréliser les résultats de la même manière qu'en phase supercritique à partir d'une relation du type (V.23). Ainsi en partant des résultats sur les sphères de Lennard-Jones, figure (V.5), la corrélation prenant en compte les effets du moment d'inertie s'écrit :

$$\alpha_T = 2,89 \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)} + 1,89 \frac{(I_1 - I_2)}{(I_1 + I_2)} \quad (V.24)$$

Il apparaît clairement que comme pour la contribution en masse seule l'influence de la différence de moments d'inertie est accrue pour cet état thermodynamique, d'environ un facteur 4. L'écart est donc en partie comblé par rapport à la contribution en masse seule qui elle n'augmente que d'un facteur 2. Ainsi il semble que suivant l'état thermodynamique les influences relatives des contributions en masse et en moment d'inertie peuvent varier.

Par ailleurs, si l'on compare notre résultat par rapport à ceux expérimentaux de (Debuschewitz et Köhler, 2001), le coefficient associé à la contribution induite par le moment d'inertie, ils obtiennent 1,77, est très proche. (Rutherford, 1987) obtient, quant à lui un coefficient de 0,973. Par contre notre contribution en masse est environ 75 % supérieure à la leur. Néanmoins ces premiers résultats sont très encourageants et semblent effectivement montrer qu'il est possible d'écrire la dépendance du facteur de thermodiffusion en la masse et le moment d'inertie sous la forme d'une relation du type (II.19).

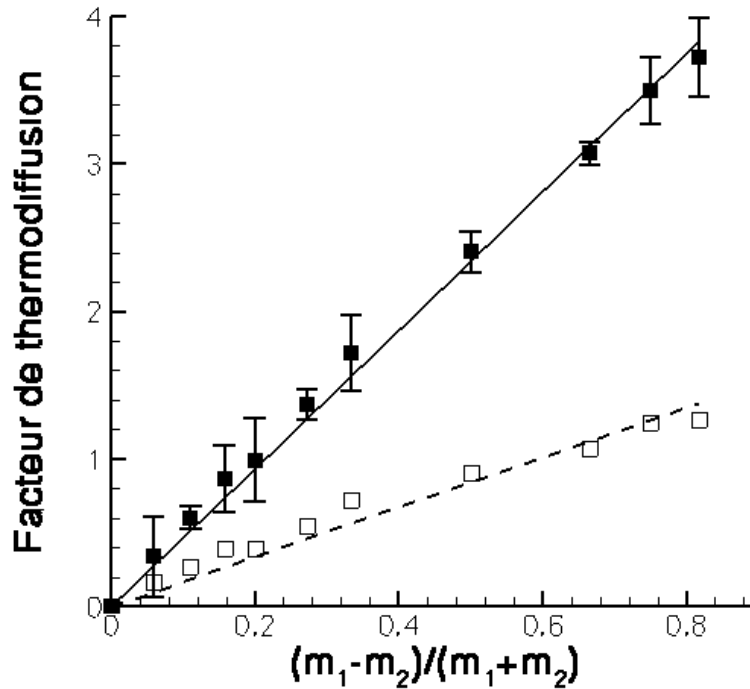


Figure (V.48) : Facteur de thermodiffusion dans des mélanges de molécules diatomiques pour différents rapports de masse en phase liquide. Les symboles (■) représentent les résultats pour $d = \sigma_{CH_4}$. Les symboles creux représentent les mêmes résultats dont la contribution en masse des sphères a été enlevée. Enfin les droites correspondent à des régressions linéaires sur les valeurs obtenues.

Par ailleurs, de même que dans le cas des sphères seules, la déviation par rapport à ce type de corrélation, pour les rapports de masse important, fait que cette relation surestime légèrement le facteur de thermodiffusion. Cette déviation est donc à l'inverse de ce qui se passe en phase supercritique. Cela montre qu'il sera probablement difficile de trouver une bonne approximation à un fluide fonctionnant dans tous les états thermodynamiques.

3) Mélanges binaires non équimolaires

Tous les résultats précédents correspondent à des simulations sur des mélanges équimolaires, or, comme toutes les propriétés de transport, le facteur de thermodiffusion dépend fortement de la fraction molaire des composés mis en jeu. Cela est d'autant plus vrai qu'il existe des mélanges pour lesquels la thermodiffusion change de signe avec la concentration (Colombani, 1998).

Il n'existe, à notre connaissance, que deux études par dynamique moléculaire portant sur l'évaluation de l'influence de la concentration relative des composés dans un mélange sur la thermodiffusion (Perronace et al., 2002a) et ((Kincaid et al., 1994) et (Hafskjold, 2002)). Les premiers ont étudié trois concentrations différentes d'un mélange liquide à température ambiante de *n*-pentane/*n*-décane en utilisant une description moléculaire assez évoluée. Les seconds ont réalisé des simulations sur un mélange de sphères de Lennard-Jones dont le rapport de masse était égal à dix les autres paramètres étant égaux, pour quelques fractions molaires différentes. Ce faisant ils ont montré que le facteur de thermodiffusion augmente avec la fraction molaire du composé le plus léger et que les différentes théories cinétiques testées ne pouvaient fournir qu'un accord qualitatif avec les résultats par simulation moléculaire.

Cette carence est de prime abord assez étonnante, mais elle provient probablement du fait que très peu d'auteurs ont réalisé des simulations en variables thermodynamiques réduites en utilisant une approximation à un fluide permettant de suivre correctement la loi des états correspondants. Or, ce manque implique que les résultats sur le facteur de thermodiffusion sont, pour un mauvais choix de variables, très difficiles à interpréter voire même à réaliser.

Par ailleurs, il existe une autre faiblesse liée à la dynamique moléculaire appliquée à des mélanges non équimolaires, l'inaccessibilité à des dilutions très fortes. En effet, de par le nombre fini de particules simulées, on ne peut envisager des dilutions inférieures à 10^{-5} . De plus quand le nombre de particules d'une espèce devient extrêmement faible, la statistique sur la répartition et le déplacement de celle-ci devient très faible, et il faut d'autant plus allonger la durée des simulations. Ceci est d'autant plus vrai pour la caractérisation de la thermodiffusion de mélanges très dilués, qui semble pour l'heure difficilement envisageable par dynamique moléculaire.

Néanmoins, il est possible d'estimer correctement le facteur de thermodiffusion pour une large gamme de fractions molaires et ainsi quantifier l'influence de la concentration d'une espèce par rapport à une autre sur la thermodiffusion.

Pour l'ensemble des simulations présentées dans cette section, nous avons appliqué l'approximation à un fluide de van der Waals (vdW1). Par ailleurs nous avons essayé d'appliquer l'approche CP sur un mélange méthane/*n*-décane et l'ensemble des résultats montrent que cette approximation est inadaptée à l'étude des mélanges non équimolaires. En effet les grandeurs réduites calculées se sont montrées extrêmement dépendantes de la fraction molaire. Les écarts par rapport aux valeurs de références, équimolaires, pouvant aller jusqu'à 300 % sur la pression réduite. Quant aux facteurs de thermodiffusion évalués les résultats n'ont pas permis de corréler les valeurs obtenues avec la fraction molaire, à cause de cette dérive.

Par ailleurs, dans toutes nos simulations nous avons utilisé 1500 particules au total et ceci quelle que soit la proportion des espèces mises en jeu. Ce choix semble justifié par le fait que les effets de taille finie semblent pouvoir être reliés au volume réduit, relation (IV.3) pour deux fractions molaires différentes. Or comme ρ^* est constant pour différentes fractions molaires, choisir N constant revient à avoir V^* fixe. Ainsi il est probable que les erreurs introduites par les effets de taille finie sont du même ordre de grandeur pour différentes fractions molaires et permettent une comparaison entre les résultats faiblement biaisée par ces effets. Par ailleurs, les règles de mélanges de Lorentz-Berthelot ont été utilisées.

Les autres paramètres numériques de simulations sont ceux décrits dans le chapitre (IV.2).

*a) Mélange méthane/*n*-décane*

Le premier mélange que nous avons choisi d'étudier, le méthane/*n*-décane, est assez dissimilaire ce qui, a priori, doit accentuer la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire de l'un des composés. Afin de pouvoir exploiter nos précédents résultats, les simulations ont été menées dans les mêmes conditions thermodynamiques réduites que la majorité des simulations précédentes à savoir $T^*=2,273$, $\rho^*=0,4227$. Le composé n°2 est le méthane afin d'avoir un facteur de thermodiffusion positif, quand il migre, relativement au *n*-décane, vers les zones chaudes.

Les résultats sur ce mélange en concentration équimolaire montrent que l'approximation à un fluide de van der Waals fonctionnait bien, chapitre IV.I.b.2 et V.2.a.1, et que les propriétés réduites, pression et conductivité thermique, étaient assez proches des valeurs obtenues sur le composé pur de référence. Comme nous le montre la figure (V.49), l'approximation à un fluide vdW1 permet de conserver relativement bien les grandeurs réduites pour différentes fractions molaires.

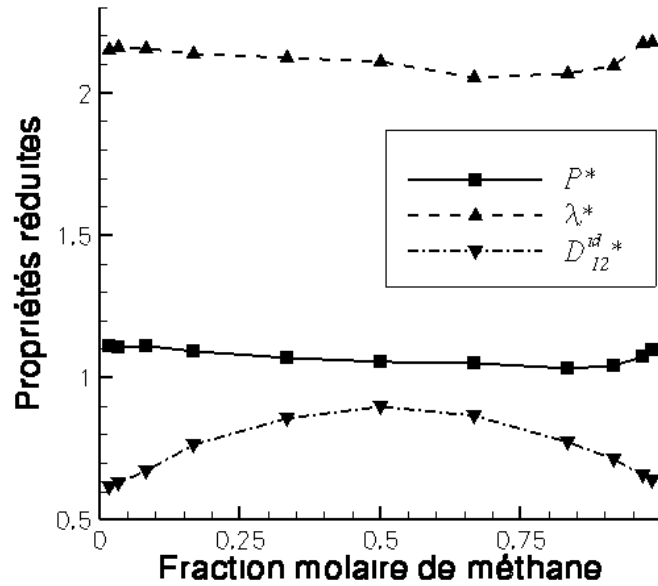


Figure (V.49) : Propriétés de transport et pression réduites en fonction de la fraction molaire de méthane dans un mélange binaire supercritique méthane/n-décane.

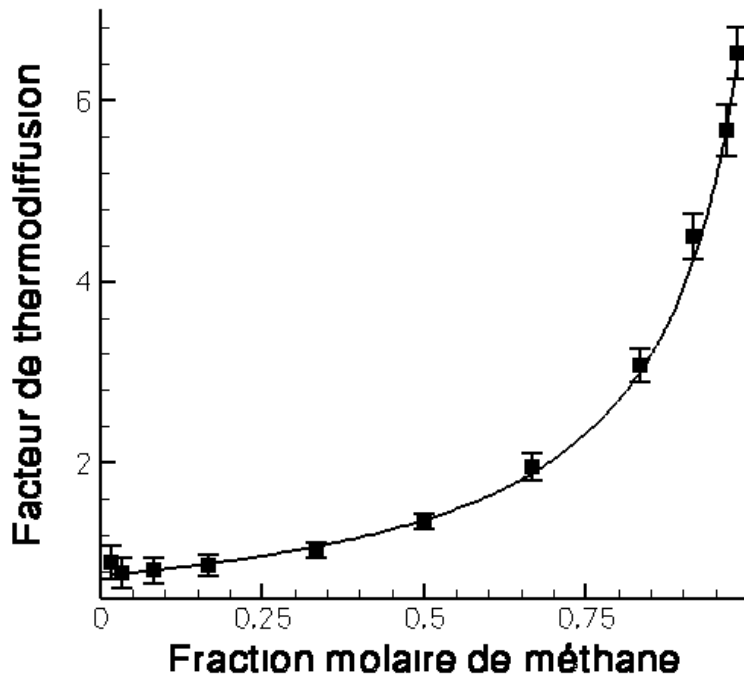


Figure (V.50) : Facteur de thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de méthane dans un mélange méthane/n-décane supercritique. Les symboles correspondent aux valeurs calculées par simulation et la courbe en trait plein à la relation (V.26)

Ainsi et la conductivité thermique et la pression, en variables réduites, varient assez peu avec la fraction molaire de méthane, la forme des deux courbes étant d'ailleurs similaire. Dans les deux cas l'écart par rapport à la valeur équimolaire n'excède pas 3 %. Quand on analyse la courbe de la diffusion de masse idéale réduite elle est symétrique par rapport au résultat en mélange équimolaire et est maximale pour cette fraction molaire. Ceci montre que la non idéalité du mélange est maximale pour le mélange équimolaire et qu'en supposant la

loi des états correspondants bien respectée, le facteur thermodynamique, relation (V.2), est minimal pour le mélange équimolaire.

Les résultats sur le facteur de thermodiffusion en fonction de la fraction molaire montrent manifestement que pour ce mélange, il croît de manière quasi-monotone avec la fraction molaire du composé le plus léger, voir figure (V.50). Cette augmentation est importante puisque le facteur de thermodiffusion pour les fortes concentrations en méthane est environ un ordre de grandeur supérieur à celui pour les faibles concentrations.

De plus, pour l'ensemble des fractions molaires le facteur de thermodiffusion est toujours positif, ce qui implique que dans tous les cas le *n*-décane migre, relativement au méthane, vers les zones froides de la boîte de simulation. On peut par ailleurs noter qu'il semble que pour les très faibles concentrations en méthane il y ait également une très légère augmentation du facteur de thermodiffusion. Par ailleurs la forme générale de cette dépendance est en accord avec la théorie de Chapman-Enskog étendue à des gaz plus denses comme le montre les travaux de (Kincaid et al., 1987).

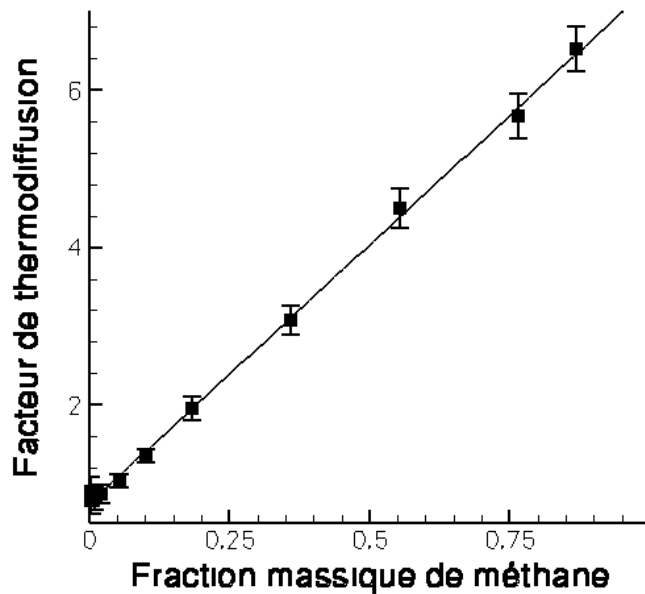


Figure (V.51) : Thermodiffusion dans un mélange méthane/*n*-décane supercritique en fonction de la fraction massique. La courbe représente une régression linéaire.

Pour corrélérer le facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire du méthane nous nous sommes appuyés sur un résultat de la théorie cinétique de Chapman-Enskog, qui permet d'exprimer le facteur de thermodiffusion en fonction des seules fractions molaires et des valeurs à dilutions infinies, relation (II.18).

La difficulté provient de la manière d'évaluer ces facteurs de thermodiffusion à dilutions infinies, car la dynamique moléculaire ne permet pas d'atteindre les dilutions extrêmes. Pour déduire ces valeurs nous avons utilisé le fait que pour ce mélange le facteur de thermodiffusion est quasiment linéaire avec la fraction massique du méthane comme le montre la figure (V.51).

Dès lors en réalisant une régression linéaire sur les résultats en fonction de la fraction massique de méthane, nous avons pu déterminer les valeurs à dilutions infinies. Les valeurs calculées sont 0,76 pour une dilution infinie de méthane et 7,3 pour une dilution infinie de *n*-décane. Une fois ces valeurs évaluées nous avons appliqué la relation (II.18) qui devient pour ce cas précis du mélange méthane/*n*-décane à $T^*=2,273$, $\rho^*=0,4227$:

$$\alpha_T^{-1} = \frac{x_1}{0,76} + \frac{x_2}{7,3} \quad (V.25)$$

où x_2 est la fraction molaire du méthane et x_1 celle du n -décane. Cette relation peut se réécrire comme :

$$\alpha_T = \frac{7,3 \times 0,76}{7,3 - 6,54x_2} \quad (\text{V.26})$$

Cette corrélation a été tracée sur la figure (V.50), courbe en trait plein, et il apparaît manifestement qu'elle permet d'estimer très correctement le facteur de thermodiffusion pour toutes les fractions molaires et qu'une loi du type (II.18) est valide.

Par ailleurs, quand on analyse les amplitudes des facteurs de thermodiffusion à dilution infinie, il semble que l'on puisse les relier aux masses molaires des composés en jeu. Ainsi pour ce mélange nous avons :

$$\frac{(\alpha_T)_{x_1=0}}{(\alpha_T)_{x_2=0}} \approx \frac{M_1}{M_2} \quad (\text{V.27})$$

Nous verrons par la suite que cette relation reste respectée pour de nombreux mélanges d'alcanes.

Cette constatation est importante, car si l'on suppose que la relation (V.27) est valide avec une égalité stricte et que la corrélation (II.18) est respectée, il est possible de déduire l'ensemble des facteurs de thermodiffusion en fonction de la fraction molaire à partir d'une seule valeur, celle équimolaire.

En effet si l'on écrit la relation (II.18) pour un mélange équimolaire on obtient :

$$(\alpha_T)_{x_2=1/2} = \frac{2(\alpha_T)_{x_1=0}(\alpha_T)_{x_2=0}}{(\alpha_T)_{x_1=0} + (\alpha_T)_{x_2=0}} \quad (\text{V.28})$$

puis en utilisant la relation (V.27) avec une égalité stricte on obtient deux égalités différentes suivant que l'on choisi d'exprimer l'un ou l'autre des facteurs de thermodiffusion à dilution infinie :

$$(\alpha_T)_{x_1=0} = \frac{M_1 + M_2}{2M_2} (\alpha_T)_{x_2=1/2} \quad (\text{V.29})$$

$$(\alpha_T)_{x_2=0} = \frac{M_1 + M_2}{2M_1} (\alpha_T)_{x_2=1/2} \quad (\text{V.30})$$

Il est dès lors possible d'évaluer les valeurs des facteurs de thermodiffusion à dilution infinie à partir de la seule valeur d'un mélange équimolaire.

En utilisant la valeur calculée par simulation moléculaire pour le mélange équimolaire, à partir des deux relations (V.29) et (V.30) nous obtenons 0,78 pour le facteur de thermodiffusion associé à une dilution infinie de méthane et 6,91 pour celui correspondant à une dilution infinie de n -décane. Ces valeurs sont très proches de celles que nous avons obtenues en effectuant une régression linéaire sur l'ensemble des valeurs calculées en fonction de la fraction massique de méthane, voir relation (V.26). Ceci confirme que notre supposition de départ, relation (V.27), permet dans une première approximation une bonne estimation des facteurs de thermodiffusion à dilution infinie.

Un des buts de cette thèse était de savoir s'il était possible à partir des seuls paramètres moléculaires d'estimer le facteur de thermodiffusion pour un état thermodynamique donné. Or à partir des corrélations que nous avons construites nous allons voir que ceci est possible pour l'état thermodynamique réduit choisi et sur un fluide modèle qu'est celui représenté par des sphères de Lennard-Jones.

En effet pour le mélange en question, méthane/ n -décane, en utilisant la corrélation (V.19) la valeur prédite du facteur de thermodiffusion d'un mélange équimolaire est de 1,44. Puis en

appliquant les deux relations (V.29) et (V.30) nous obtenons les deux valeurs à dilution infinie à savoir 7,11 pour $(\alpha_T)_{x_1=0}$ et 0,8 pour $(\alpha_T)_{x_2=0}$.

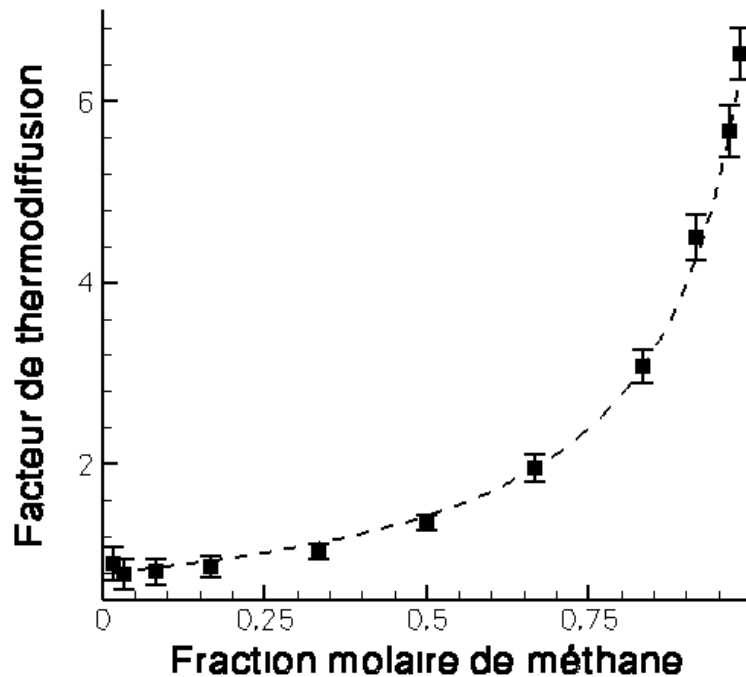


Figure (V.52) : Comparaison entre les résultats calculés, symboles carrés, et les valeurs prédites, courbe en trait discontinu, du facteur de thermodiffusion pour différentes fractions molaires dans un mélange supercritique méthane/n-décane.

La figure (V.52) nous montre que les valeurs prédites grâce à ce schéma, courbe en trait discontinu, sont très proches de celles calculées, symboles carrés, la différence n'excédant pas, ou très peu, les barres d'erreurs des résultats des simulations !

Ainsi, dans ce cas précis, pour cet état thermodynamique, **il est possible, à partir des seuls paramètres moléculaires des deux composés en jeu, de prédire l'amplitude de la thermodiffusion pour l'ensemble des fractions molaires d'un mélange de sphères de Lennard-Jones.** Il faut pour cela utiliser une approximation à un fluide efficace pour être dans un état thermodynamique en variable réduite suffisamment constant pour l'ensemble des configurations.

Par ailleurs il est possible également de montrer à partir des deux mêmes relations de départ, à savoir (II.18) et (V.27) avec une égalité stricte, que le rapport de thermodiffusion défini par (II.13) d'un mélange équimolaire est exactement égal à celui obtenu pour un mélange équimassique (Galliéro et al., 2003b) soit :

$$(k_T)_{x_2=1/2} = (k_T)_{w_2=1/2} \quad (\text{V.31})$$

Outre cette égalité formelle vérifiée pour ce mélange, nous pouvons voir, figure (V.53), que le maximum de séparation relative, représenté par le rapport de thermodiffusion, est atteint pour une quantité de méthane comprise entre celle correspondant à un mélange équimolaire et un mélange équimassique.

Nous verrons par la suite que cette remarque reste valide dans l'ensemble des cas que nous avons testé.

De manière similaire aux études portant sur l'influence des paramètres moléculaires, nous avons cherché à savoir comment migraient les différents composés quand les proportions relatives entre les deux espèces changeaient.

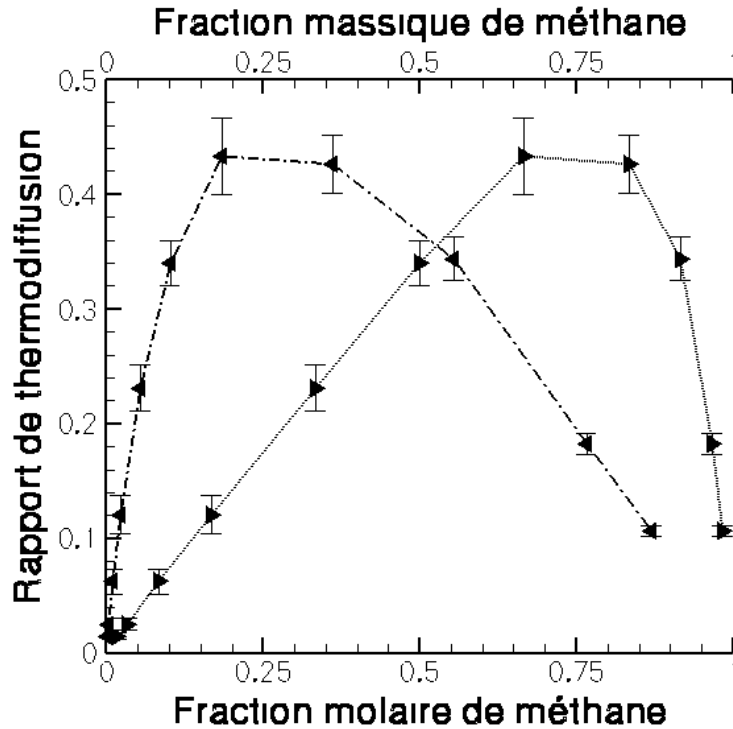


Figure (V.53) : Rapport de thermodiffusion dans un mélange supercritique méthane/*n*-décane, en fonction de la fraction molaire (►) et de la fraction massique (◄) du méthane.

Les résultats présentés sur le mélange équimolaire dans le chapitre (IV.1.b.2) ont montré que c'était le *n*-décane qui engendrait le gradient de fraction molaire, le méthane restant réparti de manière homogène dans la boîte de simulation soumise au gradient de température.

Nous avons évalué la répartition des deux espèces pour deux mélanges dont la proportion des deux espèces est inverse. Dans le premier cas le mélange est composé, en fraction molaire, d'un sixième de *n*-décane et dans le second mélange de cinq sixièmes du plus gros alcane. Le facteur de thermodiffusion du premier mélange est environ cinq fois supérieur à celui du second.

Les figures (IV.10), (V.54) et (V.55) montrent que dans tous les cas étudiés c'est le *n*-décane qui participe le plus à la création effective d'une séparation relative. Par ailleurs le méthane reste réparti de manière relativement homogène dans toute la boîte de simulation avec un légère augmentation dans les zones froides. La différence au niveau de l'amplitude de la thermodiffusion s'effectue donc au niveau de la migration plus ou moins importante du *n*-décane vers les zones froides, cette migration étant très fortement accrue lorsque ce composé est peu présent. On peut remarquer par ailleurs que la linéarité de la répartition des espèces le long du gradient de température, dans le cas où la séparation est la plus grande, figure (V.54), n'est plus totalement respectée. Ceci montre qu'il est nécessaire d'utiliser des gradients de température plus faible pour les cas où la thermodiffusion est de très forte amplitude si l'on ne veut pas introduire des effets dus à des non linéarités, termes d'ordre supérieurs par exemple.

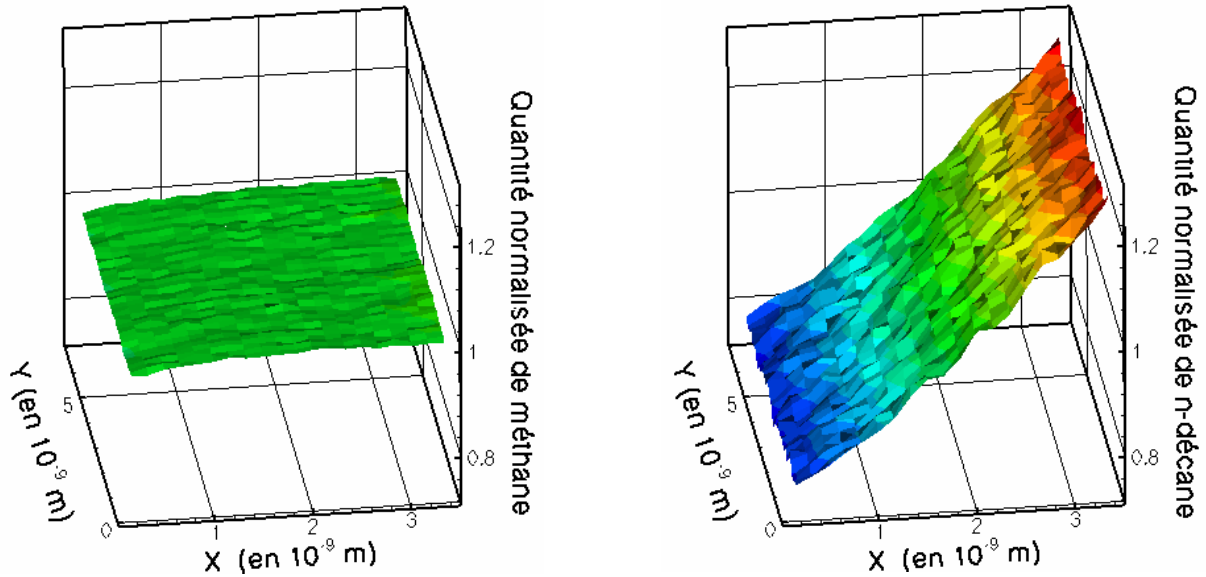


Figure (V.54) : Probabilité de présence normalisée des deux espèces d'un mélange méthane/*n*-décane, dans lequel la fraction molaire de méthane est de 5/6, le long d'un gradient de température.

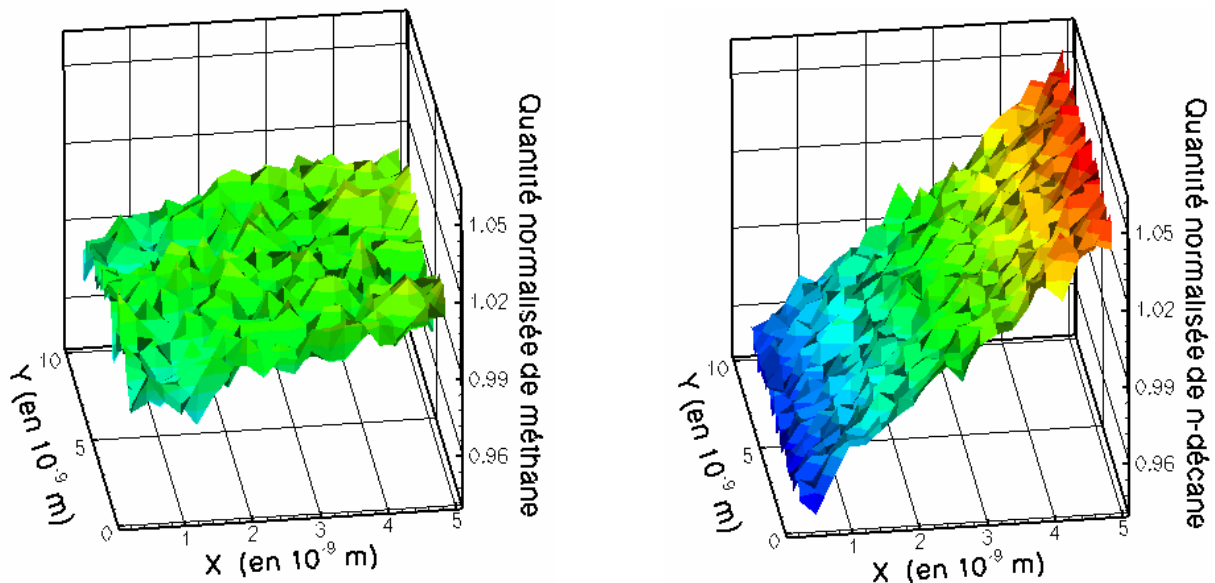


Figure (V.55) : Répartition normalisée des deux espèces d'un mélange méthane/*n*-décane, dans lequel la fraction molaire de méthane est de 1/6, le long d'un gradient de température

Ainsi à la limite de dilution infinie du *n*-décane, soit une particule seule dans nos simulations, il est probable que cette particule aura tendance à migrer vers les zones froides puis à rester dans ce « bain » froid de particules de méthane. Nous avons simulé ce cas précis, et c'est effectivement ce qui se passe. La particule de *n*-décane a, lors de l'application du gradient de température, tendance à migrer vers les zones froides puis reste majoritairement dans cette zone. Ces conditions font qu'il est très difficile d'obtenir un gradient linéaire de fraction molaire, excepté pour des gradients de température très fort. Mais l'ensemble de ces restrictions fait que la statistique est extrêmement pauvre et qu'il est particulièrement difficile d'évaluer la thermodiffusion dans ces conditions particulières.

Pour aller plus loin dans ces conditions extrêmes, nous avons simulé un mélange composé de méthane et d'une seule particule synthétique dont seule la masse différait d'une particule de méthane, cette masse étant 100 fois supérieure. Ces conditions qui se rapproche du cas d'un gaz Lorentzien où d'une particule Brownienne a confirmé nos précédents résultats. En effet, après une phase transitoire, cette particule est aller se placer dans les couches froides pour ne plus les quitter. En effet une fois le gradient de température établit et la migration réalisée, cette particule s'est placée dans les deux couches les plus froides pour ne plus jamais les quitter durant notre simulation. Dans ces conditions la notion de gradient de fraction molaire n'a plus de sens et il n'est pas possible de définir un coefficient caractérisant la thermodiffusion.

b) Mélanges méthane/n-alcane

Pour vérifier certaines de nos remarques obtenues sur le mélange méthane/n-décane, nous avons mené d'autres simulations sur des mélanges différents pour évaluer l'influence de la fraction molaire sur la thermodiffusion. Pour toutes ces simulations, le méthane est le composé n°2, ce qui signifie qu'un facteur de thermodiffusion positif implique que cette espèce migre préférentiellement vers les zones chaudes, relativement à l'autre composé

Ces simulations ont été réalisées dans des conditions thermodynamiques supercritiques différentes de celles étudiées précédemment. L'approximation à un fluide utilisée est celle à un fluide de van der Waals. En variables thermodynamiques réduites ces conditions sont $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$, ce qui reste toujours des conditions supercritiques loin du point critique, voir figure (E.1). Sur du méthane pur nous avons calculé $P^*=0,942$, $D_{11}^*=0,4$ et $\lambda^*=2,3$. Ces conditions thermodynamiques correspondent donc à un fluide plus conducteur thermiquement et dont la diffusion de masse est moindre par rapport à celles où $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$.

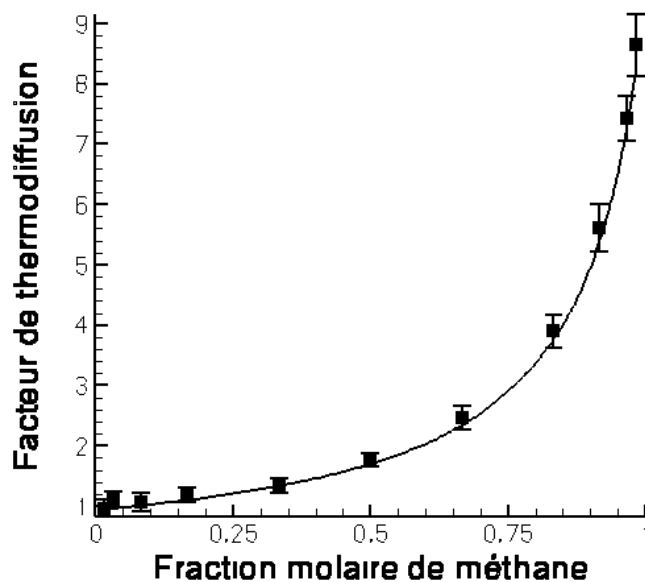


Figure (V.56) : Thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de méthane dans un mélange méthane/n-décane à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$. Les symboles correspondent aux valeurs calculées et la courbe en trait plein à la relation (II.18) dont les coefficients sont tirés du tableau (V.1).

Pour un mélange équimolaire méthane/n-décane avec les mêmes paramètres moléculaires que dans la section précédente, nous avons calculé un facteur de thermodiffusion égal à

$1,76 \pm 0,12$, soit une valeur 25 % plus élevée qu'à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. On peut imputer cette augmentation au fait que ces nouvelles conditions thermodynamiques sont plus proches du point critique.

La figure (V.56) montre que la forme générale de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire est similaire à celle obtenue à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. De plus une relation du type (II.18) avec des valeurs à dilution infinie différentes permet de bien corréliser les résultats. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau (V.1). Elles ont été déduites par le biais d'une régression linéaire sur les facteurs de thermodiffusion en fonction des fractions massiques comme dans la section précédente.

Par ailleurs, le tableau (V.1) montre également que pour ce mélange la relation (V.27) est relativement bien respectée et permet donc d'estimer correctement le facteur de thermodiffusion à partir de la seule valeur équimolaire.

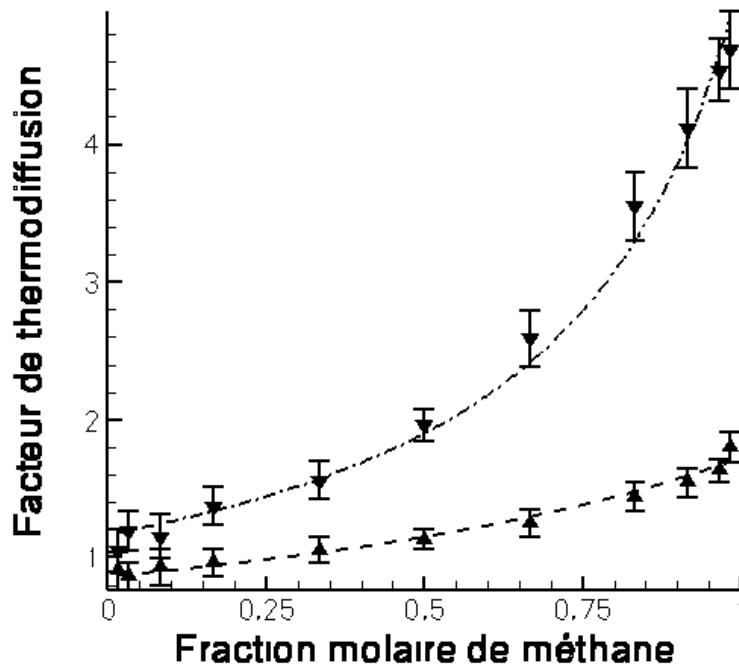


Figure (V.57) : Thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de méthane dans un mélange méthane/éthane (▲) et méthane/n-pentane (▼) à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$. Les symboles correspondent aux valeurs calculées et les courbes à la relation (II.18) dont les coefficients sont extraits du tableau (V.1).

Les simulations menées sur deux autres mélanges, méthane/éthane et méthane/n-décane, dans les mêmes conditions thermodynamiques montrent que le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire du composé le plus léger, voir figure (V.57) comme précédemment. Par ailleurs cette croissance suit une évolution qui est bien corrélée par une relation du type (II.18) avec les bons facteurs de thermodiffusion à dilution infinie, donné dans le tableau (V.1). Enfin la relation (V.27) est relativement bien respectée comme l'indique le tableau (V.1).

Par contre des figures (V.56) et (V.57) et du tableau (V.1), il ressort une remarque importante, qui était prévisible, à savoir que, pour un état thermodynamique donné, **les facteurs de thermodiffusion à dilution infinie ne sont pas des propriétés intrinsèques des espèces mais dépendent des composés en jeu dans le mélange**. En effet pour les trois mélanges, le facteur de thermodiffusion pour une fraction molaire de méthane proche de l'unité sont très différents d'un mélange à un autre. Ce résultat est cohérent avec le concept

même de thermodiffusion qui est lié à la différence de nature entre les composés et ne peut donc pas être une propriété intrinsèque d'un corps.

Mélange	$(\alpha_T)_{x_2=0}$	$(\alpha_T)_{x_1=0}$	$\frac{M_1(\alpha_T)_{x_2=0}}{M_2(\alpha_T)_{x_1=0}}$
Méthane/éthane	0,86	1,73	0,932
Méthane/n-pentane	1,17	5,21	1,006
Méthane/n-décane	0,935	9,55	0,869

Tableau (V.1) : Facteurs de thermodiffusion à dilution infinie pour différents mélanges à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$ et vérification de la relation (V.27) pour ces mélanges.

Par ailleurs, nous avons voulu vérifier le fait que la relation (V.31) soit respectée pour les trois mélanges testés. La figure (V.58) montre qu'effectivement le rapport de thermodiffusion pour un mélange équimolaire est égal à celui du même mélange pour une proportion équimassique des composés en jeu. Par ailleurs cette figure montre que le maximum de séparation est atteint pour une fraction molaire de méthane qui dépend du mélange étudié. Plus le mélange est dissimilaire plus la fraction molaire de méthane correspondant à ce maximum est importante.

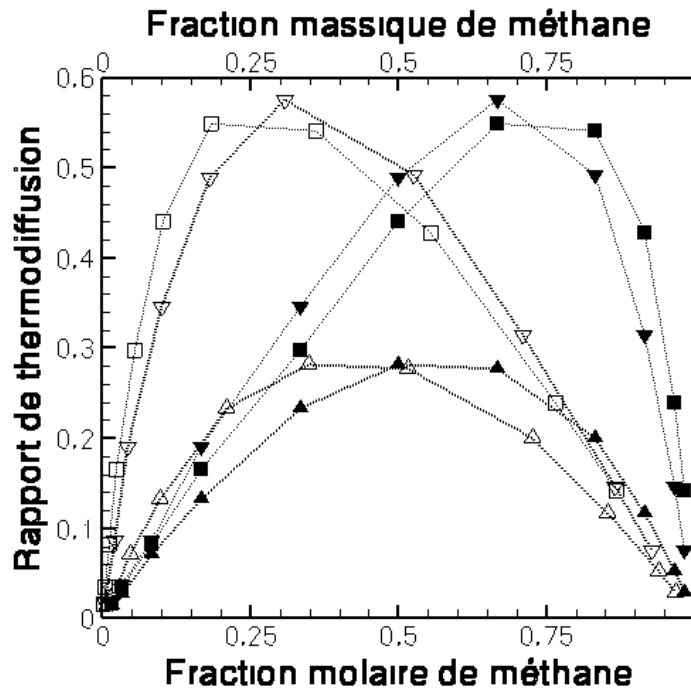


Figure (V.58) : Rapports de thermodiffusion dans des mélanges méthane/éthane (\blacktriangle), méthane/n-pentane (\blacktriangledown) et méthane/n-décane (\blacksquare). Les symboles pleins correspondent aux valeurs exprimées en fonction de la fraction molaire du méthane et les symboles vides en fonction de la fraction massique.

Ainsi ces différents résultats montrent que pour les trois mélanges précédents les relations obtenues sur le mélange méthane/n-décane à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$ semblent être encore valides. Il est, dans ces conditions, possible de prédire correctement le facteur de thermodiffusion à partir de la seule valeur équimolaire.

c) Autres mélanges d'alcanes

Il est utile de savoir si nos relations et constations des deux sections précédentes sont applicables quand le composé de référence n'est plus du méthane mais que les composés en jeu restent des alcanes normaux modélisés par des sphères de Lennard-Jones. Les trois mélanges étudiés sont du type éthane/*n*-pentane, éthane/*n*-décane et *n*-pentane/*n*-décane.

Ces simulations ont été réalisées dans des conditions thermodynamiques supercritiques pour lesquelles $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$. L'approximation à un fluide utilisée est celle à un fluide de van der Waals. Le composé n°2 est toujours l'alcane le plus léger des deux en jeu. Les facteurs à dilution infinie ont été déduits à partir d'une régression linéaire sur les résultats exprimés en fonction de la fraction massique.

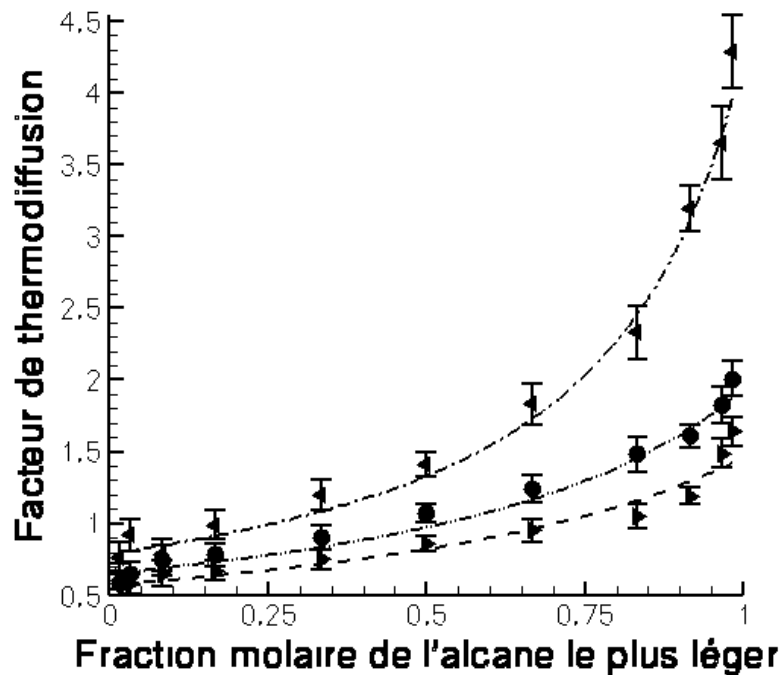


Figure (V.59) : Thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de l'alcane le plus léger dans des mélanges *n*-pentane/*n*-décane (►), éthane/*n*-pentane (●) et éthane/*n*-décane (◄) à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$. Les symboles correspondent aux valeurs calculées et les courbes à la relation (II.18) dont les coefficients sont extraits du tableau (V.2).

La figure (V.59) montre que la relation (II.18) permet une bonne corrélation des résultats en partant seulement des deux valeurs à dilution infinie qui sont données dans le tableau (V.2). Ceci même si dans les mélanges étudiés le composé de référence n'est plus du méthane comme précédemment. Néanmoins, les corrélations déduites à partir des valeurs à dilution infinie sont moins performantes que dans les cas antérieurs. De même, comme nous le montre le tableau (V.2), la relation (V.27) est un peu moins bien respectée que pour les mélanges impliquant du méthane. Elle permet cependant une prédiction correcte du facteur de thermodiffusion à partir de la seule valeur équimolaire.

Par ailleurs nous avons remarqué à partir des différents résultats des tableaux (V.1) et (V.2) qu'il est possible de trouver une relation du type (V.27) qui permette de mieux corréler les résultats, cette relation faisant intervenir non plus le rapport des masses molaires mais le rapport du nombre de carbones des différents alcanes. Cependant, une telle relation limite les résultats aux alcanes seuls.

Comme dans les cas précédents, le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire du composé le plus léger et les facteurs de thermodiffusion à dilution infinie dépendent du mélange considéré.

Mélange	$(\alpha_T)_{x_2=0}$	$(\alpha_T)_{x_1=0}$	$\frac{M_1(\alpha_T)_{x_2=0}}{M_2(\alpha_T)_{x_1=0}}$
Ethane/ <i>n</i> -pentane	0,65	1,94	0,804
Ethane/ <i>n</i> -décane	0,79	4,27	0,876
<i>n</i> -pentane/ <i>n</i> -décane	0,57	1,465	0,767

Tableau (V.2) : Facteurs de thermodiffusion à dilution infinie pour différents mélanges à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$ et vérification de la relation (V.27) pour ces mélanges.

Enfin, comme dans les cas impliquant du méthane la relation (V.31) est bien respectée pour ces mélanges comme le montre la figure (V.60).

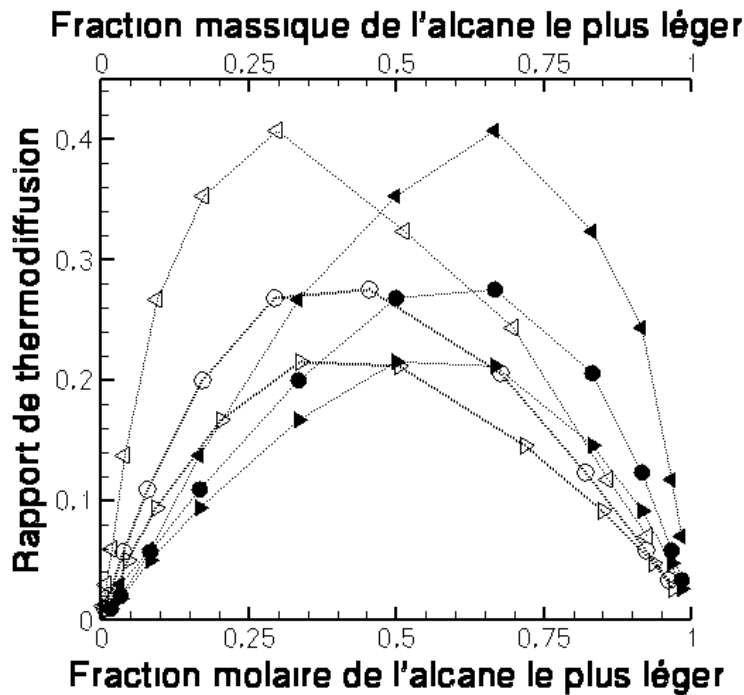


Figure (V.60) : Rapports de thermodiffusion dans des mélanges *n*-pentane/*n*-décane (►), éthane/*n*-pentane (●) et éthane/*n*-décane (◄). Les symboles pleins correspondent aux valeurs exprimées en fonction de la fraction molaire du composé le plus léger et les symboles vides en fonction de la fraction massique de cette même espèce.

Par ailleurs, nous avons réalisé des simulations sur un mélange méthane/*n*-hexadécane dans les mêmes conditions thermodynamiques. Les résultats ont montré que les relations (II.18) et (V.27) n'étaient plus tout à fait valide et qu'il fallait les modifier afin d'obtenir une corrélation de bonne qualité (Galliéro et al., 2003b). Par contre la relation (V.31) reste correctement vérifiée. Ceci montre que les relations que nous avons obtenues ne sont pas extrapolables à tous les mélanges, mais néanmoins fonctionnent correctement pour une large gamme d'alcane.

d) Couplages entre les contributions moléculaires

Il est intéressant de connaître l'évolution de la thermodiffusion en fonction de la fraction molaire pour des composés dont seul un des paramètres moléculaire diffère. Ceci afin de voir comment les couplages décrits dans le chapitre (V.2.b) évoluent avec la fraction molaire. Dans cette optique nous avons simulé trois mélanges différents dont l'espèce de base est du méthane et le second composé a les paramètres moléculaires du méthane sauf un dont la valeur est égale à celle qu'il aurait dans du *n*-décane. Dans le premier cas seul le ratio de masse entre les composés est différent de 1, dans le deuxième c'est celui des epsilons et pour le troisième cas c'est le rapport des sigmas.

Les simulations ont été réalisées à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$ et utilisent l'approximation de van der Waals. Les résultats obtenus sur la pression et conductivité thermique montrent que pour l'ensemble de ces simulations la loi des états correspondants est bien respectée sur ces deux grandeurs.

Les simulations sur des mélanges équimolaires permettent de s'apercevoir que pour les trois paramètres moléculaires, l'amplitude de la thermodiffusion, en valeur absolue, est accrue par rapports aux résultats à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$.

Pour la contribution en masse seule nous avons obtenu un facteur de thermodiffusion de $1,3\pm 7\%$ soit une valeur environ 10 % supérieure à celle donnée par la relation (V.3). Celle pour la profondeur de potentiel est environ égale à $3,24\pm 6\%$, soit trois fois plus grande que celle déduit de la relation (V.6) et pour la contribution induite par le rapport des diamètres atomiques, nous avons obtenu $-0,48\pm 7\%$, soit une valeur 75% plus élevée, en valeur absolue, que celle fournie par la relation (V.9). Cela montre une fois de plus que l'état thermodynamique influe fortement sur la thermodiffusion.

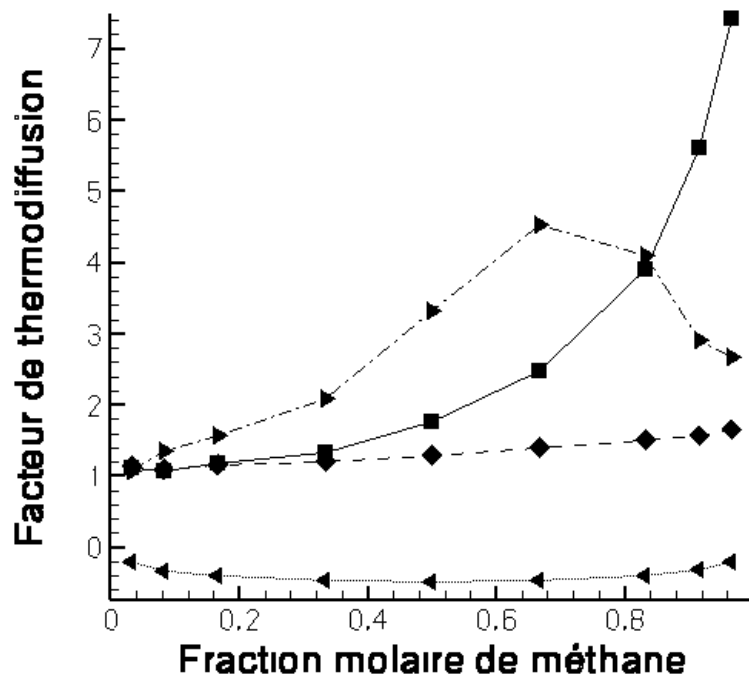


Figure (V.61) : Facteur de thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de méthane à $T^*=1,686$ et $\rho^*=0,477$ pour un mélange de méthane/*n*-décane (■) et des mélanges méthane/pseudo-méthane où seule la masse diffère (◆), seule la profondeur de potentiel est différente entre les composés (▶) et seul le ratio des sigmas est différent de 1 (◀).

Quand on analyse la figure (V.61), il apparaît manifestement que les couplages dépendent de la fraction molaire. En effet, quand on fait la somme des contributions séparées pour différentes fractions molaires et que l'on compare cette valeur à celle obtenue pour la même

fraction molaire sur le mélange méthane/*n*-décane on voit que le rapport des deux valeurs n'est ni constant ni monotone.

Par ailleurs si l'on étudie la dépendance avec la fraction molaire des contributions moléculaires séparées, il apparaît des différences. Le mélange où seule la masse diffère entre les composés, conduit à un facteur de thermodiffusion croissant de manière monotone avec la fraction molaire du plus léger et est de signe toujours positif. Cette croissance suit par ailleurs une relation du type (II.18).

Pour le cas où les profondeurs de potentiel diffèrent, cette évolution n'est pas monotone. Le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire du composé ayant le plus petit epsilon puis décroît après avoir atteint sa valeur maximale pour une fraction molaire de l'ordre de 0,65. Par ailleurs c'est cette contribution qui engendre la plus forte amplitude du facteur de thermodiffusion pour l'ensemble des fractions molaires testée.

Enfin, la contribution induite par différence de diamètres atomiques est dans tous les cas négative. Elle est de plus assez faible en amplitude par rapport aux deux autres et est maximale en valeur absolue pour le mélange équimolaire. La courbe associée à cette contribution est par ailleurs symétrique par rapport à un axe passant par $x_2=1/2$.

Ces différents résultats montrent effectivement que l'interprétation des couplages entre les contributions induites par les différents paramètres moléculaires pour les mélanges non équimolaire n'est pas aisée. En effet il semble manifestement que formaliser les couplages en fonction de la fraction molaire nécessiterait d'autres résultats et une étude plus approfondie. Il faudrait probablement modifier la relation (V.19) pour faire intervenir la fraction molaire et ainsi coupler directement la relation (II.18) et la corrélation (V.19). Néanmoins, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des résultats satisfaisants en utilisant ces deux relations de manière successive sur les mélanges d'alcanes.

e) Couplages avec un paramètre d'interaction croisé

Les deux relations (II.18) et (V.27) permettent d'obtenir de bon résultats pour une grande variété de mélanges d'alcanes. Par ailleurs, classiquement dans les fluides de Lennard-Jones il est nécessaire d'introduire des paramètres d'interactions croisées afin de mieux se conformer aux résultats expérimentaux (Sun et Teja, 1998), (Vidal, 1997). Or, nous l'avons vu dans le chapitre (V.2.d), les deux coefficients d'interactions croisées, k_{ij} et l_{ij} , ont une influence importante sur l'amplitude de la thermodiffusion dans les mélanges équimolaires. Nous avons voulu évaluer l'évolution de cette influence en fonction de la fraction molaire pour estimer les limites de nos corrélations dans des cas complexes.

Pour cette étude nous avons utilisé un mélange méthane/*n*-décane à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Par ailleurs nous nous sommes limités à l'étude de l'influence du paramètre d'interaction croisée associé à l'énergie, k_{ij} . Deux valeurs différentes et plausibles de ce coefficient ont été utilisés, +0,2 et -0,2. L'écart obtenu au niveau de l'amplitude de la thermodiffusion en mélange équimolaire par rapport au cas où $k_{ij}=0$ est respectivement d'environ + et - 20%.

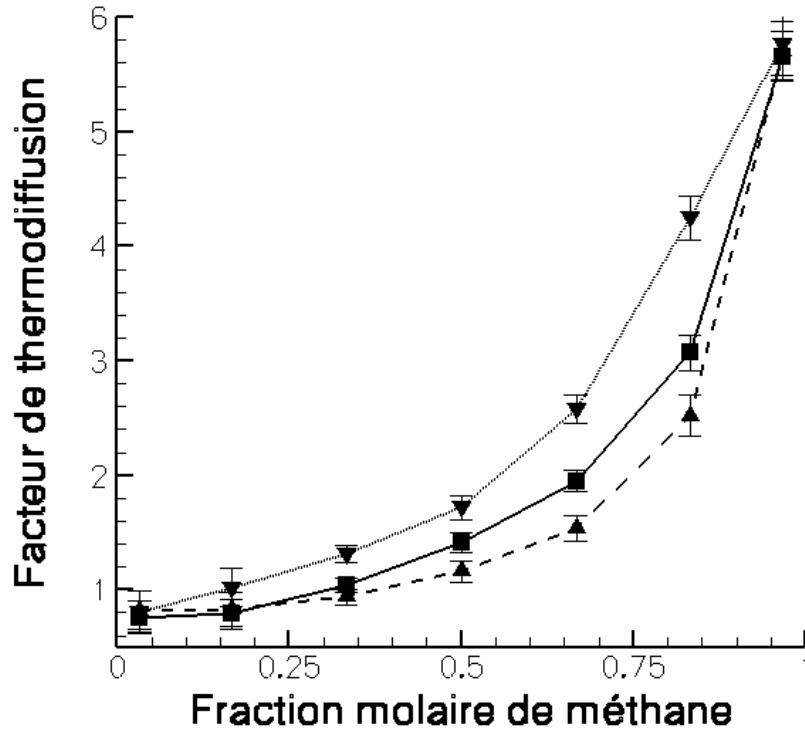


Figure (V.62) : Facteur de thermodiffusion dans des mélanges supercritiques de méthane/n-décane en fonction de la fraction molaire du méthane pour différents paramètres d'interaction croisée, (■) $k_{ij}=0$, (▲) $k_{ij}=-0,2$ et (▼) $k_{ij}=0,2$.

La figure (V.62) montre que quelle que soit la valeur de k_{ij} , le facteur de thermodiffusion croît de manière monotone avec la fraction molaire du méthane. Par ailleurs la tendance obtenue pour le mélange équimolaire, à savoir que la thermodiffusion croît avec le k_{ij} , est confirmée pour l'ensemble des fractions molaires.

Les résultats de la figure (V.62) fournissent un résultat important, à savoir que pour les dilutions importantes les valeurs des facteurs de thermodiffusion semblent converger quel que soit k_{ij} . Ce résultat semble indiquer que les facteurs de thermodiffusion à dilution infinie ne sont pas fonction de ce paramètre d'interaction croisé. On peut estimer que cette tendance provient du fait qu'à forte dilution le nombre de chocs entre molécules d'espèces différentes décroît et par la même la forme du potentiel d'interaction croisée devient moins importante. Cependant cette explication peut prêter à caution car dans les sections précédentes nous avons vu que les valeurs à dilution infinie n'étaient pas des données intrinsèques aux composés mais dépendaient des espèces en jeu.

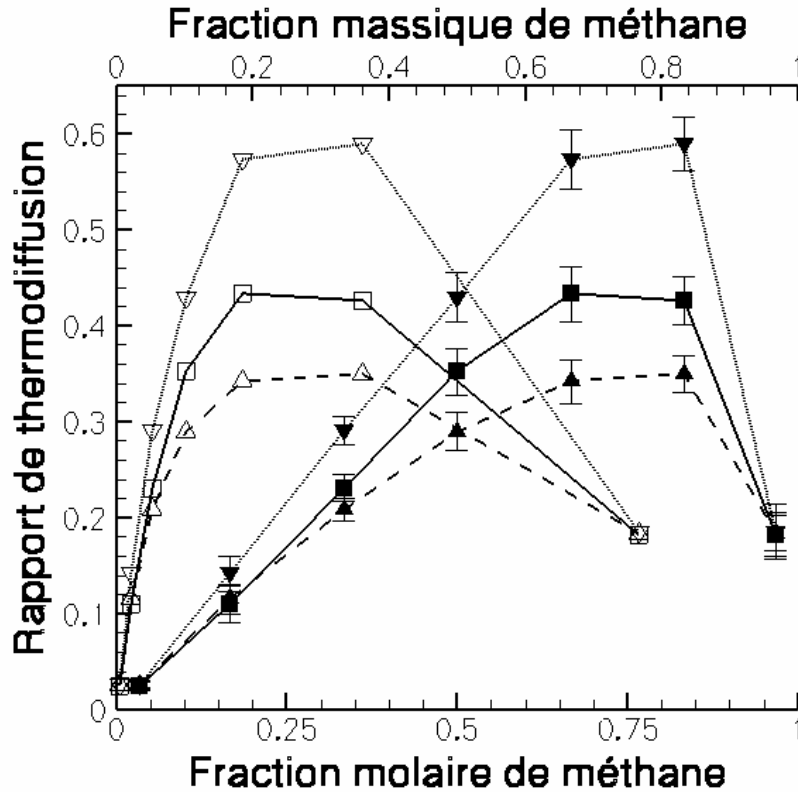


Figure (V.63) : Rapports de thermodiffusion dans différents mélanges méthane/*n*-décane pour $k_{ij}=0$ (■), $k_{ij}=-0,2$ (▲) et $k_{ij}=0,2$ (▼). Les symboles pleins correspondent aux valeurs exprimées en fonction de la fraction molaire du méthane et les symboles vides en fonction de la fraction massique.

Nous avons essayé d'utiliser une corrélation du type (II.18) pour estimer les résultats, mais celle-ci ne fonctionne pas bien pour les k_{ij} différents de 0. De même une corrélation un peu plus complexe du type de celle exposée dans (Galliéro et al., 2003a) n'améliore pas sensiblement la prédiction des résultats. Il semble qu'il faille trouver une autre forme de corrélation pour prendre en compte les effets de couplages de ce paramètre d'interaction croisée avec les autres paramètres moléculaires.

La figure (V.63) nous donne quelques informations supplémentaires, à savoir que l'amplitude de la séparation, relativement au mélange pour lequel $k_{ij}=0$, est fonction de la fraction molaire pour les deux k_{ij} testés. Ainsi d'une manière générale la différence croît avec le rapport de thermodiffusion, ce qui explique l'inadéquation d'une relation du type (II.18). Par ailleurs la figure (V.63) indique également que le rapport de thermodiffusion équimolaire est à peu près égal à celui pour le mélange équimassique dans les trois cas, ce qui confirme la relation (V.31). Il semble donc que cette relation soit plus générale que la corrélation (II.18) dont la validité reste limitée aux cas où k_{ij} est nul.

4) Mélanges ternaires

La dynamique moléculaire est un outil adapté à l'étude des fluides dont le nombre de composants ne se limitent pas à deux. Or, la thermodiffusion des mélanges autres que binaires est assez mal connue et pose encore des problèmes de formalisme. Notre but ici est d'utiliser l'approximation à un fluide de van der Waals pour vérifier la possibilité d'estimer la thermodiffusion dans un mélange ternaire à partir d'un mélange binaire dont un des composés

représente une approximation de deux des espèces du mélange ternaire. Ainsi, dans le cadre de la loi des états correspondants, en gardant à l'esprit ses limites, il sera envisageable de « réduire » les mélanges multiconstituants à un ensemble limité de pseudo composés représentatifs pour l'étude de la thermodiffusion. Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations sur des mélanges ternaires pour évaluer la thermodiffusion dans de telles configurations. A notre connaissance ces simulations sur des mélanges ternaires pour l'étude de la thermodiffusion sont les premières jamais réalisées.

Ainsi après avoir réalisé une simulation sur un mélange ternaire et obtenu les rapports de thermodiffusion associés à chacun des composés, nous allons vérifier qu'il est possible de retrouver la valeur obtenue pour le premier composé à partir d'une simulation en mélange binaire dont le premier composé reste le même, mais dont le second est un pseudo composé construit à partir des deux autres en utilisant l'approximation de van der Waals.

Pour tous les résultats présentés dans cette section nous avons réalisé les simulations à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$ en utilisant un adimensionnement de type vdW1. Par ailleurs, pour toutes ces simulations, le composé de référence, le méthane, est le composé n°1. Cela signifie que si le facteur ou le rapport de thermodiffusion associé est négatif, cette espèce a tendance, relativement aux deux autres, à migrer vers les zones chaudes. Cette convention, induite par le fait que les mélanges étudiés ne sont plus binaires, découle de la relation (II.12) qui implique que lorsque le gradient de fraction molaire du composé est du même signe que le gradient de température, le coefficient caractérisant la thermodiffusion associée à ce composé est négatif.

Les règles de mélanges de Lorentz-Berthelot ont été utilisées, et tous les paramètres numériques appliqués sont les mêmes que ceux utilisés pour les simulations sur des mélanges binaires. Cela signifie, entre autre, que nous avons gardé constant le nombre total de particules simulées, que ce soit pour les mélanges ternaires ou les binaires équivalents.

a) Paramètres moléculaires séparés

En supposant qu'il soit possible d'approximer la thermodiffusion d'un mélange ternaire par un mélange binaire de pseudo composé, nous avons d'abord voulu vérifier qu'une telle chose était possible dans des mélanges simples où seul un paramètre moléculaire était changé à la fois.

Dans les mélanges ternaires, le composé n°1, le méthane, est à une fraction molaire de $\frac{1}{2}$ et les deux autres espèces sont en quantité égale soit $x_2=1/4$ et $x_3=1/4$. En ce qui concerne les mélanges binaires « équivalents » aux ternaires, le composé n°1 est toujours du méthane en quantité équimolaire et la seconde espèce est un pseudo composé dont les paramètres moléculaires sont déduits à partir des composés numéro 2 et 3 du mélange ternaire correspondant en utilisant les relations (III.28), (II.30) et (III.31).

Le tableau (V.3) récapitule les différents mélanges étudiés en donnant les paramètres moléculaires utilisés pour chacun des composés, sachant que le composé n°1 est du méthane pour lequel nous avons pris $m_1=16$ g/mol, $\varepsilon_1=1,2097$ kJ/mol et $\sigma_1=3,723 \cdot 10^{-10}$ m. Les paramètres moléculaires du pseudo composé déduit des corps n°2 et 3 ont été également indiqués, nous avons choisi de les noter 2-3 en indice.

Le tableau (V.3) montre que nous avons choisi six mélanges dont les paramètres moléculaires sont différents afin de tester différentes configuration et vérifier la validité de la loi des états correspondants sur des mélanges ternaires du point de vue de la thermodiffusion.

Pour l'ensemble de ces mélanges nous avons obtenu une pression réduite qui présente une différence avec celle obtenue en corps pur, à savoir 1,018, inférieure à 2%.

Numéro du mélange	$\frac{m_2}{m_1}$	$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$	$\frac{m_3}{m_1}$	$\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}$	$\frac{\sigma_3}{\sigma_1}$	$\frac{m_{2-3}}{m_1}$	$\frac{\varepsilon_{2-3}}{\varepsilon_1}$	$\frac{\sigma_{2-3}}{\sigma_1}$
	I	5	1	1	15	1	1	10	1
II	10	1	1	20	1	1	15	1	1
III	1	1,5	1	1	2,572	1	1	2	1
IV	1	2	1	1		1	1	2,475	1
V	1	1	1,5	1	1	2,399	1	2	1
VI	1	1	2	1	1	3	1	1	2,549

Tableau (V.3) : Paramètres moléculaires des composés des six mélanges ternaires et des six binaires « équivalents »

Le tableau (V.4) confirme que la loi des états correspondants est relativement bien respectée, puisque les conductivités thermiques des mélanges binaires sont proches de celles de leurs mélanges ternaires associés. Néanmoins, pour l'ensemble des mélanges la conductivité thermique des mélanges binaires est légèrement inférieure à celle des mélanges ternaires qu'ils sont censés représenter. Concernant la diffusion de masse, les résultats ne sont pas présentés ici, nous avons obtenu un bon accord entre le mélange ternaire et le mélange binaire associé, l'autodiffusion du méthane étant très proche dans les deux mélanges, mais souvent légèrement supérieure, de l'ordre de 2 à 3 %, dans le mélange binaire équivalent. De plus nous avons remarqué que le coefficient d'autodiffusion du pseudo composé 2-3 d'un mélange binaire est égal, aux erreurs statistiques près, à la moyenne de l'autodiffusion des composés 2 et 3 du mélange ternaire associé.

Mélange étudié	$k_{T_1} (\pm 7\%)$	$k_{T_2} (\pm 7\%)$	$k_{T_3} (\pm 7\%)$	$k_{T_{2-3}} (\pm 5\%)$	λ (W/m.K)
Ternaire I	-0,279	0,065	0,214		0,0251
Binaire I	-0,309			0,309	0,0243
Ternaire II	-0,315	0,114	0,201		0,0219
Binaire II	-0,325			0,325	0,0215
Ternaire III	-0,154	0	0,154		0,0713
Binaire III	-0,135			0,135	0,0702
Ternaire IV	-0,21	0,055	0,176		0,0763
Binaire IV	-0,199			0,199	0,0755
Ternaire V	0,065	0,004	-0,069		0,0254
Binaire V	0,071			-0,071	0,0250
Ternaire VI	0,094	-0,007	-0,087		0,0175
Binaire VI	0,104			-0,104	0,0172

Tableau (V.4) : Rapports de thermodiffusion et conductivités thermique pour les six différents mélanges ternaires et leurs binaires « équivalents » décrits dans le tableau (V.3).

En ce qui concerne la thermodiffusion, d'une manière globale les résultats du rapport de thermodiffusion du méthane, composé n°1, sont similaires dans le mélange ternaire et dans le binaire « équivalent ». Ces résultats, que nous confirmerons par la suite, montre que, en utilisant l'approximation de vdW1, **la loi des états correspondants s'applique aux mélanges ternaires au niveau de la thermodiffusion et qu'il est possible d'estimer la thermodiffusion d'un composé en mélange ternaire à partir d'un mélange binaire « équivalent » correctement défini.**

Cependant ce tableau montre qu'il existe des différences, de l'ordre de 10% au maximum, entre les résultats fournis par les mélanges ternaires et leurs binaires associés. Pour les mélanges dont le paramètre moléculaire modifié est soit la masse, soit le diamètre atomique, l'amplitude de la séparation relative du méthane est accrue dans le mélange binaire par rapport à celle dans le mélange ternaire simulé. A l'inverse, cette séparation est plus faible dans les deux mélanges pour lesquels c'est la profondeur de potentiel qui a été modifiée. Ces différences peuvent provenir d'aspects numériques, taille du système ou encore faiblesse statistique dans les mélanges ternaires, mais il est probable qu'elles proviennent également de l'approximation à un fluide de van der Waals qui peut induire, comme nous l'avons vu auparavant, des écarts par rapport à la loi des états correspondants.

Ces résultats sont néanmoins très encourageants dans l'optique de la prédiction de la thermodiffusion dans les mélanges multiconstituants de sphères de Lennard-Jones à partir des seuls paramètres moléculaires et de l'état thermodynamique réduit.

Par ailleurs comme l'indique le tableau (V.4), le rapport de thermodiffusion du composé n°3 est égal, au signe près, à la somme des deux autres. Ceci découle de la définition même du rapport de thermodiffusion dans les mélanges à n constituants, qui induit que seul $n-1$ valeurs sont indépendantes. Par la suite nous n'indiquerons donc que les rapports de thermodiffusion des deux premiers composés, le troisième se déduisant aisément.

b) Mélanges réalistes

1) Influence de la fraction molaire.

Afin de confirmer les premiers résultats obtenus sur des mélanges synthétiques, nous avons voulu évaluer la validité de nos remarques pour des mélanges réalistes pour différentes fractions molaires. Les quatre mélanges étudiés dans cette section sont composés de méthane, espèce n°1, de n -pentane, composé n°2, et de n -décane dans des proportions diverses.

Mélange	x_1	x_2	x_3	x_{2-3}
A	1/3	1/3	1/3	2/3
B	1/2	1/3	1/6	1/2
C	1/2	1/4	1/4	1/2
D	2/3	1/6	1/6	1/3

Tableau (V.5) : Proportion du méthane, du n -pentane et du n -décane et du pseudo alcane dans les quatre mélanges ternaires et binaires équivalents étudiés.

Mélange	k_{T_1}	k_{T_2}	λ (W/m.K)	D_{11} (m ² /s)	D_{22} (m ² /s)	D_{33} (m ² /s)	D_{2-3} (m ² /s)
Ternaire A	-0,252	-0,005	0,0190	139.10 ⁻⁹	63.10 ⁻⁹	43.10 ⁻⁹	
Binaire A	-0,263		0,0179	140.10 ⁻⁹			53.10 ⁻⁹
Ternaire B	-0,355	0,112	0,0237	114.10 ⁻⁹	55.10 ⁻⁹	40.10 ⁻⁹	
Binaire B	-0,357		0,0233	112.10 ⁻⁹			49.10 ⁻⁹
Ternaire C	-0,339	0,037	0,0215	122.10 ⁻⁹	60.10 ⁻⁹	42.10 ⁻⁹	
Binaire C	-0,353		0,0211	124.10 ⁻⁹			49.10 ⁻⁹
Ternaire D	-0,395	0,097	0,0275	102.10 ⁻⁹	49.10 ⁻⁹	34.10 ⁻⁹	
Binaire D	-0,415		0,0264	102.10 ⁻⁹		.	41.10 ⁻⁹

Tableau (V.6) : Thermodiffusion, conductivité thermique et diffusion de masse pour quatre mélanges méthane/ n -pentane/ n -décane et leurs mélanges binaires associés. Les erreurs statistiques ne sont pas indiquées, mais elles sont d'environ 5 à 10 % sur le rapport de thermodiffusion et de 2 à 3 % sur la conductivité thermique et les coefficients d'autodiffusion.

Nous avons utilisé la même démarche que lors de la section précédente, à savoir qu'après avoir réalisé une simulation sur le mélange ternaire, nous avons mené une simulation sur un mélange binaire équivalent dont le second composé est un pseudo-alcane dont les paramètres ont été déduits à partir des fractions molaires et des paramètres moléculaires du n -pentane et du n -décane grâce aux relations (III.28), (III.30) et (III.31).

Les compositions des différents mélanges ternaires et binaires associés sont données dans le tableau (V.5).

Les résultats du tableau (V.6) montrent qu'au niveau de la conductivité thermique et de la diffusion de masse la loi des états correspondants est bien respectée. Il est néanmoins intéressant de noter que, comme précédemment, la conductivité thermique du mélange binaire est toujours inférieure à celle du mélange ternaire associé.

Les données du tableau (V.6) montrent également que pour ces mélanges réalistes, les rapports de thermodiffusion du méthane en mélange binaire sont proches, bien que toujours plus importants en valeur absolue, de ceux des mélanges ternaires qu'ils sont censés représenter. Cette remarque confirme le fait qu'il semble qu'il soit possible d'estimer la thermodiffusion d'un mélange ternaire à partir de celle d'un mélange binaire équivalent en utilisant une approximation à un fluide adaptée.

Par ailleurs, dans tous les cas c'est le méthane qui migre, par rapport aux autres espèces, vers les zones chaudes. Le n -pentane migre, quant à lui, vers les zones froides, en compagnie du n -décane, sauf dans le mélange A où il migre très légèrement vers les zones chaudes. Ceci peut s'expliquer qualitativement en définissant un pseudo composé à partir du méthane et du n -décane. En effet, excepté dans le mélange A, ce pseudo composé, du fait des fractions molaires respectives, correspond à un pseudo alcane plus petit que le n -pentane. Dès lors relativement à ce composé le n -pentane aura tendance à migrer vers les zones froides. **On peut ainsi, à partir de la définition de pseudo composés, estimer le signe de la thermodiffusion associé à un composé dans un mélange de sphères de Lennard-Jones.**

2) Mélange méthane/éthane/ n -décane

D'après les résultats précédents, il semble qu'il soit possible d'estimer la thermodiffusion d'un mélange ternaire de sphères de Lennard-Jones par le biais d'un mélange binaire dont un des composés est un pseudo corps « équivalent » à deux du mélange ternaire. Dans le chapitre (V.2.c.1), nous avons montré qu'il était possible de déterminer le facteur de thermodiffusion d'un mélange binaire pour l'ensemble des fractions molaires à partir des corrélations obtenues et des seuls paramètres moléculaires. Aussi avons nous essayé de savoir s'il était dès lors possible d'estimer le facteur de thermodiffusion d'un composé dans un mélange ternaire à partir des paramètres moléculaires pour différentes fractions molaires.

Pour ce faire nous avons simulé un mélange ternaire méthane/éthane/ n -décane à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$ en utilisant un adimensionnement de type vdW1. Les mélanges étudiés ont été choisis tels que dans tous les cas la fraction molaire de l'éthane est égale à celle du n -décane. Ainsi le pseudo composé défini à partir de l'éthane et du n -décane ne dépend pas de la fraction molaire du méthane. Dans ces conditions nous avons $x_{met.}=(1-2x_{eth.})=(1-2x_{n-dec.})$.

Nous avons réalisé des simulations pour différentes fractions molaires de méthane dans ce mélange ternaire. Parallèlement nous avons mené une étude, pour les mêmes conditions sur un mélange binaire « équivalent » au ternaire simulé. Pour ce faire, il a fallu définir un pseudo composé à partir de l'éthane et du décane. Ce nouveau corps possède les caractéristiques suivantes $m_{2-3}=86$ g/mol, $\varepsilon_{2-3}=3,1873$ kJ/mol et $\sigma_{2-3}=5,6443.10^{-10}$ m. Les résultats sur la pression, la conductivité thermique et l'autodiffusion ont montré que la loi des états correspondants est bien respectée pour ces grandeurs.

La figure (V.64) montre, conformément aux précédents résultats, qu'il y a un bon accord entre les résultats obtenus sur le rapport de thermodiffusion du méthane en mélange ternaire et en binaire « équivalent ». Le signe étant en accord avec nos constatations précédentes, puisque le méthane migre, relativement aux autres corps, vers les zones chaudes dans tous les cas. Par ailleurs la séparation est toujours accrue dans le mélange binaire de quelque pourcents, ce qui confirme les résultats du tableau (V.6).

Sur cette figure nous avons également tracé le rapport de thermodiffusion de l'éthane, qui change de signe suivant la fraction molaire. Lorsqu'il est peu présent il a tendance à migrer, relativement aux autres, vers les zones froides, puis à partir d'une fraction molaire de l'ordre de 0,2 il tend à se déplacer vers les zones chaudes. Ceci peut être expliqué en terme de composé équivalent. En effet, lorsque le méthane est en faible proportion, le *n*-décane est également peu présent, puisque leurs fractions molaires sont égales. Ainsi le pseudo composé défini à partir du méthane et du *n*-décane est un tout « petit » alcane, d'où le signe de la migration. Puis, lorsque la fraction molaire de l'éthane augmente, le pseudo composé devient un « alcane » plus gros que l'éthane ce qui provoque le changement de sens de migration relative.

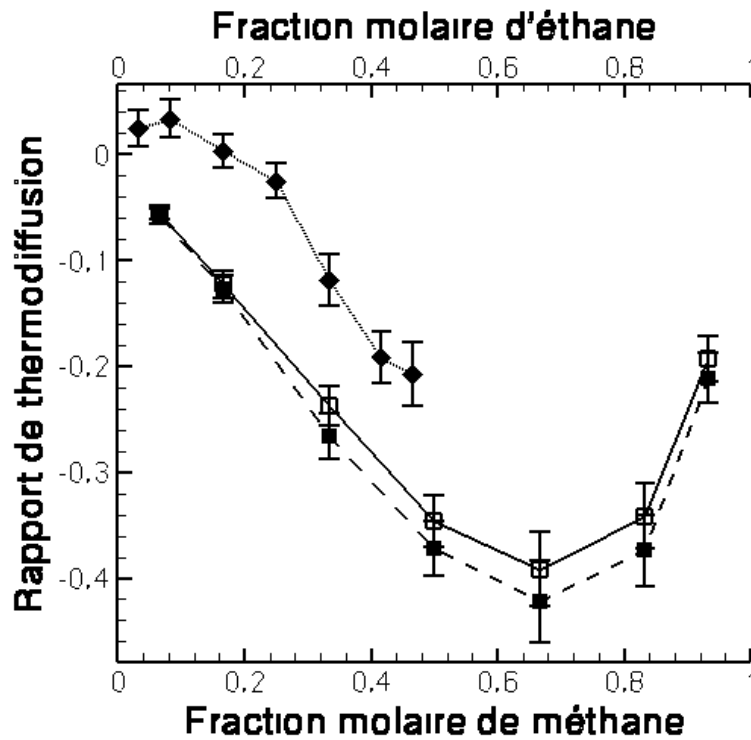


Figure (V.64) : k_T du méthane (\square) et de l'éthane (\blacklozenge) en fonction de la fraction molaire dans un mélange ternaire supercritique méthane/éthane/*n*-décane. Les symboles (\blacksquare) représentent les résultats obtenus sur le k_T du méthane dans le mélange binaire équivalent.

Par ailleurs, si on utilise la corrélation (V.19), en prenant les paramètres du pseudo composé défini à partir de l'éthane et du *n*-décane comme composé $n^{\circ}2$, pour évaluer le facteur de thermodiffusion du méthane lorsque sa fraction molaire est égale à $\frac{1}{2}$, nous obtenons 1,385. Le signe de cette valeur doit être inversé, car le composé de référence est dans cas le pseudo composé et donc la valeur du facteur de thermodiffusion quand le méthane est à $x_{\text{met}}=1/2$ est de -1,385.

De cette valeur nous déduisons les coefficients à dilution infinie pour lesquels nous obtenons, en appliquant les relations (V.29) et (V.30), -0,82 et -4,41.

La figure (V.65) montre que ce schéma appliqué à ce mélange ternaire fonctionne bien et que la prédiction utilisant les corrélations et les paramètres moléculaires donne des résultats en très bon accord avec les simulations. Ce résultat est très encourageant et indique qu'il est envisageable de prédire, pour un état thermodynamique donné, la thermodiffusion de sphères de Lennard-Jones sur des mélanges autres que binaires à partir de corrélations déduites sur un mélange binaire et des seuls paramètres moléculaires des composés en jeu.

Il faut cependant rester prudent, car il est possible que ce très bon accord soit partiellement dû à des erreurs qui se compensent. Néanmoins il est probable que ce schéma appliqué à d'autres mélanges d'alcane puisse donner des résultats satisfaisants.

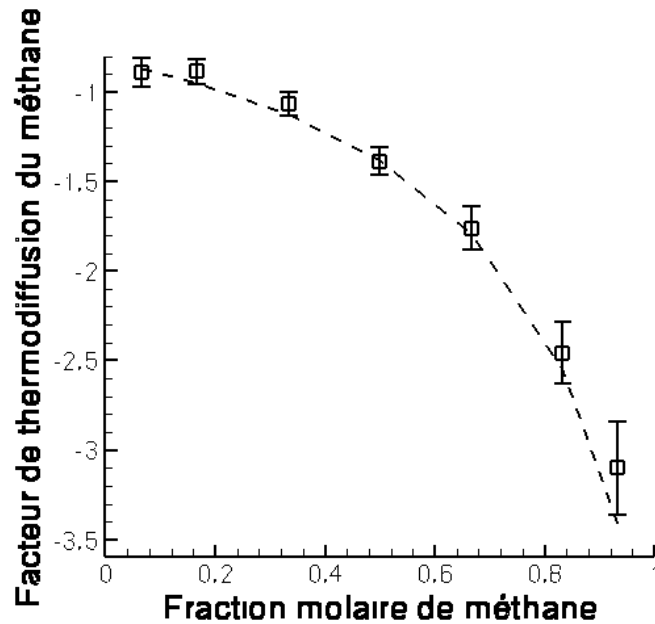


Figure (V.65) : Facteur de thermodiffusion du méthane dans un mélange ternaire méthane/éthane/*n*-décane pour différentes fractions molaires. Les symboles (□) représentent les valeurs calculées et la courbe en trait discontinu les valeurs prédites à partir du schéma décrit dans le texte.

3) Mélange méthane/*n*-pentane/*n*-décane.

Afin de confirmer les résultats de la précédente section, nous avons mené la même étude sur un autre mélange dans lequel l'éthane a été remplacé par du *n*-pentane. Le pseudo composé défini à partir du *n*-pentane et du *n*-décane possède les caractéristiques suivantes, $m_{2-3}=107$ g/mol, $\epsilon_{2-3}=3,4646$ kJ/mol et $\sigma_{2-3}=6,1641 \cdot 10^{-10}$ m.

Comme pour le mélange précédent, la figure (V.66) indique clairement que le mélange binaire équivalent est à même d'estimer correctement le rapport de thermodiffusion du méthane et que l'amplitude est légèrement supérieure à celle obtenue sur le mélange ternaire. La différence étant moins prononcée que dans le premier mélange ternaire. Le méthane, conformément aux attentes, migrant préférentiellement vers les zones chaudes, relativement aux deux autres espèces.

Par ailleurs, le rapport de thermodiffusion associé au *n*-pentane change de signe suivant la valeur de sa fraction molaire. Ce changement de sens de migration apparaît pour $x_{n\text{-pent.}} \approx 0,3$, soit une valeur plus élevée que dans le cas du mélange ternaire précédent faisant intervenir de l'éthane. L'explication qualitative donnée dans la section précédente reste valide et permet de comprendre également cette différence.

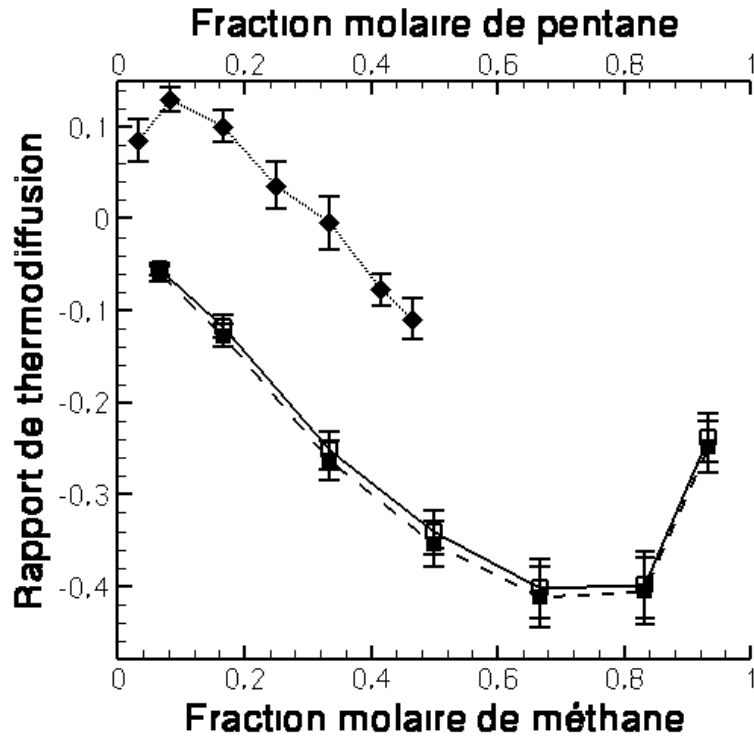


Figure (V.66) : k_T du méthane (\square) et du n-pentane (\blacklozenge) en fonction de la fraction molaire dans un mélange ternaire supercritique méthane/éthane/n-décane. Les symboles (\blacksquare) représentent les résultats obtenus sur le k_T du méthane dans le mélange binaire équivalent.

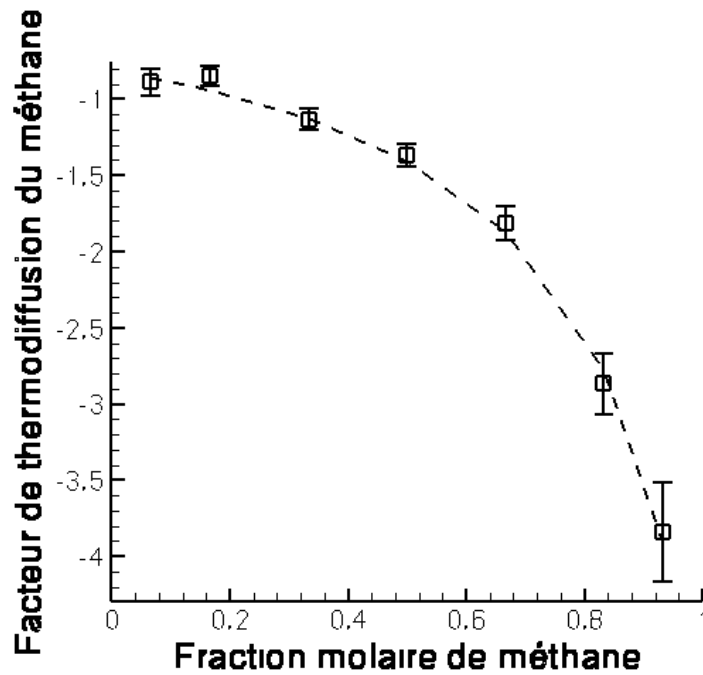


Figure (V.67) : Facteur de thermodiffusion du méthane dans un mélange ternaire méthane/n-pentane/n-décane pour différentes fractions molaires. Les symboles (\square) représentent les valeurs calculées et la courbe en trait discontinu les valeurs prédites à partir du schéma décrit dans le texte.

En utilisant la relation (V.19) nous avons évalué le facteur de thermodiffusion associé au méthane lorsque celui est à une fraction molaire égale à 1/2 et nous avons obtenu une valeur, au signe près, de -1,4. Puis en appliquant les relations (V.29) et (V.30), nous avons calculé les valeurs à dilution infinie qui sont égales à -0,81 et -5,39.

La courbe en trait discontinu sur la figure (V.67), qui représente les valeurs obtenues à partir de ces différentes corrélations, montre un excellent accord avec les données calculées. Ce résultat sur un second mélange montre qu'**il est possible, à partir des corrélations obtenues sur des mélanges binaires, et de la définition d'un pseudo composé, d'estimer la thermodiffusion dans les mélanges ternaires pour différentes fractions molaires à partir des paramètres moléculaires**. Il est probable que la généralisation de nos résultats à des mélanges ternaires puisse s'étendre aux mélanges multiconstituants, la difficulté provenant de l'utilisation d'une approximation à un fluide suffisamment robuste pour que la loi des états correspondants reste valide.

D'une manière générale, pour l'état thermodynamique étudié, on peut donc schématiser notre démarche par la figure (V.68).

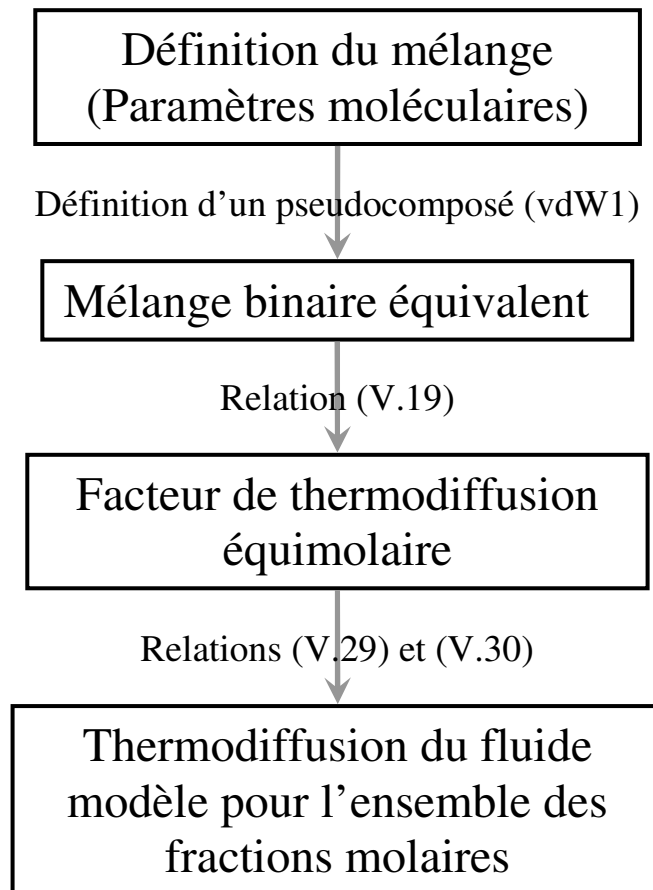


Figure (V.68) : Schéma de prédiction du facteur de thermodiffusion d'un composé précis dans un mélange binaire ou ternaire de sphères de Lennard-Jones.

5) Influence des conditions thermodynamiques

Une suite à ces travaux pourrait être d'essayer d'estimer la validité des corrélations obtenues dans différents états thermodynamiques et ainsi pouvoir généraliser celles ci en obtenant la forme de la dépendance du facteur de thermodiffusion en T^* et ρ^* . D'après certains

résultats décrits précédemment, il semble que ceci soit envisageable, mais probablement avec des nuances suivant l'état thermodynamique.

Afin d'initier une telle démarche nous avons mené des simulations sur un mélange méthane/*n*-décane pour différentes valeurs de température et de masse volumique. La gamme étudiée, bien qu'assez large, reste limitée au domaine supercritique, voire à ses frontières. Les simulations ont été réalisées pour des températures réduites allant de 2,273 à 1,3 et des masses volumiques réduites de 0,5 à 0,325. Les valeurs minimales de ces deux grandeurs ont été choisies de telle manière à se trouver proche du point critique, voir annexe E, afin d'étudier son influence, bien que d'autres difficultés apparaissent, nous y reviendrons par la suite.

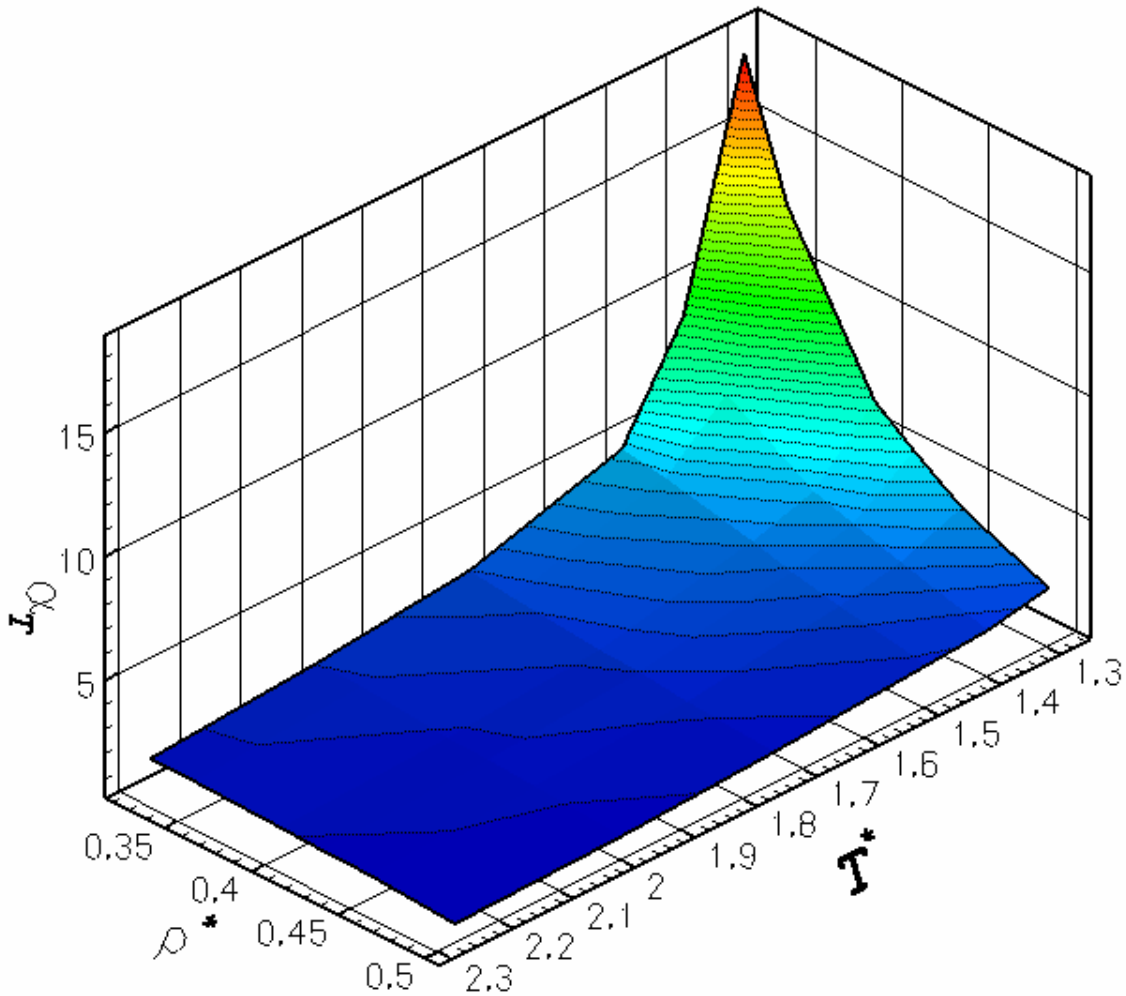


Figure (V.69) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/*n*-décane pour différentes conditions thermodynamiques réduites. Les lignes correspondent aux isovaleurs de α_T .

La première remarque qui peut être déduite de la figure (V.69), est que pour des valeurs de la température et de la masse volumique supérieures aux valeurs critiques, l'amplitude de la thermodiffusion croît lorsque ces deux grandeurs décroissent. Ainsi, plus l'on s'éloigne du point critique et plus le facteur de thermodiffusion décroît et ceci de manière monotone sur toute la gamme de conditions thermodynamiques simulées comme le montre les isovaleurs de la figure (V.69). La forme générale assez simple et régulière de cette figure incite à penser qu'il est probable que l'on puisse obtenir une corrélation exploitable reliant le facteur de thermodiffusion et les conditions réduites. Nous avons essayé différentes relations mais nous ne sommes pas parvenu à une formulation alliant cohérence physique et résultats de qualité.

Par ailleurs, il est intéressant de noter également que lorsque l'on se rapproche du point critique l'augmentation s'accroît et la valeur du facteur de thermodiffusion semble diverger. En effet le facteur de thermodiffusion est augmenté de plus d'un ordre de grandeur par rapport à une valeur loin du point critique. Ce résultat est en accord avec la littérature, qu'elle soit théorique ou expérimentale, bien que quelques divergences existent encore, voir chapitre II.2.b.

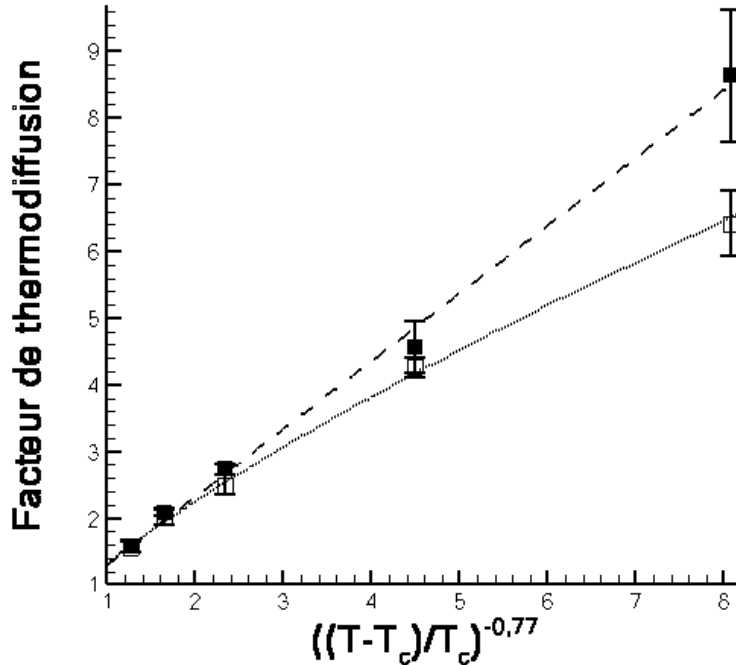


Figure (V.70) : Facteur de thermodiffusion en fonction de la distance en température au point critique pour deux isochores, $\rho^* = 0,325$ (■) et $\rho^* = 0,35$ (□). Les courbes correspondent à des régressions des valeurs sous forme de lois puissances.

Afin d'analyser la forme de la divergence, nous avons tracé la forme de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la distance au point critique pour deux isochores, dont l'une est proche de la valeur critique, voir figure (V.70). Pour cette dernière nous avons obtenu un exposant critique de -0.77. Cette valeur est en accord avec la littérature même si elle a été obtenue sur des données qui ne sont pas dans l'environnement immédiat du point critique. On peut voir également sur la figure (V.70) que l'exposant de la loi puissance associé à la seconde isochore, plus éloignée de la valeur critique, est plus faible ce qui est cohérent. Pour les autres isochores, une formulation sous forme de loi puissance ne donne pas de très bons résultats.

Néanmoins ces tendances obtenues peuvent prêter à discussion car il existe de nombreux problèmes numériques et physiques :

- La loi d'échelle a été construite sur des valeurs assez loin du point critique et ne peut donc être comparée proprement avec une loi d'échelle ne s'appliquant, par définition, que dans l'environnement proche du point critique. Néanmoins ces résultats sont peut être à rapprocher de ceux associés à la zone de *crossover*.
- On peut se questionner sur la validité de résultats par simulation moléculaire en général lorsque l'on se rapproche du point critique. En effet, par essence, lorsque l'on se trouve au voisinage de ce dernier, les fluctuations et les corrélations s'étendent sur des distances bien supérieures à la taille des boîtes de simulations. Dès lors ce fenêtrage géométrique lié à la limite en taille du système simulé, qui n'est autre qu'un filtrage numérique, implique forcément des limitations et l'ensemble des processus ne

peut être pris en compte. Des travaux sont en cours pour essayer de délimiter un domaine de validité de ce type de simulations près du point critique et ainsi évaluer l'influence ces effets de taille finie (Kataoka, 1998, 2000), (Litniewski, 2001)

- Enfin la méthodologie même de l'algorithme de dynamique moléculaire hors équilibre directe pose des problèmes dans cette zone. En effet, cette approche nécessite l'application d'un gradient de température effectif qui peut induire qu'au sein de la boîte de simulation la température se trouve être de par et d'autre de sa valeur critique, le système n'étant dès lors plus monophasique, d'où l'impossibilité d'interpréter correctement les résultats. La figure (V.71) montre explicitement que nous nous sommes trouvé confronté à ce problème. En effet le facteur de thermodiffusion n'est plus indépendant du flux de chaleur imposé, cet effet étant accru lorsque l'on se rapproche du point critique. Le problème est donc d'imposer un gradient de température qui n'implique pas de changement de phase tout en ayant une statistique suffisante. Les résultats fournis dans les figures (V.69) et (V.70) correspondent aux valeurs obtenues pour les plus petits flux de chaleur appliqués. Mais la figure (V.71) montre que notre gradient de température est encore trop important pour le cas où $T^*=1,3$ et $\rho^*=0,325$. La valeur fournie sous-estime donc certainement la thermodiffusion en ce point. Cette difficulté pourrait être en partie contournée par l'utilisation de méthode à l'équilibre de type Green-Kubo, ou par les méthodes hors équilibre dites synthétiques (Perronace, 2001).

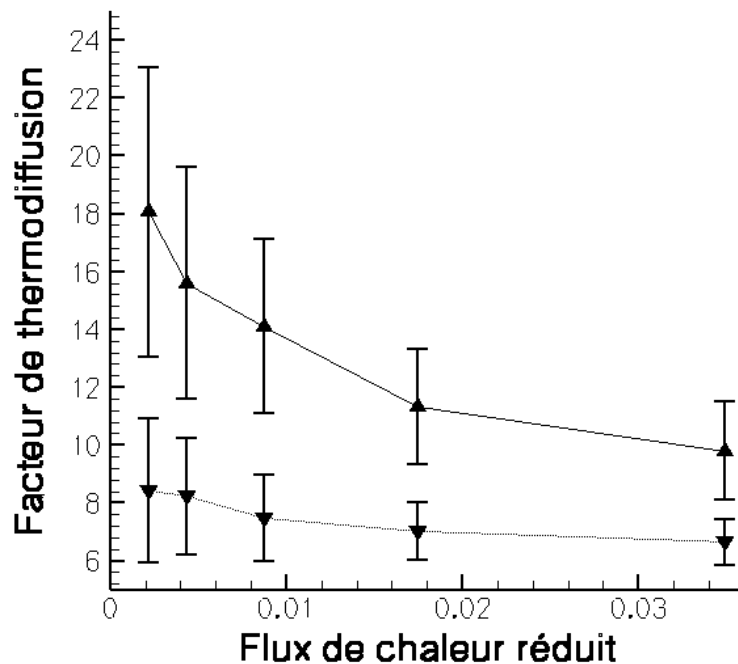


Figure (V.71) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire de méthane/n-décane en fonction du flux de chaleur imposé à $\rho^*=0,325$ pour deux conditions de températures différentes, $T^*=1,3$ (▲) et $T^*=1,4$ (▼).

VI) Résultats en milieu poreux

Une composante importante de toute étude visant à améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les puits pétrole est la notion de milieu poreux. L'introduction de ce milieu extérieur modifie fortement le comportement dynamique des fluides considérés et d'une manière qu'il n'est pas toujours aisée à appréhender. Nous avons voulu essayer de voir dans quelle mesure ce milieu poreux pouvait modifier la thermodiffusion par rapport au cas en fluide libre.

L'utilisation de la dynamique moléculaire pour étudier la thermodiffusion en milieu poreux est d'ailleurs très récente et encore peu exploitée. En effet après les travaux précurseurs de (Wold, 1997) et (Wold et Hafskjold, 1999), il n'y a, à notre connaissance que notre équipe qui se soit penché sur ce problème complexe mais néanmoins intéressant (Colombani et al., 2002, 2003), (Galliéro et al., 2002b, 2002c, 2002d).

La dynamique moléculaire ne traitant pour l'instant que les échelles nanométriques, l'étude s'est portée uniquement sur l'influence des micropores. Dès lors certains effets macroscopiques propres aux milieux poreux ne peuvent être pris en compte par ces simulations à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, de par notre choix d'utiliser un potentiel intégré pour la phase solide, les effets thermiques propres à la matrice poreuse ne sont pas pris en compte. En conclusion ce sont essentiellement les effets d'adsorptions, voire de confinement géométrique, que nous avons appréhendés au travers de nos simulations moléculaires de la thermodiffusion en milieu poreux.

Par ailleurs, afin de simplifier l'étude, qui reste néanmoins très complexe quant à son interprétation, nous nous sommes limités à deux géométries de milieu poreux simples, les sphères composites et le pore lamellaire, voir chapitre (III.6.b). Plus précisément cette étude porte essentiellement sur l'influence dans un pore lamellaire, plus facile à analyser, de la largeur de ce dernier ainsi que de l'intensité des interactions fluide-solide.

1) Dynamique moléculaire et milieu poreux

a) Modus operandi

Tous les résultats que nous allons présenter dans ce chapitre dédiés aux milieux poreux sont basés sur un mélange méthane/*n*-décane dont les paramètres moléculaires ont été tirés de (Simon et al., 1999). Les potentiels d'interactions associés aux interactions fluide-solide sont décrits dans le chapitre (III.6.d). Ils sont dits intégrés, c'est à dire que la matrice solide est considérée comme étant un milieu continu sans aucun degré de liberté interne. Ce faisant les aspects thermiques et les déformations possible de la structure solide sont occultées. Par ailleurs, dans tous les cas, le flux de chaleur est imposé suivant la direction *x* et les pores lamellaires sont orientés comme décrit par la figure (VI.1)

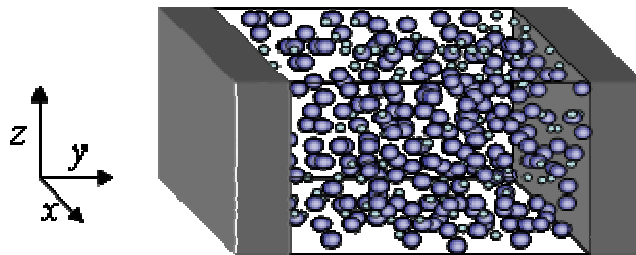


Figure (VI.1) : Schématisation et orientation d'un pore lamellaire

Parallèlement à ce travail, Jean Colombani et al. mènent des travaux dans des conditions similaires mais pour des structures solides dont les atomes sont explicitement modélisés. Ceci dans l'optique de montrer les différences induites par une telle approche par rapport à celle que nous avons utilisée (Colombani et al., 2002, 2003).

Afin de pouvoir effectuer des comparaisons avec les résultats en fluide libre, une difficulté s'est posée : comment définir correctement à l'échelle microscopique la masse volumique du fluide confiné dans le milieu poreux. En effet, la figure (VI.2) montre manifestement que dans le cas d'un pore lamellaire près des parois solides il n'y a pas de fluide. Cela est induit par la partie répulsive du potentiel fluide-solide qui repousse le fluide vers le centre du pore. Ainsi le volume effectivement occupé par le fluide n'est pas égal au volume libre du milieu poreux. Cette différence devenant bien sur négligeable dans le cas de macropores.

Pour pouvoir comparer de manière efficace les résultats en fluide libre et ceux en milieu poreux nous avons utilisé, pour définir la masse volumique, le volume effectif du fluide compris dans le pore. Ce volume effectif dans un pore lamellaire est défini de la manière suivante :

$$V_{eff.} = (H - 2 \times \min(\sigma_{s1}, \sigma_{s2})) \times S \quad (VI.1)$$

où H est la largeur du pore, S la surface d'une section du pore et σ_{s1} , σ_{s2} sont les paramètres d'interactions fluide-solide de la relation (III.41) respectivement associés au composé 1 et 2.

Par ailleurs, pour comparer les résultats pour différentes largeurs de pores, nous avons conservé le nombre de particules constant, égal à 1500. Dès lors dans la plupart des cas la boîte de simulation n'est plus cubique ce qui nous a obligé à désactiver la méthode de cellules, chapitre (III.10.b), ce qui a entraîné une légère augmentation des temps de calculs.

En ce qui concerne les pas de temps, le rayon de coupure des interactions et le flux de chaleur imposé, nous sommes restés dans les conditions décrites dans le chapitre (IV.2).

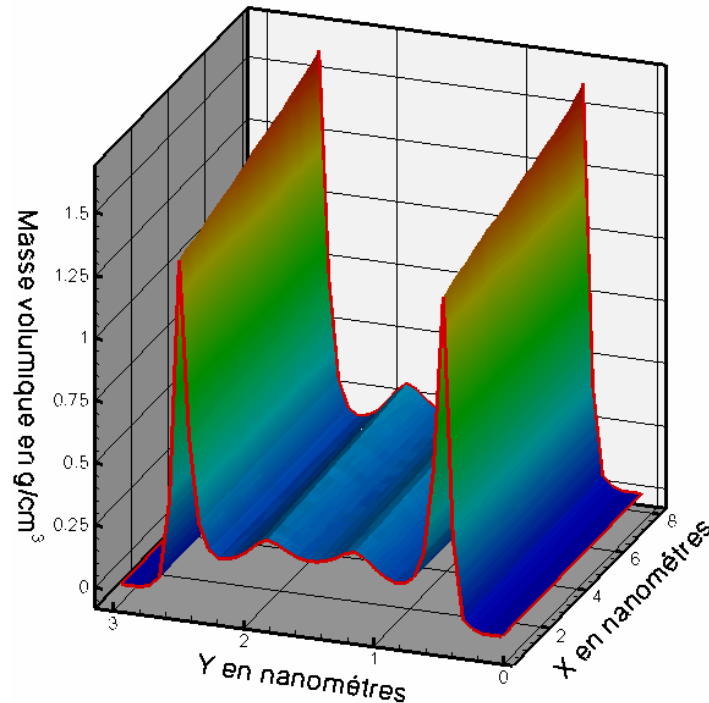


Figure (VI.2) : Répartition de la masse volumique d'un mélange équimolaire hors équilibre de méthane et de n-décane au sein d'un slit pore de 3nm de large. Pour ce système $T^* = 2,273$ et $\rho^* = 0,4227$.

Par ailleurs les paramètres moléculaires correspondant à la phase solide ont toujours été choisis de manière à ce que le fluide soit mouillant pour cette dernière. Enfin dans les pores lamellaires le gradient de température a été imposé suivant l'axe x soit parallèlement aux deux murs solides.

b) Différences avec les fluides libres.

L'introduction d'un milieu poreux à l'échelle microscopique induit de nombreux changements par rapport à un fluide libre. Ces différences tant d'un point de vue dynamique que statique modifient les propriétés du fluide considéré. Une liste des effets possibles, à l'échelle microscopique, peut être trouvée dans (Colombani et al., 2002).

Comme le montre les figures (VI.2) et (VI.3), une forte adsorption près des parois solides implique une très forte inhomogénéité du fluide et une structuration de ce dernier, celle-ci étant d'autant plus prononcée que le pore est fin, les effets de surfaces étant dès lors prépondérants. Cet agencement provoqué par l'adsorption et par le *molecular packing* est classique dans les fluides confinés (Wold, 1997). On peut même imaginer que dans certains cas une condensation capillaire puisse apparaître ce qui rendrait d'autant plus difficile une interprétation des résultats.

Par ailleurs certains mélanges, l'adsorption des composés mis en jeu peut être plus ou moins importante suivant la nature des interactions entre espèces fluides et milieu poreux. Il apparaît dès lors une adsorption différentielle si les isothermes d'adsorption des composés impliqués sont différentes. Cette adsorption différentielle modifie donc la répartition des espèces et par là même les mesures de gradient de fraction molaire.

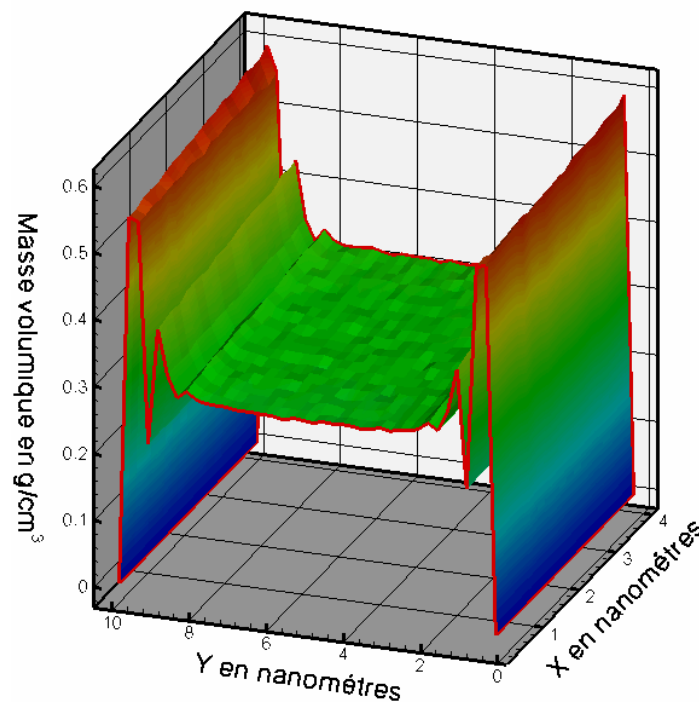


Figure (VI.3) : Répartition de la masse volumique d'un mélange équimolaire hors équilibre de méthane et de n-décane au sein d'un slit pore de 10 nm de large. Pour ce système $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$.

Le confinement géométrique peut également modifier le comportement du fluide. Ainsi la diffusion de masse se fait de manière préférentielle parallèlement aux murs d'un pore

lamellaire, la composante perpendiculaire étant très faible (Galliéro et al., 2002b, 2002d), (Schoen, 1993). Cet effet pourrait être encore plus complexe si l'on étudiait des particules non sphériques qui s'agenceraient différemment et se structureraient probablement par rapport aux parois poreuses, l'espace limité ne leur octroyant pas la possibilité de toutes les configurations (Zhang, 1999). Par ailleurs, le confinement même implique que certains modes ne peuvent pas se propager du fait des limites physiques (Bocquet et Barrat, 1994, 1996) et donc influence directement l'amplitude de la diffusion de masse.

Il y a également l'influence de la surface solide elle-même. Elle introduit une condition aux limites, fonction de la rugosité de cette surface, de type Navier à laquelle on peut associer une longueur de glissement. L'influence de cette « rugosité atomique » ne semble pas négligeable sur la diffusion de masse (Colombani et al., 2002), (Schoen, 1993). Notre approche intégrée ne permet pas de prendre explicitement en compte cet effet, mais l'introduction d'une condition de rebond de type diffusive permet cependant d'en représenter une partie des effets, chapitre (II.6.c), la trajectoire du rebond n'étant pas parfaitement symétrique par rapport à celle incidente.

L'introduction d'un milieu poreux et par la même d'une interface peut donner naissance à d'autres processus de transport de masse que la diffusion Fickienne seule, ils sont décrits dans le chapitre (II.5). Pour ce qui nous concerne, de par l'interface et le gradient de température colinéaire à celle-ci, des effets de flux de surface de type *thermal creep* peuvent apparaître. Ce transport de masse induit par un gradient de tension interfaciale peut donner naissance à une convection thermocapillaire comme nous le verrons par la suite.

Enfin, l'introduction d'une structure solide va également fortement modifier les aspects liés aux transferts thermiques en créant des courts circuits thermiques. En effet la plupart du temps la diffusivité thermique de la phase solide étant plus grande que celle du fluide, il y aura une modification du champ de température au sein du fluide. Les échanges thermiques s'effectuent dès lors avec un troisième corps dont les caractéristiques thermiques diffèrent fortement de celles des composés fluides. Il semble néanmoins que la différence de temps caractéristiques associée à la diffusion de la chaleur entre les phases fluides et solides est telle qu'en appliquant l'algorithme HEX dans un pore lamellaire la température du solide tend vers une valeur quasi homogène le long du gradient de température dans le fluide (Colombani et al., 2002). Pour ce qui nous concerne, ces effets, qui ne semblent pas trop importants, ne sont pas pris en compte de par l'aspect inerte, thermiquement parlant, d'une phase solide traitée par un potentiel intégré. Cependant, en utilisant une condition de rebond dite diffusive, nous prenons en compte partiellement les aspects thermiques de la phase solide.

c) Qualités et limitations du modèle intégré

Comme nous l'avons vu précédemment, le modèle de potentiel intégré que nous avons choisi ne permet pas d'appréhender tous les processus physiques qui peuvent apparaître à l'échelle de la simulation. Néanmoins, il n'introduit qu'une très faible augmentation des temps de calculs par rapport à un fluide libre et permet une interprétation plus aisée des résultats car simplifiée. En effet l'introduction d'un milieu poreux atomistique implique une augmentation non négligeable des temps de calcul qui sont déjà relativement long pour l'étude de la thermodiffusion. De plus, pour certaines géométries, les conditions de périodicité sont parfois difficiles à réaliser (Colombani et al., 2003). Enfin l'ajout des aspects thermiques et de rugosité de surface accroît la difficulté d'interprétation des résultats.

Dès lors on peut voir notre étude comme une étape préliminaire où sont étudiés les effets géométriques et d'adsorption sur la thermodiffusion, ceci en gardant en mémoire que dans un cas réel d'autres phénomènes peuvent intervenir.

Pour étudier les différences pouvant émerger entre description atomique du milieu poreux et utilisation d'un potentiel intégré, nous avons mené des simulations dans des conditions similaires à celles données dans (Colombani et al., 2003) qui correspondent à un cas de pore lamellaire dont les atomes sont décrites explicitement.

Le mélange fluide est composé équimolairement de méthane et de *n*-décane à $T=350$ K et $\rho=0,6$ g/cm³. Par ailleurs afin de suivre le plus fidèlement possible les conditions décrites dans (Colombani et al., 2003), nous avons utilisé un k_{ij} égal à 0,3. Les paramètres moléculaires du milieu poreux de cette publication représentent ceux d'un aluminosilicate interagissant de la manière décrite dans le chapitre (III.6.e). Nous avons évalué, pour un arrangement cubique face centrée, les paramètres moléculaires équivalent à ceux de cette publication pour notre potentiel intégré, équation (III.41). Nous avons obtenu pour le silicate $\sigma_{sili.}=3$ Å, $\epsilon_{sili.}=1,91$ kJ/mol, $\Delta=2,245$ Å et $\rho_{sili.}=0,028$ Å⁻³. Pour obtenir les paramètres solide-fluide de l'équation (III.41) nous avons utilisé les règles de mélange de Lorentz-Berthelot. Les résultats présentés correspondent à des simulations utilisant un rebond spéculaire.

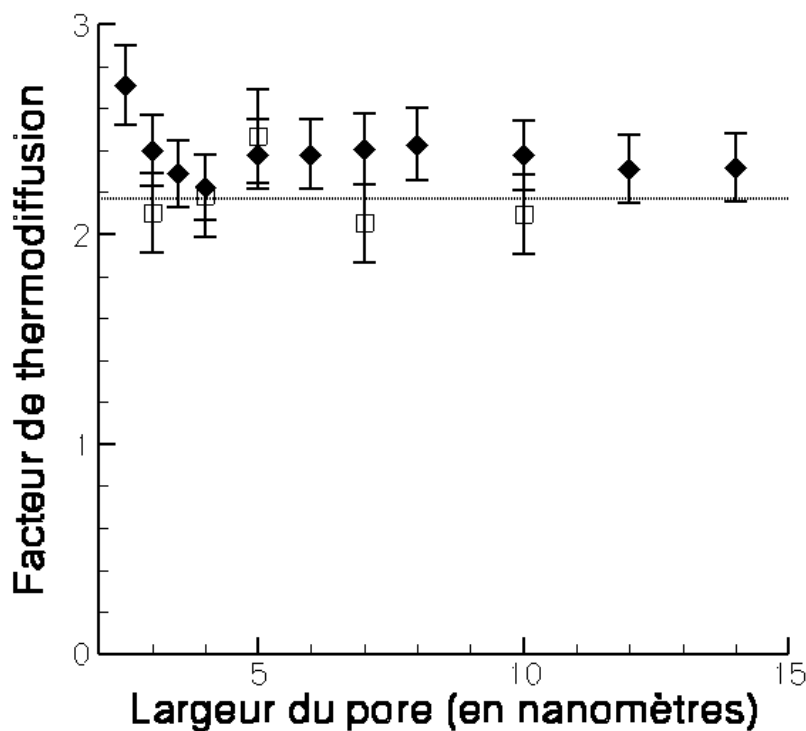


Figure (VI.4) : Facteur de thermodiffusion d'un mélange équimolaire de méthane/*n*-décane en fonction de la largeur d'un slit pore en silicate. La ligne discontinue représente la valeur fluide libre, les symboles (◆) les valeurs de (Colombani et al., 2003) et les symboles (□) nos valeurs avec un potentiel intégré.

Les résultats donnés sur la figure (VI.4) montre une faible dépendance du facteur de thermodiffusion avec la largeur du pore et ceci quelle que soit l'approche choisie. Dans ces conditions thermodynamiques pour cette géométrie et ce mélange il semble donc que le milieu poreux n'ait pas, ou très peu, d'incidence sur l'amplitude de la thermodiffusion. Il apparaît néanmoins des petites variations qui peuvent être imputées à une structuration, nous y reviendrons par la suite.

Par ailleurs, cette faible sensibilité au milieu poreux est mise en évidence par l'approche potentiel intégré qui semble à même, dans ce cas particulier, d'appréhender correctement la thermodiffusion par rapport à une approche atomique. En ce qui concerne la sous-estimation du facteur de thermodiffusion par l'approche intégrée pour les pores les plus larges, nous

pensons que cela provient essentiellement d'effets de taille finie. En effet en conservant le nombre de particules constant, la longueur de la boîte de simulation décroît avec la largeur du pore et donc induit une réduction de l'amplitude de la thermodiffusion, voir chapitre IV.2.

La similitude des résultats entre les deux approches peut probablement s'expliquer par le fait que la géométrie est extrêmement simple, la rugosité peu présente et le potentiel d'interaction fluide-solide n'est pas très fort. Par ailleurs la température de la phase solide est quasiment homogène le long du gradient de température comme l'a montré (Colombani et al., 2003). Ainsi les effets thermiques induits par la matrice solide ne doivent pas trop influencer sur la thermodiffusion dans ce cas précis.

Notre modèle semble donc à même, dans ces conditions relativement simples, de pouvoir appréhender correctement la thermodiffusion par rapport à un modèle plus complexe mais plus coûteux, ce qui n'est pas le cas au niveau de la conductivité thermique et de l'autodiffusion de masse (Galliéro et al., 2002b, 2002d). Il est néanmoins important de continuer à mener des comparaisons entre ces deux approches afin d'estimer les différences et les processus physiques omis.

2) Convection thermocapillaire

En amont d'un travail d'étude systématique de l'influence des paramètres d'un milieu poreux intégré, nous avons essayé de voir dans quelles mesures certains effets de type diffusion de surface pouvait influencer les mesures. En effet (Wold, 1997), (Wold et Hafskjold, 1999) ont montré par dynamique moléculaire hors équilibre que lorsque l'on applique un gradient de température le long d'une paroi solide, un flux de masse parallèlement à cette surface s'établit. Ce glissement thermique, ou *thermal Creep*, est un phénomène bien connu en physique statistique (Mason et Malinauskas, 1983), (Rao et al., 1997). Cet effet qui n'est normalement pas négligeable que dans les gaz peu denses, peut apparaître lors des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre directe dans des fluides plus denses car le gradient de température appliqué est extrême.

Wold et al. ont noté que dans un pore lamellaire intégré deux cellules de convection pouvaient apparaissent du fait de la conservation de la quantité de mouvement globale du système. Ils ont par ailleurs montré que ces recirculations, qui dépendent de la nature et de la force des interactions fluide-solide, peuvent être également assimilée à un effet Marangoni microscopique, car le fluide le long de l'interface se déplace des zones de faible tension interfaciale vers les zones aux fortes valeurs. Ainsi, dans le cas d'un fluide mouillant, le fluide va des zones froides vers les zones chaudes près des parois solides et à l'inverse dans le cas d'un fluide non mouillant pour la paroi.

Cependant, lors de leur simulations, ils ont utilisé un algorithme de mise hors équilibre de type *Fuzzy wall* qui implique que la boîte de simulation est close et qu'aucune condition périodique n'est appliquée suivant le gradient de température. Dès lors le fluide est confiné dans une autre direction de l'espace et ces recirculations peuvent être des artefacts de leur algorithme de mise hors équilibre.

Par ailleurs (Colombani et al., 2003) indique que dans le cas d'un mur structuré un tel effet ne semble pas être présent. On peut imputer cette différence à deux choses, l'utilisation d'un potentiel d'interaction fluide-solide peu fort et la rugosité de surface induite par la description atomique des murs poreux. Il serait possible d'ailleurs d'évaluer la différence de longueur de glissement pour les deux descriptions de la phase solide pour analyser les différences induites en termes de conditions aux limites de type Navier (Barrat et Bocquet, 1999).

Nous nous sommes donc placé dans des conditions telles que l'apparition de ce glissement thermique soit plausible, afin d'étudier son influence sur les mesures de thermodiffusion. Notre algorithme de mise hors équilibre n'impliquant pas de contrainte géométrique sur le fluide, nous serons à même de vérifier que cet effet n'est pas juste un artefact de simulation.

Pour ce faire nous avons choisi de simuler un mélange liquide équimolaire méthane/*n*-décane à $T=311$ K et $\rho=0,6567$ g/cm³. Pour ces conditions thermodynamiques nous avons obtenu en fluide libre, chapitre (IV.3.c), $\alpha_T=2,05\pm 0,05$.

Concernant les murs solides nous avons pris les paramètres moléculaires correspondant à du graphite qui sont $\sigma_c=3,4$ Å, $\epsilon_c=0,233$ kJ/mol, $\Delta=3,35$ Å et $\rho_c=0,114$ Å⁻³ (Wold, 1997). Ces valeurs induisent un potentiel liquide-solide assez fort qui génère une adsorption importante. La figure (VI.5) montre la forme de ce potentiel par rapport à celle déduite pour les paramètres moléculaires correspondant à un silicate. Il apparaît nettement que le puit de potentiel qui lui est associé est relativement fort. Par ailleurs, cette figure montre également que les interactions entre les particules de méthane sont bien moins fortes qu'entre le fluide et la partie solide ce qui explique la forte structuration du fluide, figures (VI.2) et (VI.3).

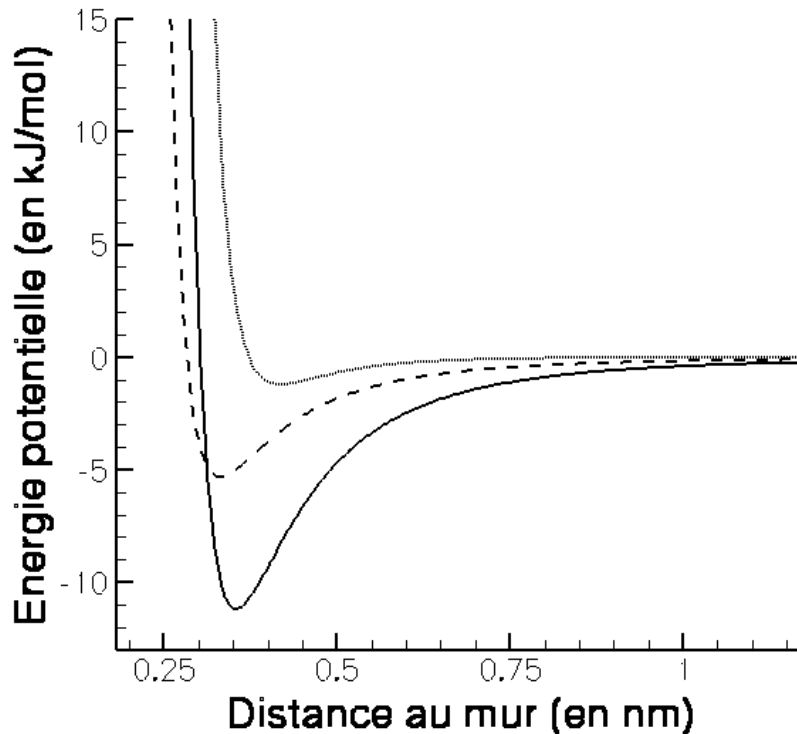


Figure (VI.5) : Potentiel d'interaction entre deux particules de méthane, ligne en pointillés, entre une particule de méthane et un mur en graphite, ligne continue, et entre une particule de méthane et un mur en silicate, ligne discontinue.

Nous avons simulé plusieurs largeurs de pore, de 2 nm à 10 nm, afin d'estimer comment cette largeur peut influencer sur les processus physiques lors de la phase hors équilibre. Sur ce premier jeu de simulations les rebonds sont spéculaires.

a) Glissement thermique ou thermal creep

En analysant attentivement le flux de masse localement au sein de la boîte de simulation pendant la phase stationnaire hors équilibre, nous nous sommes aperçu que pour les pores les plus fins des cellules de convection apparaissait. Pour les pores les plus larges cet effet est très vite noyé dans le bruit dû à l'agitation thermique, car les effets de surfaces deviennent moins

prépondérants, la zone de fluide « libre » étant plus importante. La figure (VI.6) donne un exemple pour deux tailles de pores différents de ces cellules de convections. Par ailleurs la quantité de mouvement globale du fluide reste nulle.

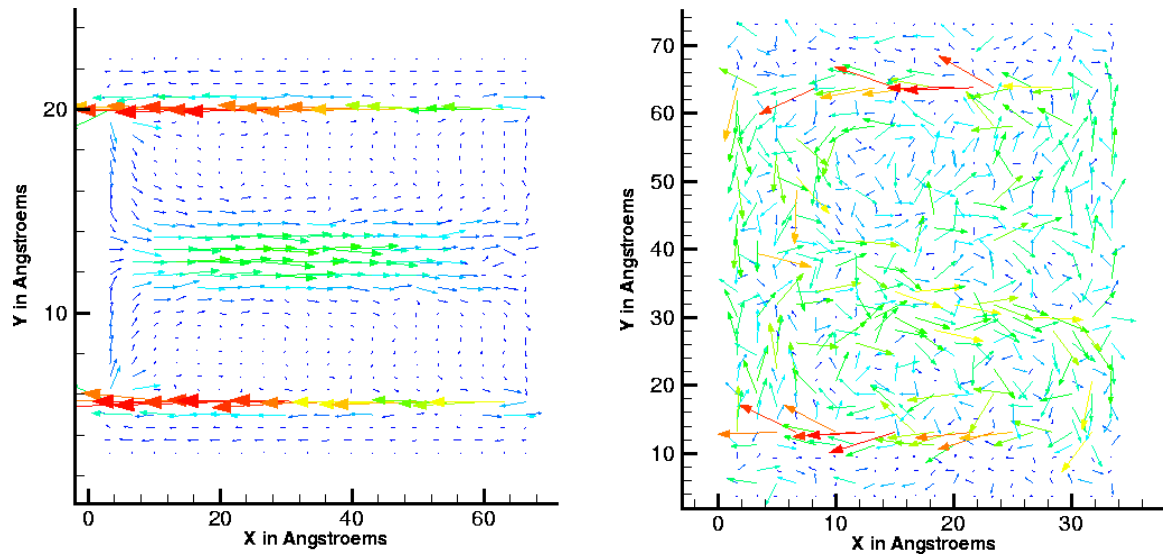


Figure (VI.6) : Cellule de convection thermocapillaire dans deux mélanges équimolaires méthane/*n*-décane soumis à un gradient de température et confinés dans un pore lamellaire en graphite. Sur la figure de gauche le pore fait 2,5 nm de large et 7,5 nm sur la figure de droite. La zone représentée correspond à une demi boîte de simulation.

Les résultats présentés par la figure (VI.6) sont en accords avec ceux de (Wold, 1997), et ceci même si nos conditions de simulations ne confinent pas le fluide suivant la direction x comme c'était le cas dans leurs simulations. Ainsi les résultats que ces auteurs ont obtenu ne sont pas des artefacts de leur algorithme de mise hors équilibre thermique.

Il apparaît clairement que quatre cellules de convection contrarotatives s'établissent au sein de la boîte de simulation dans le cas d'un pore suffisamment fin. Ce transport de masse s'effectue des zones froides vers les zones chaudes près des parois solides et en direction opposé au centre de la boîte de simulation. Le fait qu'il y ait quatre cellules et non une seule est induit par les symétries liées à la forme du pore lamellaire et à l'algorithme HEX. Le sens de migration du fluide près des parois est en accord avec la théorie associée au glissement thermique.

Il est également intéressant de noter que l'amplitude maximale du flux de masse près des parois solides est localisée dans une zone où le puit de potentiel associé aux interactions solide/particules de *n*-décane, les plus massiques, est minimal. Le flux à la paroi est lui quasiment nul.

Il semble donc que cet effet soit celui théoriquement prédit par la mécanique statistique dans le cadre d'un gaz de Knudsen en contact avec une paroi diffusive. Ce *thermal slip* (Ibsen et al., 1995) ou *thermal creep* (Aoki et al., 1998) dont le moteur est la variation de quantité de mouvement après le choc d'une particule avec une paroi semble être de la même nature que celui que nous voyons dans nos simulations.

Mais il existe une différence majeure, en effet **nous avons obtenu ces recirculations et ceci avec des réflexions spéculaires, or la théorie ne prédit cet effet que dans le cas d'un rebond diffusif**. En effet dans le cas d'un rebond spéculaire, le solide n'ayant pas de température propre, la trajectoire d'une particule seule est parfaitement symétrique par rapport au plan normal à la paroi et donc il n'y a pas d'échange effectif de quantité de mouvement.

Nous verrons que cet effet peut être expliqué par une autre approche qui n'est pas en contradiction avec nos résultats.

Par ailleurs nous avons mené des simulations dans les mêmes conditions mais avec un rebond cette fois ci diffusif. Les résultats montrent l'apparition de cellules de convection similaires à celles obtenues avec un rebond spéculaire, mais dont l'amplitude est amoindrie. Ce résultat est en accord avec ceux de (Wold et al., 1999).

Afin de vérifier que l'effet que nous obtenions pouvait être assimilé à un glissement thermique, nous nous sommes basé sur le fait qu'il existe une relation linéaire qui relie la vitesse caractéristique du *thermal creep* avec le gradient de température (Rao et al., 1997).

Cette relation peut s'écrire :

$$U_c = \frac{C_s \nu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{VI.2})$$

où C_s est un coefficient sans dimension de l'ordre de 1 caractéristique de l'interaction entre les particules et le mur et ν est la viscosité cinématique.

Pour le pore de 2,9 nm de large, pour notre mélange, la relation (VI.2) nous donne $U_c \approx 10 \text{ m.s}^{-1}$. A titre indicatif si l'on calcule la vitesse moyenne d'une particule caractéristique de notre mélange à la température considérée en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie nous obtenons $v_{\text{moy.}} \approx 300 \text{ m.s}^{-1}$. On comprend ainsi pourquoi l'agitation thermique domine le glissement thermique dans les pores relativement larges.

Si pour ce même pore, on évalue l'amplitude de la vitesse tangentielle maximale près d'une paroi nous obtenons $U_c \approx 8 \text{ m.s}^{-1}$. L'ordre de grandeur de la vitesse est donc bien en accord avec la théorie. Ce qui tend à montrer que l'effet observé est bien un glissement thermique en phase dense.

Par ailleurs, nous avons voulu vérifier également qu'il existait bien un lien linéaire entre cette vitesse caractéristique, U_c , et le gradient de température. Pour ce faire nous avons mesuré la valeur maximale du flux de masse près des parois en utilisant la relation, (III.57), en prenant une vitesse barycentrique nulle, pour différents flux de chaleur imposé.

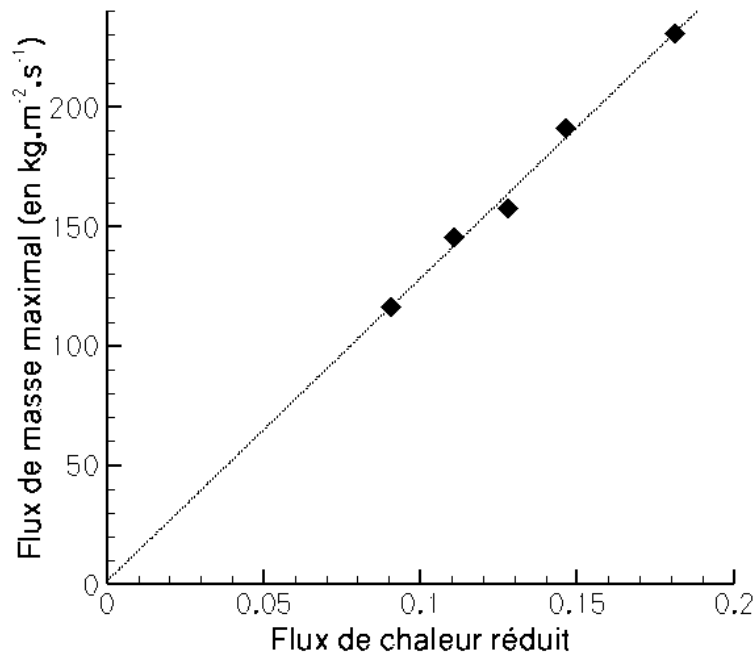


Figure (VI.7) : Valeur maximale du flux de masse d'un mélange équimolaire méthane/n-décane près des parois d'un pore en graphite de 2,9nm de large sur lequel est appliqué différents flux de chaleur.

Comme le montre la figure (VI.7), la relation (VI.2) de linéarité entre gradient de température, et par extension flux de chaleur, et flux de masse est respectée pour les valeurs testées. Par ailleurs, lorsque l'on effectue une régression linéaire sur les valeurs calculées on s'aperçoit que la valeur à l'origine est proche de zéro, ce qui confirme bien le lien linéaire de la relation (VI.2).

Ce résultat confirme donc que le phénomène de convection thermocapillaire auquel nous sommes confronté est bien du type glissement thermique.

b) Effet Marangoni microscopique

Il est possible d'interpréter les recirculations de la figure (VI.6) par un concept macroscopique, l'effet Marangoni (Guyon et al., 2001). Cet effet caractérise un mouvement de convection induit au niveau d'une interface par un gradient de tension interfaciale. Ce gradient peut être soit d'origine solutale, soit thermique, soit encore d'origine magnétique. Or dans nos simulations hors équilibre confinée, il y a bien un gradient de température, une interface liquide-solide, pas de gravité, donc possibilité de convection de type Marangoni-Benard.

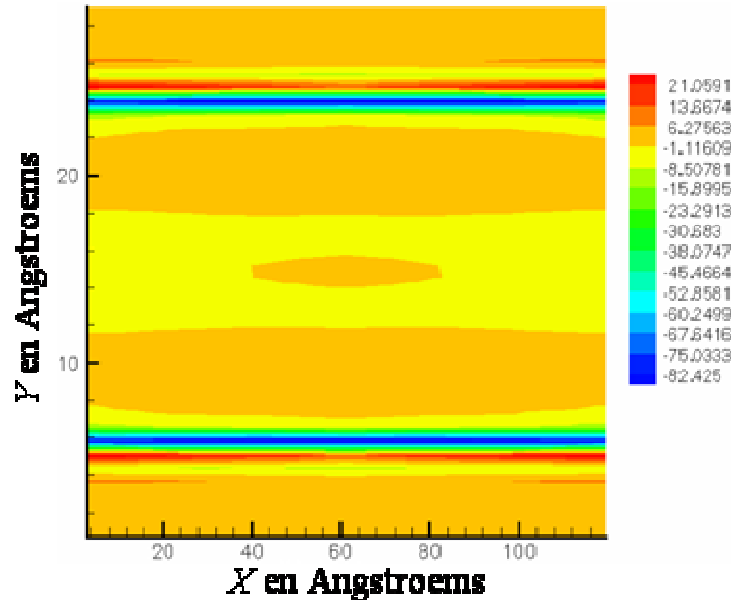


Figure (VI.8) : Répartition de la tension interfaciale, en 10^{-3} N.m^{-1} , dans un mélange méthane/n-décane confiné dans un slit pore en graphite de 2,9 nm de large soumis à un gradient de température.

Afin d'essayer de faire le lien entre ce glissement thermique et un effet macroscopique, nous avons calculé la tension interfaciale existant entre le fluide et la paroi. Nous avons effectué ce calcul sur toute la boîte de simulation mais a priori seules les couches fluides les plus proches des murs sont impliquées dans le calcul de la tension interfaciale puisque la différence entre les composantes de pression est maximale là où une anisotropie est présente. Les mesures ont été menées sur le mélange méthane/n-décane précédent confiné dans des murs de graphite espacés de 2,9 nm, pendant la phase hors équilibre stationnaire.

La figure (IV.78) montre clairement qu'effectivement le fluide localisé près des murs fournit la contribution la plus importante pour le calcul des tensions. Par ailleurs, nous ne l'avons pas présenté ici, c'est la contribution de la tension interfaciale induite par les

interactions fluide-solide, relation (III.54), qui est prépondérante sur celle provenant des interactions fluide-fluide, relation (III.53).

Par ailleurs, lors des simulations hors équilibre la tension à l'interface liquide-solide n'est plus homogène le long du gradient de température comme le montre la figure (VI.9) qui représente la tension interfaciale entre le fluide et le solide intégrée sur un quart de boîte. Ce résultat est cohérent avec les théories macroscopiques qui classiquement relient la tension de surface à la température de manière linéaire (Guyon et al., 2001). Comme nous le montre la figure (VI.9), cette relation linéaire est bien vérifiée pour nos simulations puisque le gradient de tension interfaciale ainsi que celui de température sont linéaires. Ces deux gradients sont d'ailleurs de même signe, en l'occurrence négatif dans nos simulations.

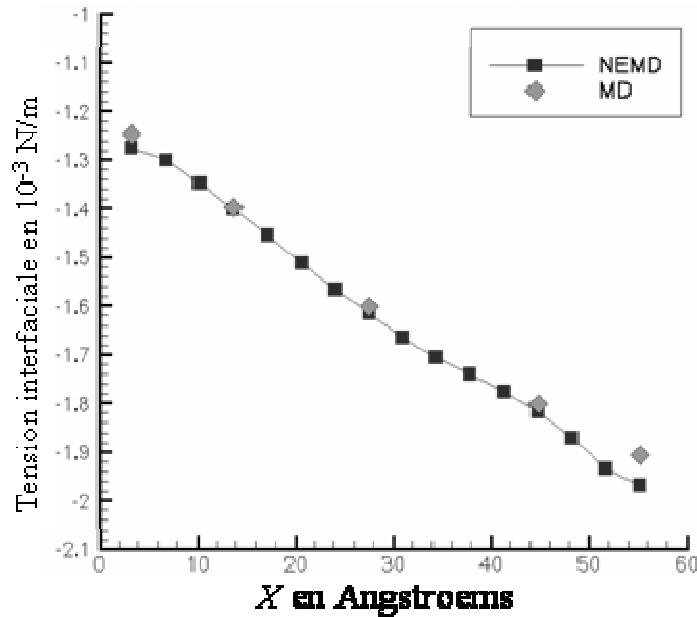


Figure (VI.9) : Gradient de tension interfaciale sur une demi boîte dans un mélange méthane/n-décane confiné dans un slit pore de 2,9 nm suivant le gradient de température. Les (◆) correspondent à des simulations à l'équilibre pour les mêmes conditions que dans différentes zones de la simulation hors équilibre (■).

Par ailleurs, afin de vérifier le postulat de l'équilibre local pour le calcul des tensions interfaciales, nous avons effectué également des simulations à l'équilibre sur des boîtes dont les conditions de densité, de température et de fraction molaire ont été choisies de manière à correspondre exactement à certaines couches de la simulation hors équilibre. Les symboles sous forme de diamants de la figure (VI.9) montrent qu'il existe un bon accord entre les simulations à l'équilibre et celle hors équilibre et permet donc de valider l'évaluation locale des tensions pendant les simulations hors équilibre. Seules les tranches extrêmes soumises aux perturbations générant le gradient de température semblent légèrement dévier du postulat de l'équilibre local, mais ceci est cohérent avec certains de nos précédents résultats.

Pour les simulations concernant d'autres largeurs de pores, la tension de surface est reliée de manière linéaire avec la température. Ceci reste vrai sauf pour les cas impliquant des recirculations très importantes, dues à des pores très fins ou des flux de chaleur très forts, pour lesquels une légère non linéarité apparaît.

Nous avons cherché à vérifier que cette linéarité était conservée lorsque l'on appliquait des flux de chaleur différents. Sur le pore de 2,9 nm de large nous avons donc utilisé divers

flux de chaleur, pour voir si gradient de température et gradient de tension interfaciale gardait un rapport constant.

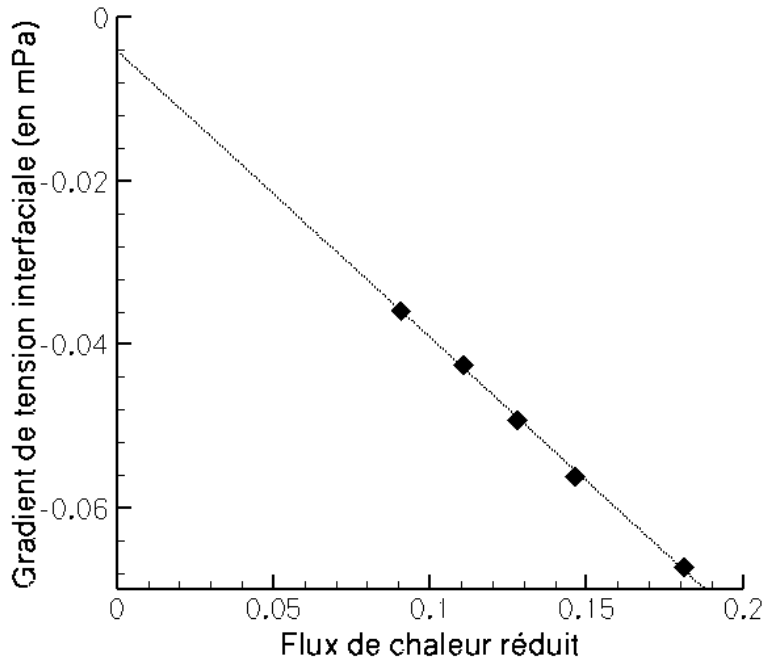


Figure (VI.10) : Gradient de tension interfaciale d'un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore en graphite de 2,9nm de large en fonction du flux de chaleur appliqué.

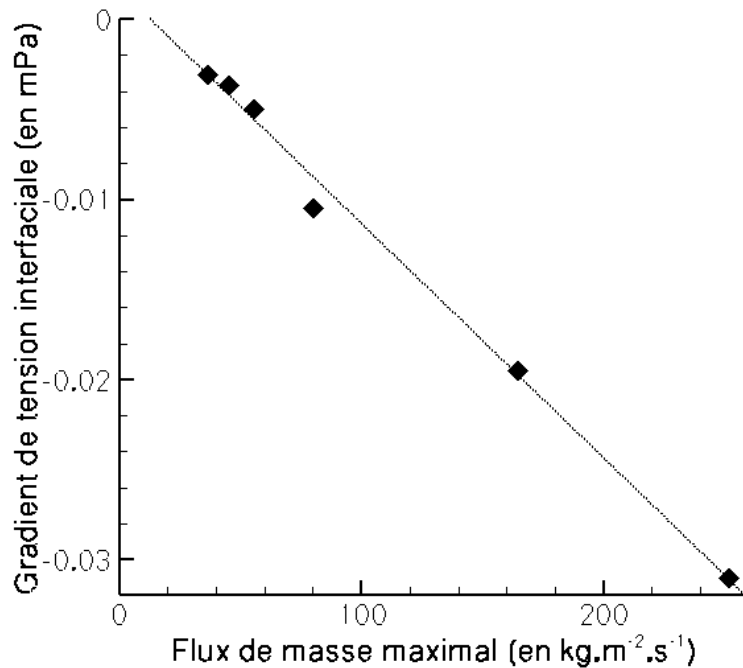


Figure (VI.11) : Gradient de tension interfaciale d'un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore en graphite de différentes largeurs en fonction du flux de masse maximal mesuré au niveau de l'interface.

La figure (VI.10) montre qu'effectivement le ratio entre gradient de fraction molaire et gradient de tension interfaciale reste relativement constant pour différents flux de chaleur.

Cela indique la faible dépendance du coefficient associé à ce ratio en fonction du gradient de température appliqué. De plus, cela nous autorise à comparer les résultats pour différentes tailles de pores sans se soucier de l'amplitude du flux de chaleur imposé.

Afin de comparer la tension de surface et la convection engendrée, nous avons analysé pour quelques largeurs différentes de pores la relation entre flux de masse maximal calculé et gradient de tension de surface pour vérifier que la linéarité ne dépendait pas de la taille du pore. Nous avons testé six largeurs de pores différentes allant de 3 nm à 10 nm.

La figure (VI.11) indique que cette linéarité se conserve avec la largeur du pore et que les trois grandeurs, flux de masse maximal, gradient de température et gradient de tension interfaciale sont liés linéairement dans les différents cas testés. Cependant, pour les pores les plus fins, < 3 nm, nous avons obtenu des résultats qui montrent que la linéarité entre flux de chaleur et gradient de tension interfaciale n'est plus respectée.

c) Couplages convection thermocapillaire/thermodiffusion

Il est possible d'imaginer qu'un couplage puisse s'établir, comme dans les cellules thermogravitationnelles, entre le mouvement de convection thermocapillaire et la migration des particules par thermodiffusion. Il est possible également, suivant l'amplitude de la convection, que ces mouvements d'ensemble brassent le mélange et ainsi réduisent fortement l'amplitude de la séparation induite par la thermodiffusion, voire l'annule.

Afin d'analyser les rapports des différents temps caractéristiques associés à la convection et à la thermodiffusion, nous les avons estimés dans le pore en graphite de 2,9 nm de large pour un système composé de 1500 particules. Le flux de chaleur réduit appliqué est d'une valeur de 0,09. Pour ce cas, le rapport de forme, demi-longueur sur largeur du pore, est environ égal à 2.

Le temps de diffusion dans notre cas avec $L \approx 6.10^{-9} \text{ m}$ et $D_{12} \approx 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est $\theta_D \approx 3,6.10^{-10} \text{ s}$.
Le temps de convection est avec $U_c \approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\theta_c \approx 6.10^{-10} \text{ s}$.

Ainsi, dans ce cas, le nombre de Peclet solutal, qui est le rapport du temps caractéristique associé à la diffusion de masse sur celui lié à convection, est de l'ordre de 0,6. Dans ces conditions la convection va légèrement modifier la séparation relative des particules mais la thermodiffusion reste prépondérante.

Par contre si l'on modifie le rapport de forme, c'est à dire que l'on augmente le nombre des particules en gardant la largeur du pore constante et le fluide dans le même état ce qui augmente la longueur du pore simulé, le nombre de Peclet croît si le flux de chaleur appliqué reste le même. Il atteint la valeur d'environ 0,86 pour un système deux fois plus gros. Dans ces conditions peut apparaître un couplage entre convection et thermodiffusion, les temps caractéristiques associés étant du même ordre.

Pour vérifier si de tels couplages pouvaient apparaître, nous avons réalisé des simulations pour des flux de chaleur différents, mais aussi pour des longueurs de pore différentes sur le mélange méthane/*n*-décane confiné dans un pore lamellaire en graphite de 2,9 nm.

Avant de commenter les résultats de la figure (VI.12), une précision s'impose quant aux valeurs les plus fortes du facteur de thermodiffusion. Pour les flux de chaleur les plus importants, le gradient de concentration n'est plus linéaire sur toute la boîte. Les mesures correspondent dès lors à une régression sur la partie linéaire du gradient qui dans le cas extrêmes se réduit à seulement à la moitié de la boîte de simulation.

En analysant la figure (VI.12), il apparaît manifestement que l'amplitude de la séparation relative mesurée dépend des conditions dans lesquelles on se place. En effet lorsque le nombre de Peclet se rapproche de l'unité, c'est à dire quand l'on accroît le flux de chaleur ou que l'on augmente le rapport de forme, le facteur de thermodiffusion mesuré croît pour tendre vers une valeur limite qui ne dépend pas du rapport de forme. Cette valeur est environ trois fois plus importante que celle obtenue pour le flux de chaleur le plus petit, lorsque seule la thermodiffusion engendre la séparation relative des deux composés.

Des compléments d'informations sur ces résultats peuvent être trouvés dans (Galliéro et al., 2002b, 2002d).

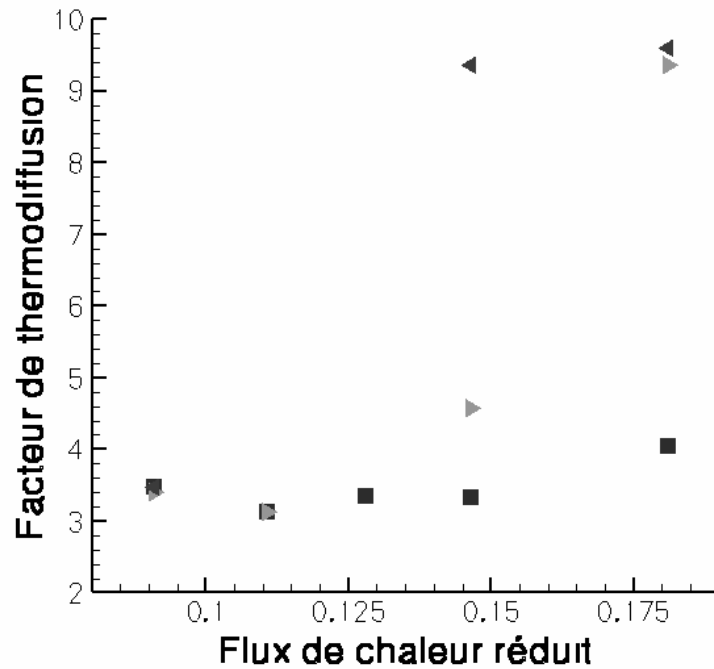


Figure (VI.12): Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore lamellaire en graphite de 2,9 nm pour différents flux de chaleur appliqués et pour un rapport de forme égal à 2 (■), 2,3 (►) et 2,8 (◄).

Il faut cependant rester très prudent quant à l'interprétation des résultats en terme de couplage convection thermodiffusion. En effet ces résultats qui pourraient faire penser à ceux obtenus dans les colonnes thermogravitationnelles, sont inaccessibles expérimentalement parlant et donc très difficilement vérifiables. Par ailleurs, de par les gradients extrêmement forts qui sont appliqués au fluide, on peut penser qu'il existe des zones de la boîte de simulation qui dans certains cas doivent être proche de la transition de phase. La modification de l'amplitude de la thermodiffusion pourrait provenir également de changement de phase. Enfin on peut se questionner sur la validité des relations utilisées lors de l'application de fort gradient de températures, car il n'est pas impossible que les termes du second ordre puissent ne plus être négligeable.

3) Mélange équimolaire méthane/n-décane

a) Résultats sur les sphères composites

La description d'un milieu poreux sous la forme d'obstacles immuables entravant le mouvement des particules fluides est assez naturelle. Par ailleurs elle est la base conceptuelle

de modèles à différentes échelles, le *dusty gas* qui considère le milieu poreux comme une espèce supplémentaire dont la masse serait infinie (Mason et Malinauskas, 1983) ou encore les approches macroscopiques basées sur le concept de lit fluidisé qui s'appuie sur un équilibre entre masse du solide en suspension et interactions fluide-solide dont une bonne synthèse peut être trouvée dans (Di Felice, 1995).

En utilisant l'approche dite de sphères composites, figure (III.6), nous nous sommes donc placé dans des conditions du type de celles d'un *dusty gas*. Les nanoparticules solides sont, dans cette approche, disposées de manière aléatoire, tout en conservant la symétrie pour l'algorithme HEX et les conditions de périodicité, voir figure (VI.13), et sont liées rigidement au référentiel de la boîte de simulation. Puis, en faisant varier le nombre et la dimension de ces particules solides, il est possible de moduler la porosité du milieu.

Une des difficultés principales provient du fait que la taille du système simulé étant relativement faible, le milieu n'est pas isotrope et donc complexifie l'interprétation des résultats (Galliéro, 1998). Par ailleurs cette structure nanoporeuse est classée dans les micropores et peut être considérée comme représentative de certains sols de type argileux.

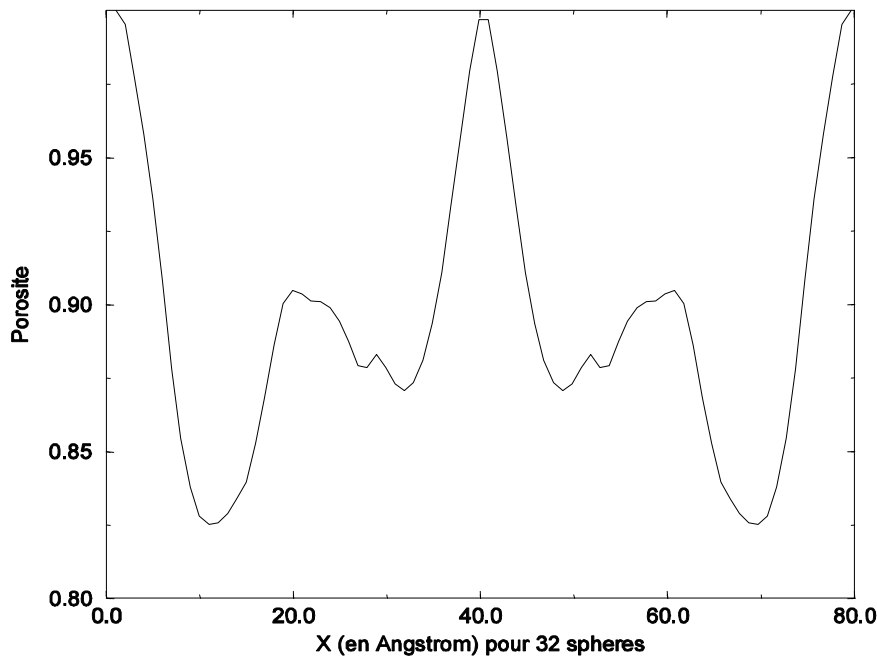


Figure (VI.13) : Distribution de porosité caractéristique dans un milieu poreux de type sphères composites pour une porosité de 90%.

Ainsi, de par l'adsorption et la répartition irrégulière de porosité dans la boîte, la distribution des espèces n'est pas homogène, voir figure (VI.14). Dès lors, outre les gradients de masse volumique locaux, apparaît localement également une inhomogénéité de la fraction molaire à l'équilibre (Wold, 1997), la figure (VI.14) le montre clairement. Ainsi pour mesurer le gradient de fraction molaire généré par la thermodiffusion lors de l'application du flux de chaleur, nous avons soustrait au gradient obtenu la valeur à l'équilibre, car la valeur « brute » n'est pas exploitable en terme de gradient global, voir figure (VI.14). Ce faisant, il est possible d'obtenir un gradient linéaire sur la demi boîte comme on peut le voir au travers des symboles carrés creux de la figure (VI.14).

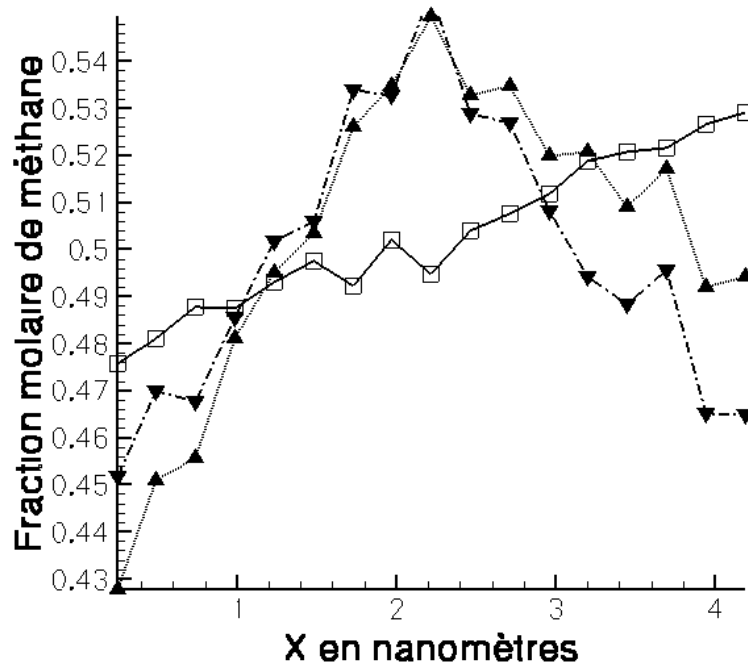


Figure (VI.14) : Fraction molaire du méthane d'un mélange fluide méthane/n-décane dans un milieu poreux de type sphères composites en graphite à une porosité de 90%. Les symboles (▼) donnent la distribution à l'équilibre, les (▲) la répartition hors équilibre et les symboles (□) le gradient de fraction molaire déduit des deux jeux de valeurs précédents.

Pour étudier l'influence sur la thermodiffusion de ces sphères composites sur un mélange fluide, nous avons appliqué cette méthode sur un mélange équimolaire méthane/n-décane en phase liquide à $T=411$ K et $\rho=602,3$ kg.m⁻³. Le nombre de particules simulé est de 1000 de chaque espèce afin d'améliorer la faible statistique des résultats. Pour ce mélange nous avons obtenu en fluide libre $\alpha_T=1,64\pm 0,14$ ce qui est proche de la valeur trouvée par Hafskjold (Simon et al., 1999).

Pour modéliser les sphères composites nous avons utilisé le potentiel donné en (III.42) appliqué à du graphite. Dans toutes les simulations nous avons utilisé 32 sphères de mêmes volumes réparties aléatoirement. La connaissance de ce nombre est d'ailleurs importante car nous avons précédemment montré que le nombre de sphères composites modifiait l'amplitude de la thermodiffusion (Galliéro, 1998). (Wold, 1997) avait montré, quant à lui, que l'amplitude de la thermodiffusion pouvait être aussi fonction de la répartition des particules solides pour un nombre de sphère et une porosité constants. Chaque résultat ne correspond qu'à une seule configuration de la matrice solide, ceci limitant l'interprétation possible des résultats.

Porosité	80%	85%	90%	95%	100%
α_T (± 15 %)	0,9	0,99	1,19	1,48	1,64

Tableau (VI.1) : Facteur de thermodiffusion d'un mélange liquide méthane/n-décane soumis à un milieu poreux de sphères composites en graphite pour différentes porosités.

De par la difficulté de créer un système initial de forte densité dans ce type de milieu poreux, nous avons testé des porosités n'allant que jusqu'à 80 %, ce qui est loin d'un milieu poreux réaliste de type argileux qui est beaucoup moins poreux.

Les résultats fournis dans le tableau (VI.1) montrent un lien manifeste entre amplitude de la thermodiffusion et porosité. L'amplitude de la thermodiffusion décroît assez fortement avec

la réduction de porosité. Ceci peut se comprendre car ajouter des obstacles au mouvement du fluide atténue forcément les mouvements diffusifs. Néanmoins, il faut rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats et d'autres études doivent être menées afin d'avaliser cette première tendance. De plus, (Wold, 1997) a montré qu'autour des sphères composites il pouvait apparaître un glissement thermique engendrant une thermophorèse inversée. Nous n'avons pas mesuré de tels mouvements mais l'aspect réellement tridimensionnel implique des difficultés de mesures.

Par ailleurs si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur un milieu poreux de type cristallites solides décrites de manière atomistique et distribuées aléatoirement dans la boîte de simulation par (Colombani et al., 2002), nous voyons des similitudes. La décroissance de l'effet Soret avec la réduction de la porosité avait été également notée, mais de manière moins prononcée que dans notre cas. Cette différence, outre les aspects géométriques et thermiques qui ne sont pas négligeables, peut être aussi attribuée au fait que le potentiel associé au graphite est plus fort que celui associé au silicate simulé de (Colombani et al., 2002).

D'une manière générale l'étude de la thermodiffusion dans un milieu poreux de ce type est relativement complexe et coûteuse, ceci explique pourquoi la majeure partie de notre travail a été menée sur les pores lamellaires, topologiquement plus simples, comme nous le verrons dans les sections suivantes.

b) Thermodiffusion dans un pore lamellaire

Un avantage indéniable à l'utilisation de *slit* pore pour modéliser un milieu poreux est sa simplicité géométrique. Qui plus est, il permet de ramener la problématique de l'analyse de la thermodiffusion à une étude bidimensionnelle comme dans les fluides libres. Mais cette géométrie simple, souvent utile pour construire des théories, n'est pas forcément représentative d'un milieu poreux réel.

Concernant notre modèle, de par sa construction, seuls les effets de confinement et d'adsorption pourront être mesurés. Ainsi, au travers de simulations, nous pourrions faire quelques constatations quant à leurs influences respectives sur la thermodiffusion.

Avant de passer à l'analyse des résultats d'une étude systématique sur l'influences de divers paramètres, nous avons essayé d'évaluer les différences induites par un pore lamellaire sur un mélange bien connu, méthane/*n*-décane équimolaire à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$, chapitre (IV.1.b.2), relativement au comportement en fluide libre. Le pore considéré est d'une largeur de 5 nm et simule du silicate avec les paramètres moléculaires donnés dans le chapitre (VI.3).

Comme nous le montre les figures (VI.1) et (VI.2) il y a une très forte inhomogénéité de masse volumique au sein du pore. En effet les espèces sont adsorbées fortement près des parois solides, ce faisant elles forment un mur synthétique qui lui même attire les particules et les localise spatialement. Ceci, combiné au *molecular packing* dans les pores les plus fins, engendre cette forme ondulante et symétrique de la masse volumique.

Quand on applique l'algorithme de mise hors équilibre sur un tel système on peut se demander si le gradient de température va s'établir correctement et de manière linéaire. Les deux graphes de la figure (VI.15) montrent que le gradient de température, après atteinte de l'état stationnaire, s'établit bien et de manière homogène dans la boîte de simulation. Cette figure montre également que les isothermes ne sont plus tout à fait normales aux murs poreux dans le cas d'un rebond diffusif. Il existe dès lors un léger gradient de température suivant la direction *y* qui peut lui même provoquer de la thermodiffusion. Un effet de ce type, mais de manière accentuée, est obtenu dans les pores décrits atomistiquement (Colombani et al.,

2003). Par contre le gradient suivant la direction x est bien linéaire et ceci dans les deux configurations de rebonds simulés.

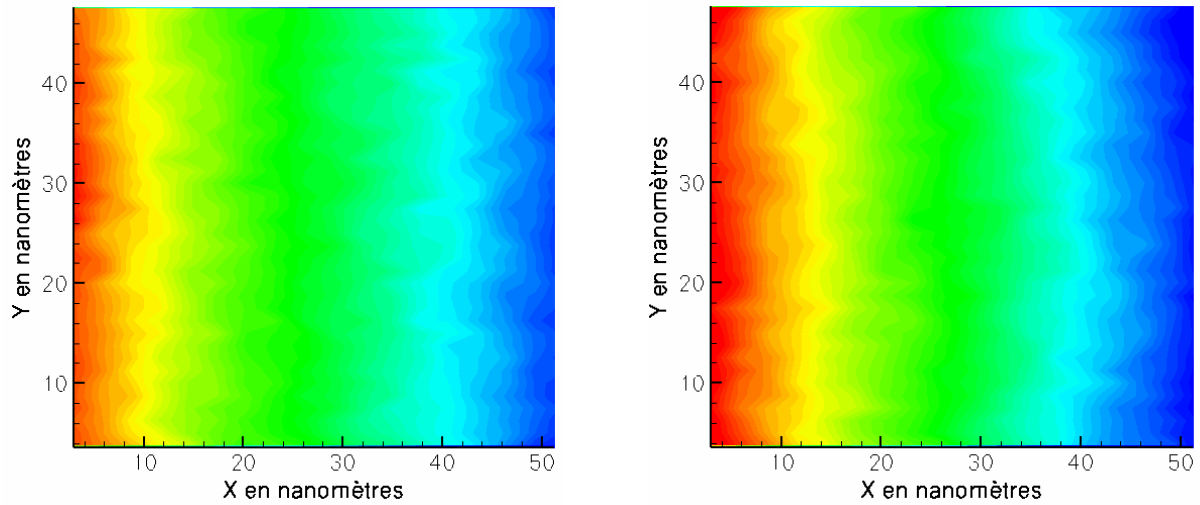


Figure (VI.15) : Gradients de température au sein d'un mélange supercritique méthane/n-décane confiné dans un slit pore en silicate pendant la phase stationnaire hors équilibre avec rebonds spéculaires à gauche et diffusifs à droite. L'isotherme la plus chaude, de couleur rouge, est à 850 K, et la plus froide, la bleue, est à 760 K.

Comme le gradient de température s'établit de manière correcte et linéairement suivant x , le processus de thermodiffusion peut avoir lieu et être mesuré en utilisant simplement la relation (III.65).

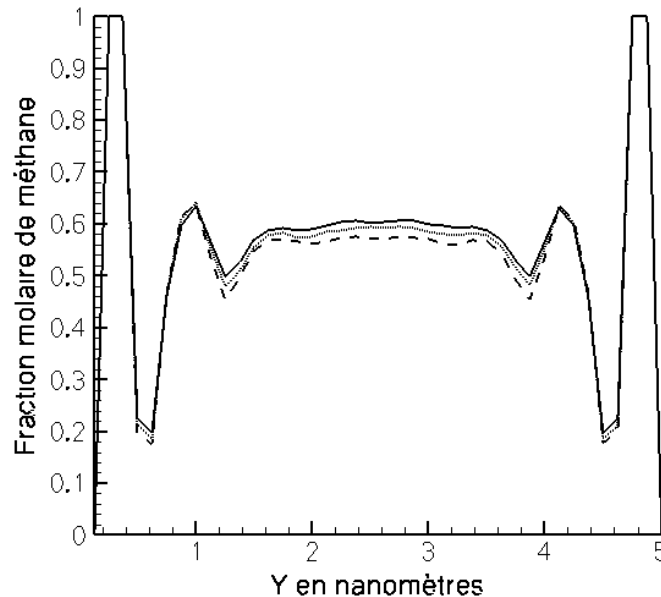


Figure (VI.16) : Répartition hors équilibre de la fraction molaire du méthane d'un mélange méthane/n-décane suivant la largeur d'un pore en silicate de 5 nm de large. La courbe en trait plein correspond à une couche chaude, celle en pointillé à une zone intermédiaire et enfin celle en trait discontinu est associée à une couche froide.

La figure (VI.16) indique manifestement que dans le centre du pore il y a effectivement thermodiffusion. Les particules de méthane ayant tendance à migrer, plus que celle de n -décane, vers les zones chaudes. Cette figure montre également que suivant la largeur du pore

la fraction molaire est extrêmement inhomogène. On peut noter également que la thermodiffusion a lieu essentiellement dans la zone centrale du pore, la plus distante des murs poreux. Ceci peut se comprendre par le fait que dans cette zone, le mouvement des particules est plus « libre » que près des parois solides et la thermodiffusion peut s'opérer plus aisément. (Colombani et al., 2003) avait noté dans leurs simulations un comportement similaire.

Cette répartition inhomogène de fraction molaire est induite par le fait les deux espèces sont adsorbées à des distances différentes du pore, le minimum du potentiel d'interaction fluide-solide étant fonction de l'espèce considérée comme le montre la figure (VI.17). Cette figure montre que les molécules de *n*-décane sont les plus adsorbées et que leur pic d'adsorption est plus éloigné des murs poreux que celui du méthane.

Cette forte inhomogénéité suivant l'axe *y* n'empêche pourtant pas le gradient de fraction molaire suivant l'axe *x* d'être linéaire comme le montre la figure (VI.18). Il est dès lors possible d'estimer correctement la thermodiffusion et d'obtenir une grandeur globale sur l'ensemble du pore.

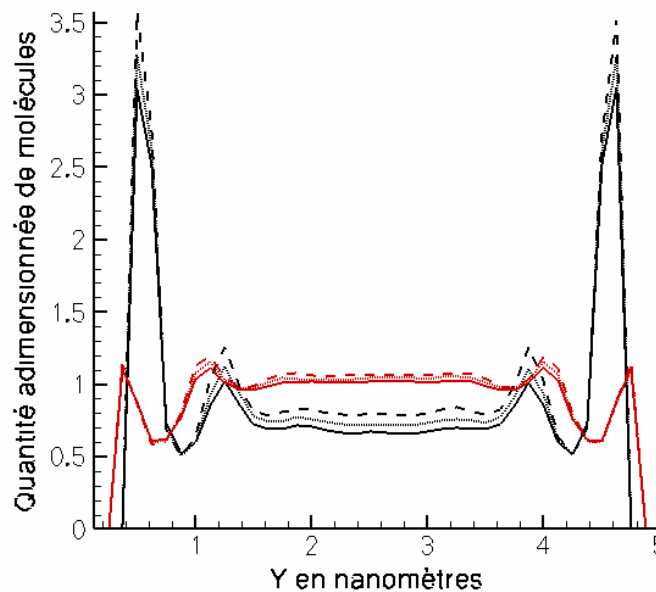


Figure (VI.17) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/*n*-décane des molécules de méthane, courbes en rouge et de *n*-décane, courbes en noir, suivant la largeur d'un slit pore en silicate. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

Par ailleurs, la figure (VI.17) montre que, comme en fluide libre, pour cet état thermodynamique, c'est le *n*-décane qui participe le plus à la création du gradient de fraction molaire visible sur la figure (VI.18). Cette remarque est importante car c'est aussi ce composé qui est le plus adsorbé, cela conditionnera, nous le verrons par la suite, l'évolution de l'amplitude de la thermodiffusion avec le milieu poreux. (Colombani et al., 2002, 2003) ont noté l'effet inverse, c'est à dire une séparation relative engendrée par le déplacement du méthane le long du gradient de température. Mais leurs simulations correspondent à un état plus dense et pour ces conditions thermodynamiques ce résultat est cohérent avec ceux que nous avons obtenu en phase liquide non confinée (Galliéro, 2000).

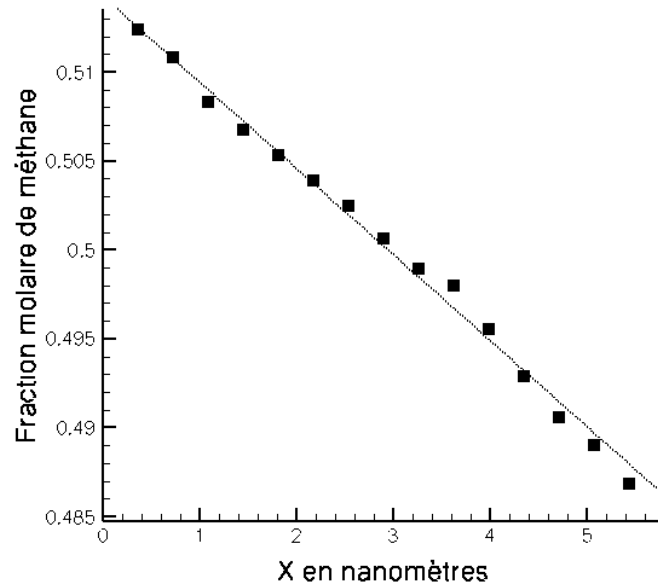


Figure (VI.18) : Gradient de fraction molaire du méthane d'un mélange méthane/n-décane confiné dans un slit pore et soumis à un flux de chaleur suivant x . La droite correspond à une régression linéaire sur les valeurs calculées.

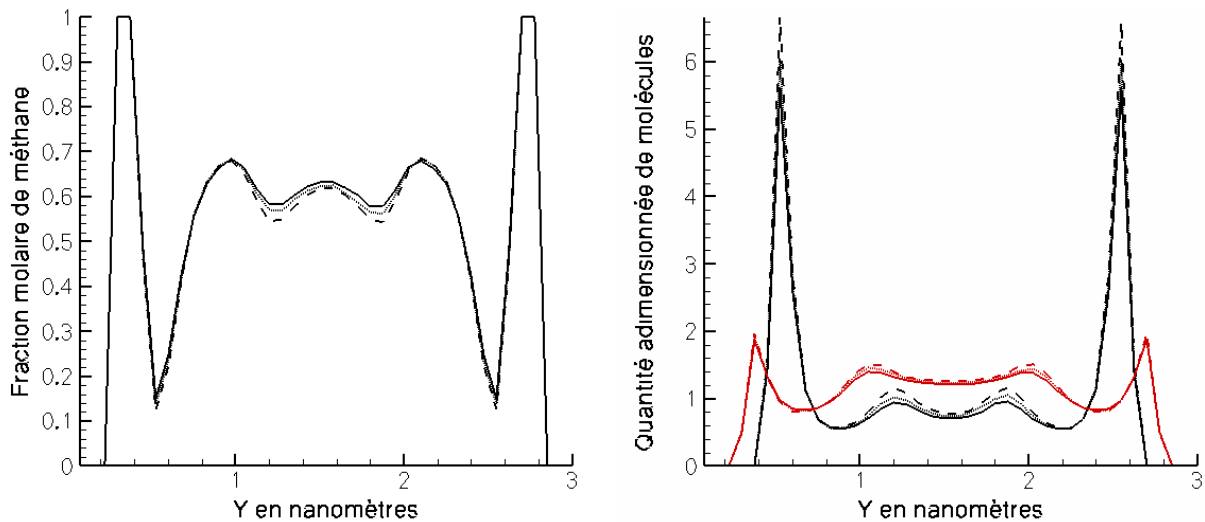


Figure (VI.19) : Fraction molaire du méthane, à gauche et répartition hors équilibre dans un mélange méthane/n-décane, à droite, des molécules de méthane, courbes en rouge et des particules de n -décane, courbes en noir, suivant la largeur d'un slit pore de 3nm en silicate. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

Quand on analyse la répartition des espèces dans le même mélange, pendant la phase hors équilibre, pour deux pores de tailles différentes, de 3 et 10 nm de large, figure (VI.19) et (VI.20) les résultats sont similaires à ceux obtenus pour le pore de 5 nm et ceci même si des différences existent. En effet ces deux figures comparées à la (VI.17) montrent clairement que plus le pore est fin plus l'adsorption se fait ressentir. Le pic principal d'adsorption du n -décane est d'ailleurs inversement proportionnel à la largeur du pore.

Par ailleurs le comportement de l'adsorption, outre son amplitude, est similaire dans les trois pores, et ceci même si des différences, induites par un échantillonnage en seulement 40 valeurs suivant l'axe x , peuvent apparaître. De plus, dans tous les cas la thermodiffusion est

surtout localisée au centre du pore et c'est le *n*-décane qui migre le plus et engendre le gradient de fraction molaire.

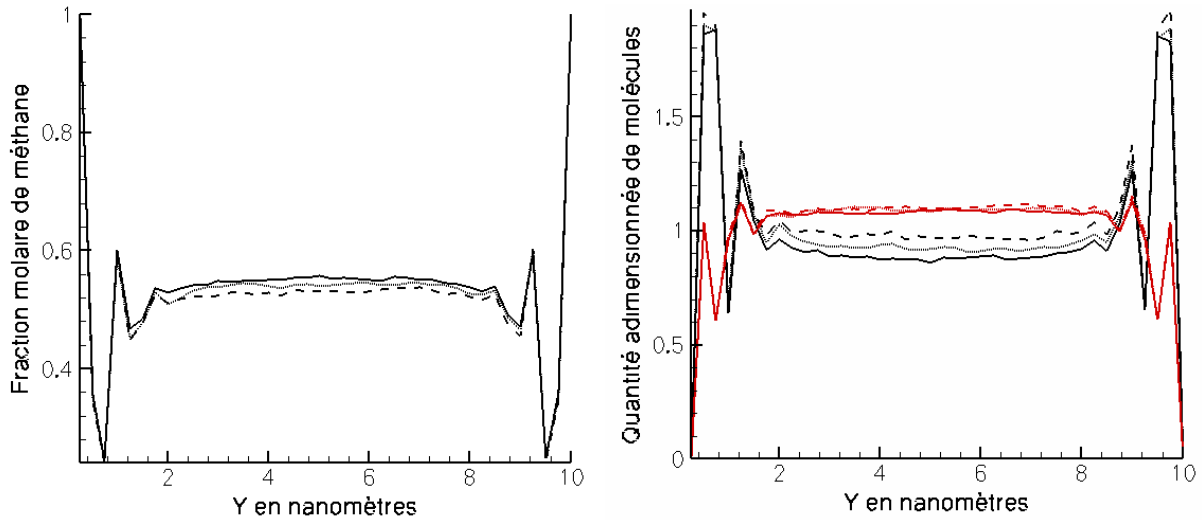


Figure (VI.20) : Fraction molaire du méthane, à gauche et répartition hors équilibre dans un mélange méthane/*n*-décane, à droite, des molécules de méthane, courbes en rouge et des particules de *n*-décane, courbes en noir, suivant la largeur d'un slit pore de 10 nm en silicate. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

Nous avons également voulu évaluer l'influence du flux de chaleur imposé, dans le cas où aucun glissement thermique n'apparaît. Ceci afin de vérifier que comme en fluide libre la valeur du flux de chaleur imposé n'influe pas trop sur l'amplitude des propriétés de transport mesurées. Nous avons utilisé pour ce faire le pore lamellaire précédent de 5 nm de large.

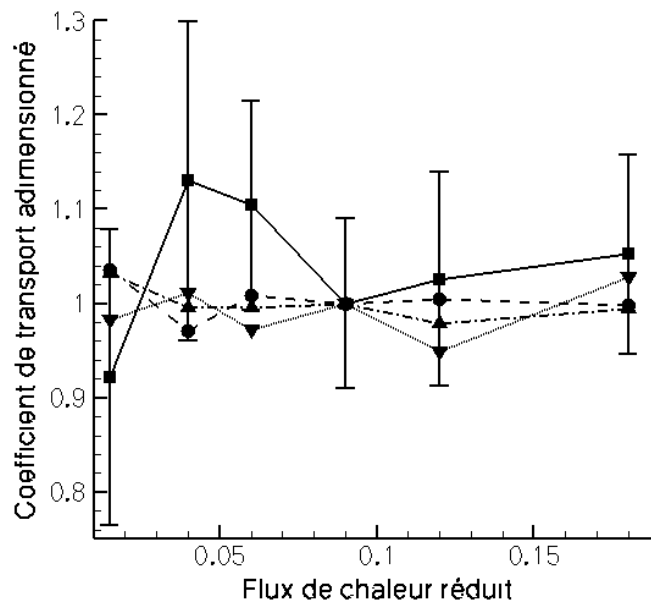


Figure (VI.21) : Coefficients de transport adimensionnés par les valeurs de références à $J_U^*=0,09$ dans un mélange méthane/*n*-décane confiné dans un pore lamellaire de 5 nm de large. Les symboles (■) correspondent au facteur de thermodiffusion, les (●) à la conductivité thermique, les (▲) à l'autodiffusion du méthane et les (▼) à celle du *n*-décane.

Pour le flux de chaleur réduit d'une valeur de 0,09, qui correspond à notre valeur de référence, nous avons obtenu $\alpha_T=0,77\pm 0,15\%$, $\lambda=0,0195\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, $D_{\text{méthane}}=113\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et $D_{n\text{-décane}}=35\cdot 10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Ces valeurs, quand on les compare aux données en fluide libre, chapitre (IV.2), indiquent que la thermodiffusion est nettement plus faible, la conductivité thermique du même ordre et les deux coefficients d'autodiffusion de masse plus faibles.

La figure (VI.21) montre que, comme en fluide libre, les différentes propriétés de transport calculées ne sont pas très sensibles à l'amplitude du flux de chaleur imposé pour la gamme testée. Néanmoins les différences sont accrues par rapport à celles de la figure (IV.18) surtout au niveau de la thermodiffusion. Ceci est en partie dû à l'augmentation des barres d'erreurs provenant des plus grandes fluctuations inhérentes aux systèmes confinés. On peut cependant penser, que lorsque les gradients sont suffisamment faibles pour éviter un glissement thermique, nos mesures resteront valides pour différentes configurations.

c) Résultats dans un pore lamellaire spéculaire

1) Influence de la largeur du pore

L'utilisation de pore lamellaire intégré, comme nous l'avons indiqué précédemment, permet de prendre essentiellement en compte deux contributions qui pourraient influencer la thermodiffusion : la physisorption et le confinement géométrique. Pour évaluer cette dernière, nous avons mené des simulations sur un même mélange pour différentes largeurs de pores. Le mélange étudié est composé de manière équimolaire de méthane et de *n*-décane à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Les paramètres du potentiel associé au pore lamellaire sont ceux correspondants à du silicate et sont donnés dans le chapitre VI.1.c. Les rebonds sont de type spéculaires.

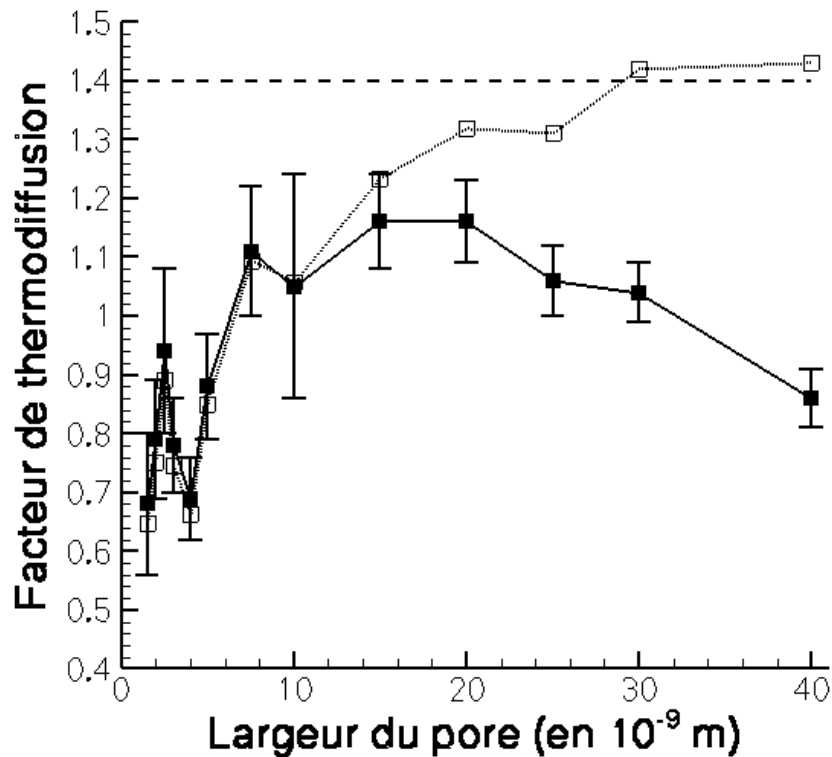


Figure (VI.22) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/*n*-décane confiné dans un slit pore intégré en silicate en fonction de la largeur du pore. Les valeurs calculées correspondent aux symboles pleins, les valeurs corrigées par la relation (VI.3) aux symboles creux. La droite en trait discontinu donne la valeur fluide libre.

Nous avons donc évalué le facteur de thermodiffusion dans des pores allant d'une largeur de 1,5 nm à 40 nm. Le pore le plus fin correspond à une zone fluide effectivement occupée d'une largeur d'environ 0,7 nm, soit à peine plus que le diamètre atomique du *n*-décane, dès lors cette configuration se ramène quasiment au fameux *single pore*.

La figure (VI.22) nous montre les résultats des simulations menées. Dans tous les cas la valeur obtenue est inférieure à celle calculée en fluide libre dans des conditions équivalentes, avec une réduction allant jusqu'à 50 % de la valeur fluide libre. Cela confirme nos premiers résultats, sections précédentes, qui indiquent que le milieu poreux agit comme un frein sur la thermodiffusion.

Par ailleurs, le facteur de thermodiffusion décroît avec la largeur du pore pour les pores fins, <10 nm, ce qui paraît cohérent avec nos résultats précédents. On peut d'ailleurs penser que **quand la largeur du pore décroît le ratio surface de contact fluide-solide sur volume total croît, ce qui accentue l'effet frein du milieu poreux sur la thermodiffusion**. Comme l'a montré (Colombani et al., 2002), il semble bien que ce rapport soit l'un des paramètres fondamentaux quand à l'amplitude du facteur de thermodiffusion dans les micropores.

Ceci peut se comprendre, car, quand on compare les figures (VI.16), (VI.19) et (VI.20), il apparaît qu'à cause de la forte adsorption la thermodiffusion s'établit principalement dans les zones éloignées de la matrice poreuse. De plus, plus le pore est fin, plus le *n*-décane, qui engendre le gradient de fraction molaire, est adsorbé ce qui ne lui permet plus de « participer » à la thermodiffusion dans la zone centrale du pore et donc induit une baisse de l'amplitude de la thermodiffusion dans les pores les plus fins. Par ailleurs le fait que cette la décroissance du facteur de thermodiffusion avec la largeur du pore ne soit pas monotone provient d'aspect liés à des réarrangements géométriques, fonctions de la largeur du pore, qui correspondent où non à un nombre précis de « vagues » d'adsorption (Galliéro et al., 2002d).

Par contre, la forme générale de la dépendance du facteur de thermodiffusion avec l'ensemble des largeurs de pores est assez étonnante. En effet, le facteur de thermodiffusion atteint son maximum pour une largeur de l'ordre de 20 nm puis décroît pour les pores les plus larges. Or, d'après nos remarques précédentes, il semblerait logique que le facteur de thermodiffusion tende vers sa valeur fluide libre pour les pores les plus larges. Ce comportement étonnant provient du fait que, comme nous avons gardé constant le nombre total de particules, la longueur du pore dépend de la largeur de celui ci. Ce faisant nous avons introduit des effets de taille finie qui font que le facteur de thermodiffusion est sous estimé dans les pores les plus larges, la longueur sur laquelle le gradient de température est appliqué étant plus faible. Pour corriger cet artefact de simulation nous avons appliqué la relation sur les effets de taille finie obtenue en fluide libre dans les mêmes conditions, équation (IV.3). Le facteur de thermodiffusion corrigé s'écrivant alors :

$$\alpha_{T_{\text{corrigé}}} = \frac{\alpha_T}{\left(1,055 - \frac{210}{(S^*)^{3/2}}\right)} \quad (\text{VI.3})$$

où S^* correspond à la surface réduite déduite des longueurs suivant les directions x et z .

Les symboles creux de la figure (VI.22) qui fournissent les facteurs de thermodiffusion corrigés montrent une dépendance en la largeur du pore plus cohérente avec nos remarques. Ainsi le facteur de thermodiffusion décroît avec la largeur du pore et tend vers sa valeur fluide libre pour les pores de plus de 30 nm de large. Cela montre que pour ce mélange, **le facteur de thermodiffusion n'est altéré par les effets de confinements géométriques et par ceux liés à la physisorption que pour les pores très fins (< 20 nm)**.

Par ailleurs, nous avons également évalué les coefficients d'autodiffusion dans les différentes configurations simulés. La figure (VI.23) montrent ces résultats en fonction de la largeur du pore. Aucune correction de type effets de taille finie n'a pas été appliquée car d'après les résultats en fluide libre il semble n'y avoir qu'une très faible dépendance de ces coefficients avec la taille du système simulé, figure (IV.20).

Comme pour la thermodiffusion, les coefficients d'autodiffusion tendent vers les valeurs en fluide libre pour les pores les plus larges. Mais si la valeur obtenue sur l'autodiffusion du *n*-décane pour le pore le plus large est de l'ordre de celle en fluide libre, celle associée au méthane reste inférieure de 15 % à la valeur en fluide libre pour cette même largeur de pore. Une explication peut être que la contribution normale aux murs solides est réduite avec la taille du pore, ce qui amoindrit l'amplitude de l'autodiffusion totale. Or, comme l'amplitude de l'autodiffusion du méthane est environ 3 fois supérieure à celle du méthane (le ratio est de l'ordre de la racine carrée du rapport des masses molaires), la contribution normale du méthane est beaucoup plus altérée par le confinement que celle du *n*-décane.

Par ailleurs la forme générale des deux courbes est assez surprenante. En effet l'autodiffusion, du fait du confinement géométrique, décroît avec la largeur du pore mais ceci uniquement que jusqu'à $H=10$ nm. Pour les pores les plus fins l'autodiffusion a tendance à augmenter de nouveau jusqu'à des valeurs plus grandes qu'en fluide libre pour les pores les plus fins (<2 nm) ! Ce comportement semble lié à la description intégrée de la matrice poreuse. En effet de par cette approche et les rebonds spéculaires, les murs sont parfaitement lisses et les particules peuvent glisser le long des parois. Cet effet, induit par notre modèle, semble être la cause principale de comportement étonnant. Ceci avait été déjà noté dans d'autres configurations (Galliéro et al., 2002b) et par d'autres auteurs (Schoen, 1993), (Somers et Davis, 1991).

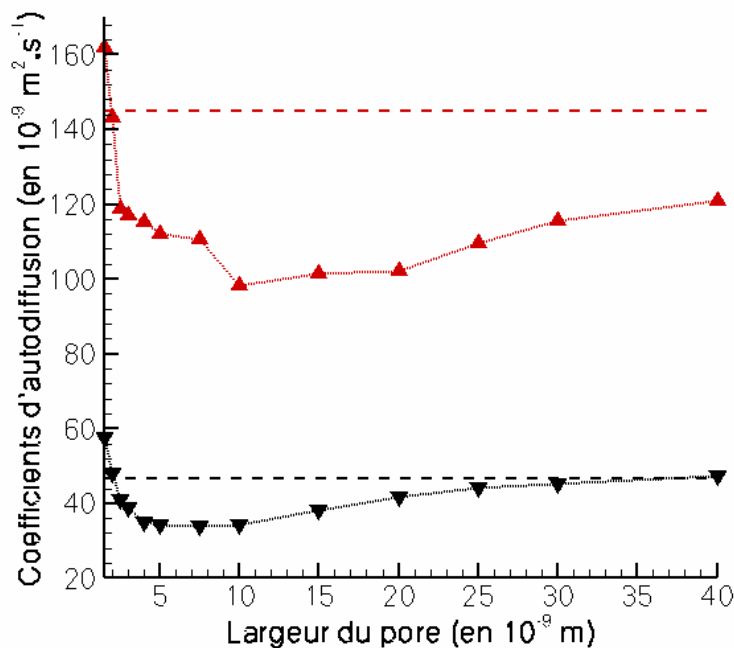


Figure (VI.23) : Coefficients d'autodiffusion du méthane (▲) et du *n*-décane (▼) dans un mélange équimolaire méthane/*n*-décane confiné dans un slit pore intégré en silicate en fonction de la largeur du pore. Les droites en trait discontinu donnent les valeurs en fluide libre.

2) Influence de la profondeur du potentiel fluide-solide

De la même manière que le confinement spatial influence la thermodiffusion, on peut penser que l'amplitude des effets de physisorption puisse en faire autant. Pour étudier l'influence possible d'une telle contribution nous avons simulé un mélange équimolaire méthane/*n*-décane, dans les mêmes conditions que dans la section précédente, confiné dans un pore lamellaire de 5 nm de large dont on a fait varier l'amplitude du potentiel d'interaction avec la phase solide. Pour ce faire nous avons pris les paramètres associés à un pore en silicate, puis nous avons multiplié ce potentiel fluide-solide par une constante b , pour moduler la profondeur du potentiel simulé. On peut dès lors définir un potentiel d'interaction fluide-solide adimensionné par la valeur de référence associée au pore en silicate comme :

$$U_{slit}^* = \frac{U_{slit}}{U_{slit_{silicate}}} = b \quad (VI.4)$$

La forme du potentiel d'interaction, pour trois valeurs de la constante b , est donnée sur la figure (VI.24). Il est assez intéressant de voir que dans le cas du potentiel d'interaction le plus faible on se place dans le cadre d'un fluide peu mouillant pour la surface solide, la partie attractive étant peu importante.

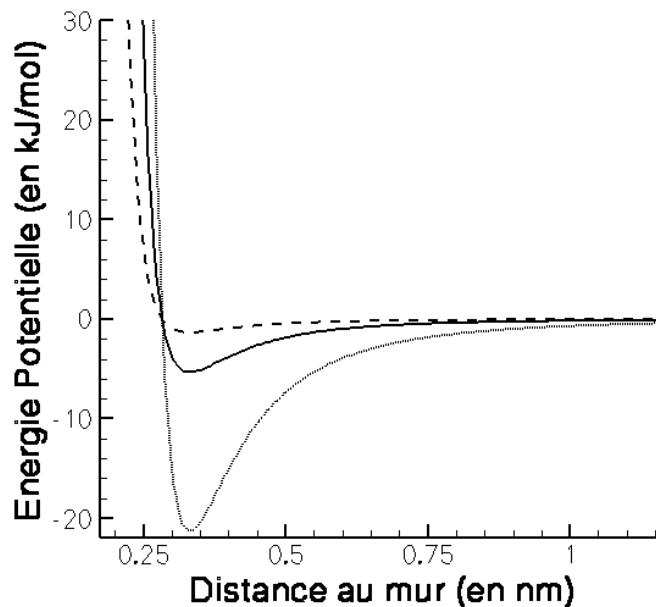


Figure (VI.24) : Potentiel d'interaction entre une particule méthane et différents murs poreux. La courbe en trait plein correspond aux paramètres du silicate, soit $b=1$, relation (VI.3), la courbe en trait discontinu à $b=1/4$ et la courbe en pointillé à $b=4$.

Pour étudier l'influence de l'amplitude de la physisorption sur la thermodiffusion nous avons simulé des murs poreux pour lesquels la constante b de la relation (VI.3) est comprise entre $1/4$ et 4. Soit, respectivement, un mur quatre fois moins et quatre fois plus adsorbant que celui en silicate.

La figure (VI.25) montre manifestement un lien très fort entre adsorption et amplitude de la thermodiffusion. Les résultats indiquent que plus le potentiel d'interaction fluide-solide est fort, plus la thermodiffusion décroît, le signe pouvant même changer. Par ailleurs, lorsque le potentiel d'interaction est faible, le facteur de thermodiffusion est très proche de la valeur fluide libre.

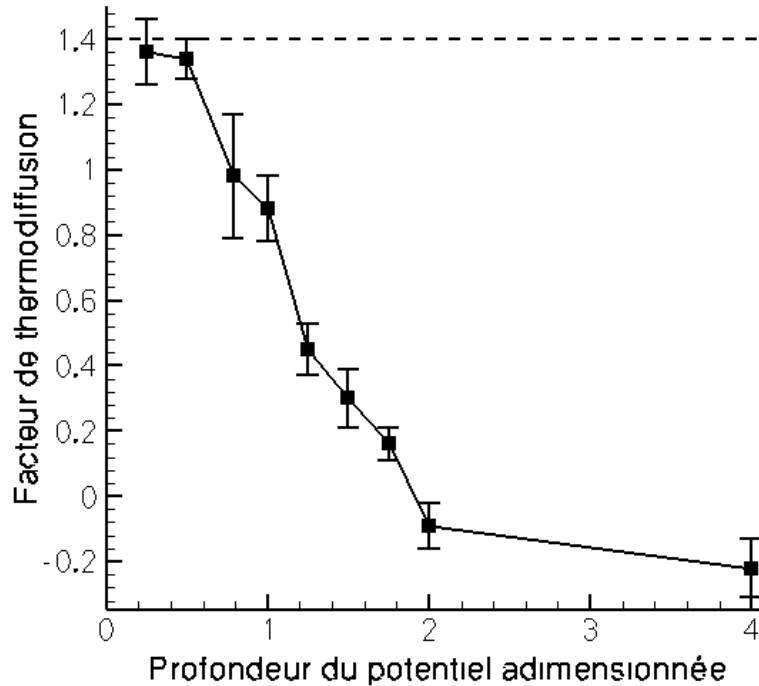


Figure (VI.25) : Facteur de thermodiffusion d'un mélange méthane/*n*-décane confiné dans un slit pore de 5 nm en fonction de l'amplitude des interactions fluide-solide. La courbe en trait discontinu représente la valeur en fluide libre.

Cette dépendance peut être expliquée par la modification de la physisorption avec l'amplitude du potentiel d'interaction fluide-solide. Plus précisément le comportement de la courbe de la figure (VI.25) est lié au fait que l'évolution de l'amplitude de l'adsorption des deux espèces mises en jeu avec le potentiel d'interaction fluide-solide est différente suivant le composé considéré, comme le montre les figures (VI.17) et (VI.26). En effet, le *n*-décane est beaucoup plus sensible que le méthane, en terme d'adsorption, à l'amplitude du potentiel d'interaction fluide-solide. Or cette différence va influencer sur l'amplitude de la séparation relative car la thermodiffusion est localisée au centre du pore.

En effet, nous avons noté que pour cet état thermodynamique, c'est le *n*-décane qui engendre le gradient de fraction molaire. De plus lors de la phase hors équilibre, les deux espèces ont tendance à migrer vers les zones froides, mais dans une moindre mesure pour le méthane d'où le signe de la thermodiffusion. Or augmenter le potentiel d'interaction fluide-solide revient à « geler » dans les couches d'adsorption une plus grande quantité de *n*-décane comme le montre la figure (VI.26) par exemple. Dès lors, comme les particules de *n*-décane fortement adsorbées ne migrent plus vers le froid lors de l'application du gradient de température, et que les molécules de la partie centrale du pore deviennent moins nombreuses, le gradient de fraction molaire, et donc la thermodiffusion, va se réduire.

Cette réduction peut aller jusqu'à l'inversion du signe de la thermodiffusion dans le cas d'un très fort potentiel d'interaction avec le solide. Dans ce cas, la plus grande partie du *n*-décane est immobilisée, ce qui n'est pas le cas du méthane, voir figure (VI.26) de droite. Comme le méthane continue à migrer légèrement vers les zones froides, le gradient de fraction molaire s'inverse et le signe de la thermodiffusion mesurée change.

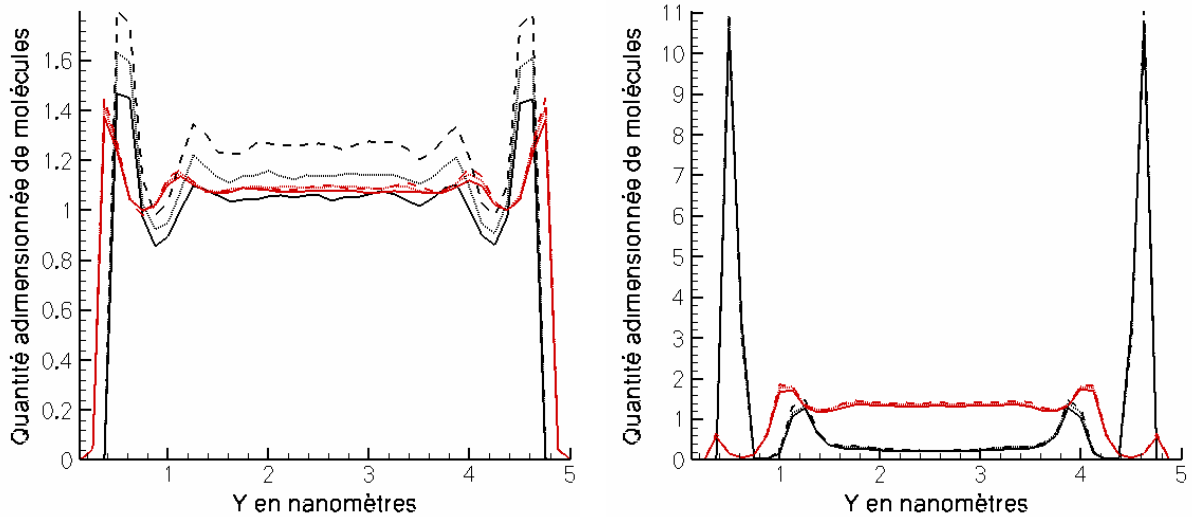


Figure (VI.26) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/n-décane des molécules de méthane, courbes en rouge et de n-décane, courbes en noir, confinées dans deux pores lamellaires de 5nm, de potentiel d'interaction fluide solide différents, à gauche $U^*_{slit}=1/4$ et à droite $U^*_{slit}=4$. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en trait pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

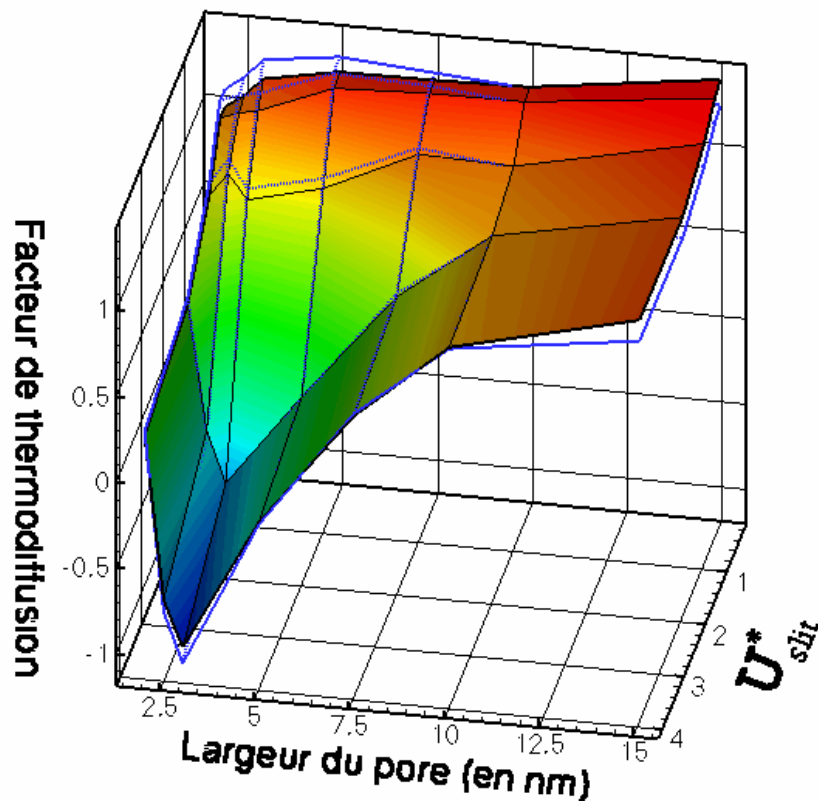


Figure (VI.27) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore lamellaire en fonction de la largeur du pore et de la profondeur du potentiel d'interaction fluide-solide. La courbe en bleu correspond aux valeurs non corrigées et la courbe colorée aux valeurs modifiées par la relation (VI.3).

Afin de confirmer ces résultats, nous avons mené des simulations sur des systèmes où nous avons fait varier taille et profondeur de potentiel simultanément. Les valeurs du facteur de thermodiffusion dans l'ensemble de ces différentes configurations sont données par la figure (VI.27). Ces résultats confirment nos premières remarques, notamment que les effets de physisorption sont prépondérants par rapport à ceux liés au confinement géométrique.

Cependant pour les pores très fins et très attractifs, le comportement de la thermodiffusion est particulier. En effet, le facteur de thermodiffusion redevient positif. La figure (VI.28) fournit une explication : pour ces pores le méthane et le *n*-décane sont tous deux très fortement adsorbés et leur migration le long du gradient de température devient très faible, d'où une amplitude de la thermodiffusion quasi-nulle. Presque tout le fluide est dès lors immobilisé.

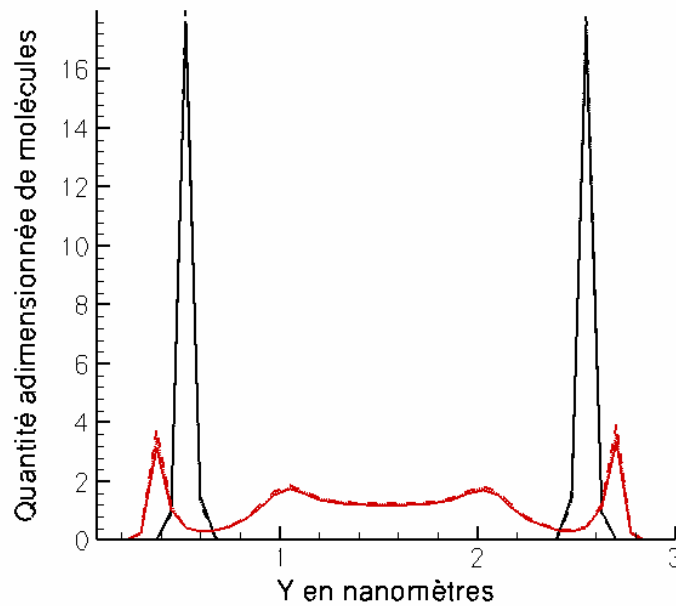


Figure (VI.28) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/*n*-décane des molécules de méthane, courbes en rouge et de *n*-décane, courbes en noir, confinées dans un pore lamellaire de 3nm, de potentiel d'interaction fluide solide $U^*_{slit}=4$. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en trait pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

Ces premiers résultats montrent que **l'élément déterminant dans l'amplitude de la thermodiffusion dans un pore lamellaire, pour cet état thermodynamique, est la proportion de molécules de *n*-décane adsorbée.** L'aspect confinement géométrique semble être relégué au second plan.

d) Résultats dans un pore lamellaire diffusif

Nous avons mené une étude similaire à celle de la section précédente mais pour des rebonds des molécules sur les murs poreux de type diffusif. Cette approche introduit une forme de rugosité de surface, ainsi qu'une thermalisation des particules rebondissant sur la matrice solide. Dès lors, les conditions aux interfaces fluide-solide ne sont plus du type glissement parfait, ce qui influence certainement les phénomènes de diffusion de masse.

1) Influence de la largeur du pore

Les caractéristiques et la nature du fluide ainsi que du milieu poreux sont les mêmes que dans la section précédente. Nous avons en premier lieu fait varier la largeur du pore pour évaluer son influence sur la thermodiffusion et les différences induites par rapport aux résultats obtenus avec les rebonds spéculaires.

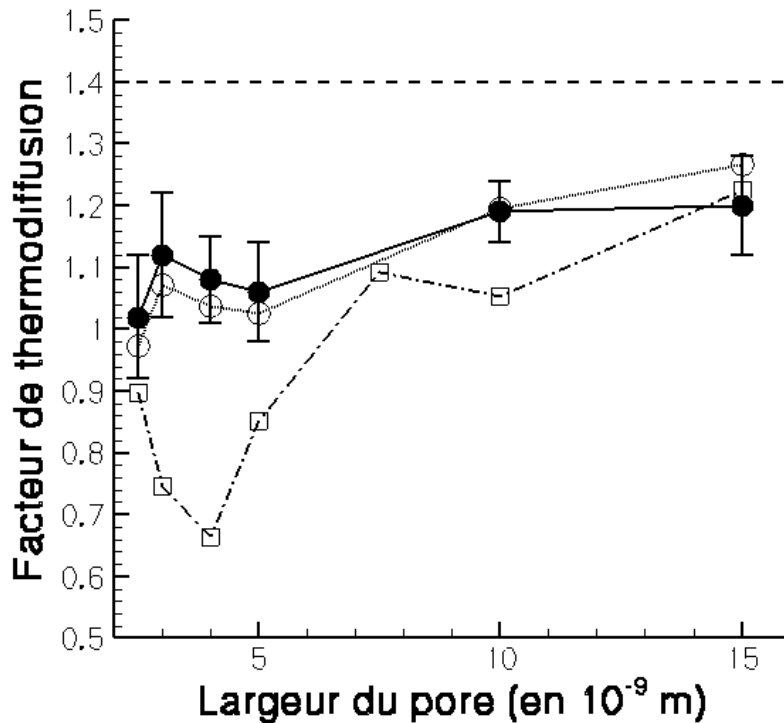


Figure (VI.29) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un slit pore diffusif en silicate en fonction de la largeur du pore. Les valeurs calculées correspondent aux cercles pleins, les valeurs corrigées par la relation (VI.3) aux cercles creux et les valeurs obtenus avec des rebond spéculaires sont donnés par les carrés creux. La droite en trait discontinu donne la valeur fluide libre.

La figure (VI.29) montre que, comme dans le cas de rebonds spéculaires, le facteur de thermodiffusion décroît avec la largeur du pore. Par ailleurs, cette décroissance est plus régulière et moins prononcée que dans le cas spéculaire. Ceci peut paraître étonnant car l'aspect « rugueux » associé au murs diffusifs inciterait à penser que les processus de diffusion, et par la même la thermodiffusion, serait plus fortement réduits, qu'avec des rebonds spéculaires.

Ce comportement peut s'expliquer en terme de mouvement dans les zones adsorbées. En effet, si l'on analyse la figure (VI.30) en la comparant à celle de droite de la figure (VI.19), il apparaît manifestement que la différence principale vient de la migration accentuée des particules de *n*-décane adsorbée le long du gradient de température. Ce phénomène montre que dans les zones adsorbées le processus de thermodiffusion s'établit beaucoup mieux que lors des simulations en pores spéculaires. Dès lors globalement la thermodiffusion est moins atténuée dans les pores diffusifs que dans ceux utilisant un rebond spéculaire.

Par ailleurs, cet effet explique aussi pourquoi l'évolution du facteur de thermodiffusion avec la largeur du pore est régulière. En effet, les effets de structuration, de par cette migration possible dans les zones adsorbées, auront moins d'influence qu'en pore spéculaire.

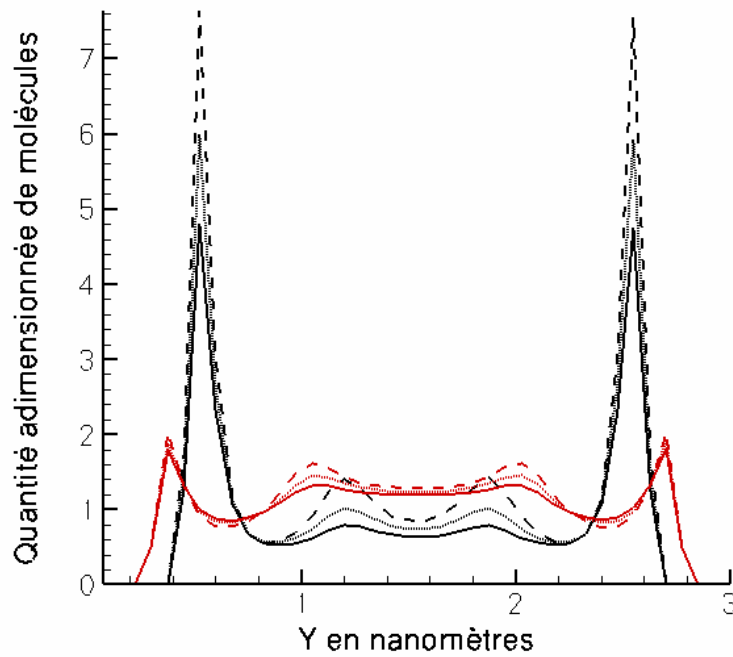


Figure (VI.30) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/n-décane des molécules de méthane, courbes en rouge et de n-décane, courbes en noir, confinées dans un pore diffusif lamellaire de 3nm. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

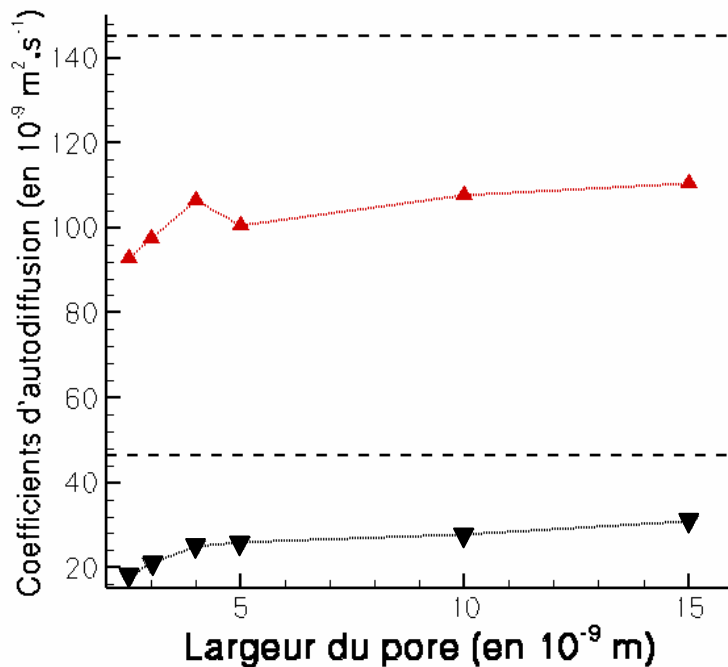


Figure (VI.31) : Coefficients d'autodiffusion du méthane (▲) et du n-décane (▼) dans un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore lamellaire diffusif en silicate en fonction de la largeur du pore. Les droites en trait discontinu donnent les valeurs en fluide libre.

La figure (VI.31) indique que l'autodiffusion des deux espèces décroît avec la diminution de la largeur du pore. Ce comportement est légèrement différent de celui en pore spéculaire, figure (VI.24) dont l'autodiffusion pour les plus petits pores augmentaient à nouveau. Cette différence peut probablement s'expliquer par la nature « rugueuse » des murs diffusifs qui entravent le mouvement des particules près des parois et ainsi fait décroître la diffusion de masse de manière plus prononcée que dans le cas spéculaire. Ce comportement est d'ailleurs plus proche de certaines démarches théoriques (Bocquet et Barrat, 1996).

2) Influence de la profondeur du potentiel fluide-solide

Comme il nous est apparu des différences au niveau de l'influence de la nature des rebonds sur la thermodiffusion en fonction de la largeur d'un pore lamellaire, il est probable que des écarts apparaissent également au niveau de l'incidence de l'affinité de la matrice solide avec le fluide confiné.

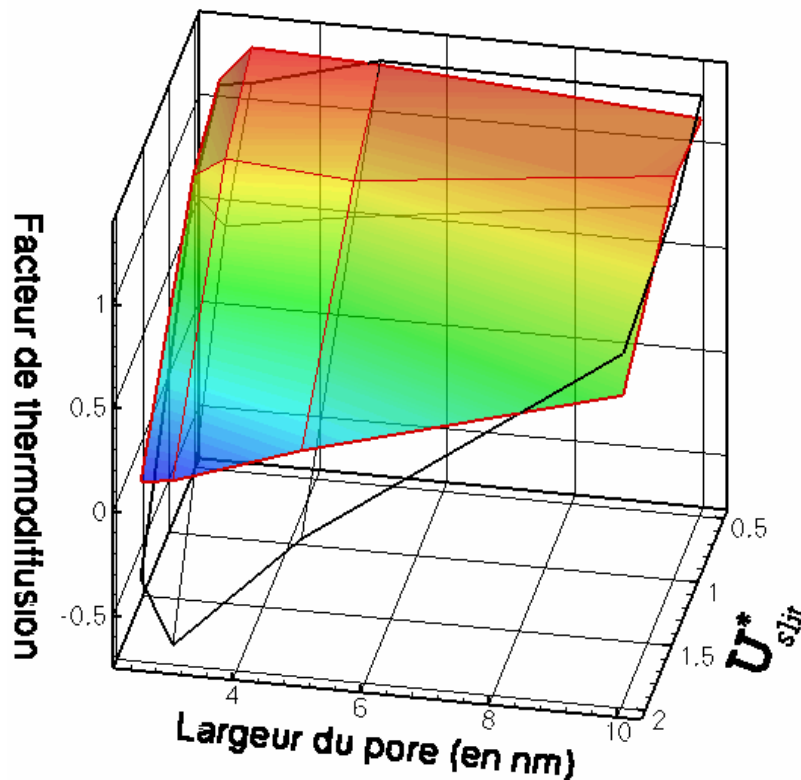


Figure (VI.32) : Facteur de thermodiffusion dans un mélange équimolaire méthane/n-décane confiné dans un pore lamellaire en fonction de la largeur du pore et de la profondeur du potentiel d'interaction fluide-solide. La courbe colorée correspond aux valeurs corrigées par la relation (VI.3) pour des rebonds diffusifs et la courbe en trait noir aux valeurs corrigées pour des rebonds spéculaires.

La figure (VI.32) indique clairement que le **facteur de thermodiffusion est différemment altéré par le pore lamellaire suivant que les rebonds soient diffusifs ou spéculaires. D'une manière générale le facteur de thermodiffusion est moins modifié par les conditions de largeur et de force de potentiel dans le cas diffusif.** Par ailleurs toutes les

valeurs obtenues en mur diffusif sont positives. Cette différence importante fait qu'il semble que le facteur de thermodiffusion pour ce type de réflexion tende vers une valeur nulle pour les pores très fins et très adsorbant.

Les écarts importants dans le cas du pore le plus petit et le plus adsorbant peuvent s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons noté précédemment, la migration des particules de *n*-décane en fonction du gradient de température s'établit dans les zones adsorbées pour des murs diffusifs, migration qui est nettement plus faible lorsque les rebonds sont spéculaires. Ce résultat est confirmé par la figure (VI.33) qui corrobore cette explication.

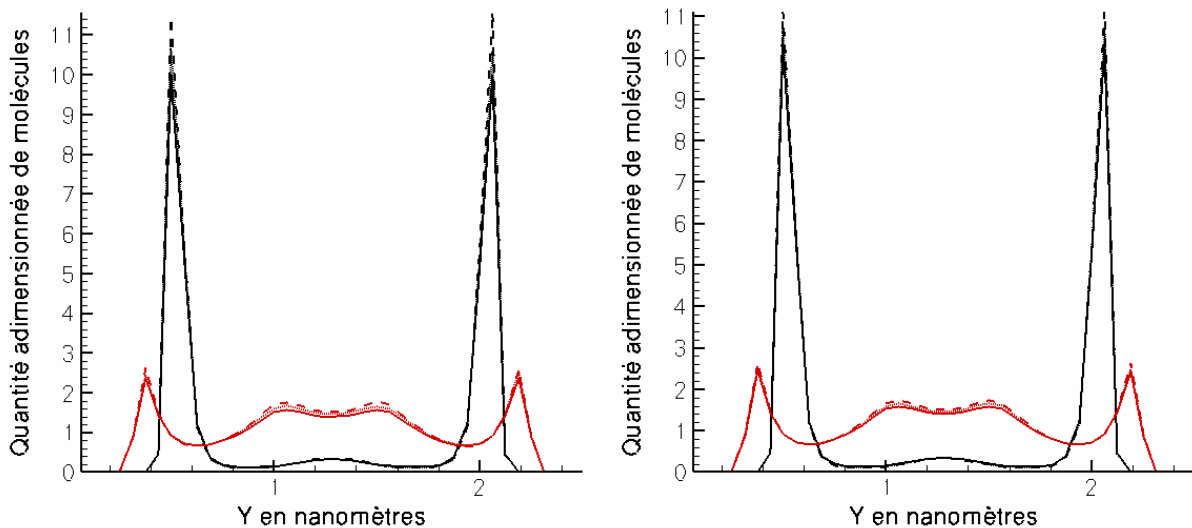


Figure (VI.33) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/*n*-décane des molécules de méthane, courbes en rouge et de *n*-décane, courbes en noir, confinées dans un pore de 2,5 nm, pour des rebonds diffusifs, à gauche, et spéculaires, à droite. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

4) Mélange méthane/*n*-décane non équimolaire

Nous avons vu que dans certaines conditions l'introduction d'un milieu poreux peut amoindrir l'amplitude de la thermodiffusion. Il nous a semblé intéressant d'essayer d'évaluer l'influence d'un pore lamellaire lorsque le mélange n'était plus équimolaire, conditions qui influencent beaucoup le facteur de thermodiffusion en fluide libre, voir chapitre (V.3). En effet nous avons noté que pour notre modèle et les conditions thermodynamiques choisies, un des paramètres importants est la proportion de particules de *n*-décane physisorbée. Or modifier la proportion de chaque espèce induit nécessairement une adsorption relative fonction de la fraction molaire, ce qui devrait influencer l'amplitude de la thermodiffusion.

Toutes les simulations menées dans cette section le sont sur un mélange méthane/*n*-décane à $T^*=2,273$ et $\rho^*=0,4227$. Le milieu poreux utilisé est exclusivement une géométrie lamellaire avec des rebonds spéculaires.

a) Influence du potentiel d'interaction fluide-solide.

Comme précédemment nous avons fait varier la profondeur du potentiel d'interaction entre les particules fluides et la matrice solide. Les simulations ont été menées pour une largeur de pore fixe, égale à 5 nm. Largeur pour laquelle la thermodiffusion est sensible à la valeur du potentiel d'interaction fluide-solide réduit, figure (VI.27).

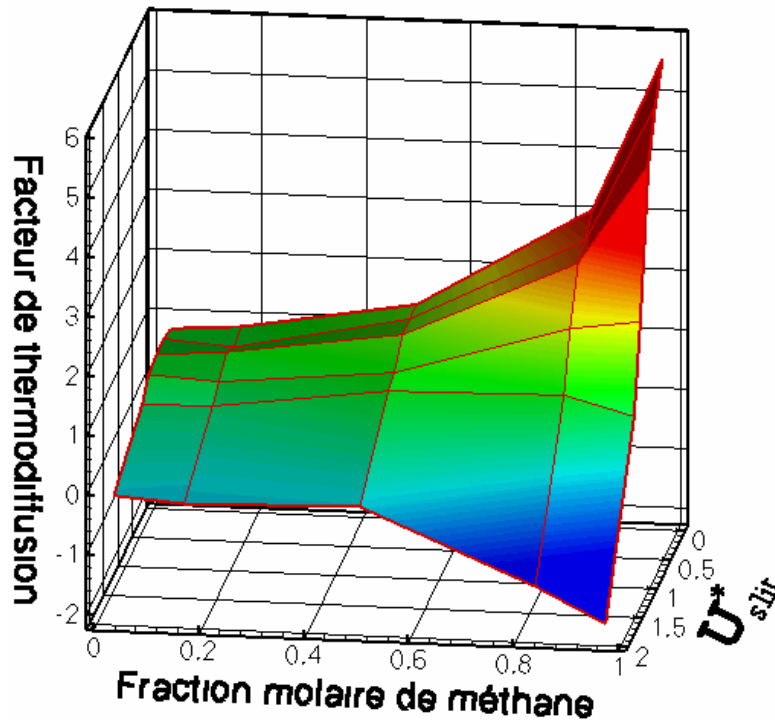


Figure (VI.34) : Facteur de thermodiffusion en fonction de la fraction molaire de méthane dans un mélange méthane/*n*-décane, selon la profondeur du potentiel d'interaction fluide-solide. Les valeurs données pour $U^*_{slit}=0$ correspondent aux valeurs fluides libres.

La figure (VI.34) montre manifestement que la dépendance du facteur de thermodiffusion avec la fraction molaire dépend fortement de l'affinité de la structure poreuse avec le fluide considéré. Il apparaît également qu'une loi de type (II.18) ne fonctionne plus dans tous les cas et notamment dans ceux où les effets d'adsorption sont forts.

Par ailleurs, il apparaît également que pour les potentiels d'interactions fluide-solide réduits inférieurs à l'unité, les valeurs du facteur de thermodiffusion sont très proches de celles obtenues en fluide libre. Les amplitudes des valeurs maximales sont légèrement réduites, mais la forme générale reste semblable à celle en fluide libre. Ces résultats montrent, une fois de plus, qu'il semble que l'aspect physisorption soit prépondérant par rapport au confinement géométrique.

Pour les pores les plus attractifs, les résultats confirment ceux obtenus sur les mélanges équimolaires, à savoir plus le potentiel est fort plus la thermodiffusion décroît, jusqu'à aller au changement de signe, cette différence étant accrue pour les fortes proportions de méthane. L'explication est que pour ces conditions particulières, plus le *n*-décane est en faible proportion plus il est adsorbé et donc participe de moins en moins à la création du gradient de fraction molaire. Or, comme le méthane continue à migrer vers les zones froides, la thermodiffusion décroît, voire s'inverse.

Outre la confirmation du fait que, pour cet état thermodynamique, c'est la quantité de *n*-décane physisorbée qui conditionne l'amplitude et le signe de la thermodiffusion, ces résultats montrent que **pour les pores peu attractifs, les effets du confinement géométrique sur la thermodiffusion sont relativement faibles** même pour des pores fins.

b) Influence de la largeur d'un pore lamellaire

Dans les mélanges équimolaires nous avons vu que modifier la largeur du pore ou augmenter la profondeur du potentiel d'interaction influait de manière similaire sur la thermodiffusion. Nous avons essayé de savoir si il en était de même dans les mélanges non équimolaires. Les paramètres du potentiel d'interaction fluide-solide ont été choisis de manière à représenter du silicate pour la phase solide.

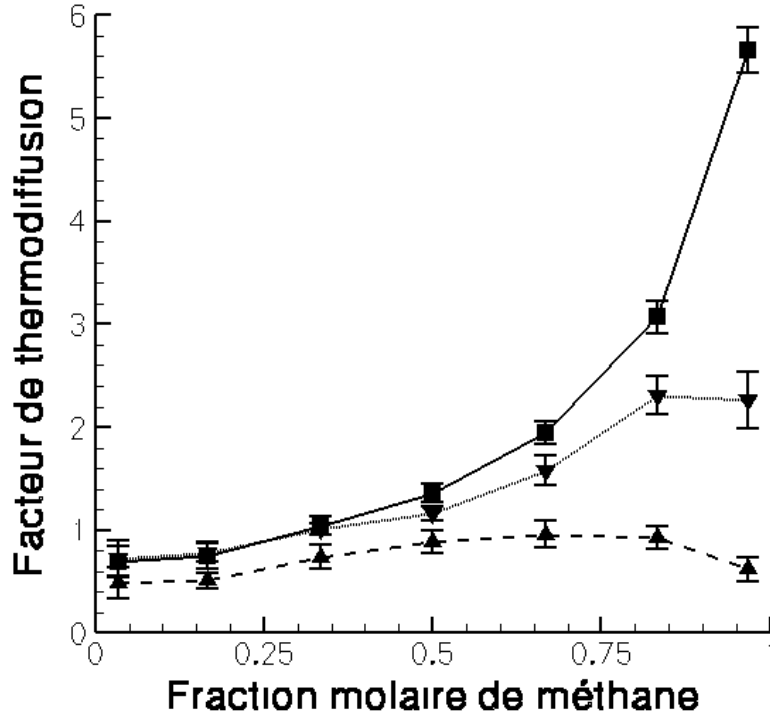


Figure (VI.35) : Facteur de thermodiffusion d'un mélange méthane/*n*-décane confiné dans des pores lamellaires en silicate de différentes largeurs. Les symboles (▼) correspondent à une largeur de 5 nm, et les (▲) à une de 15 nm. Les symboles (■) fournissent les valeurs en fluide libre.

La figure (VI.35) confirme nos tendances précédentes et indique clairement que plus le pore est fin, plus la thermodiffusion décroît, la différence étant accrue pour les fortes proportions de méthane, c'est à dire les grandes valeurs du facteur de thermodiffusion en fluide libre.

Tout comme pour l'influence décrite dans la section précédente, l'interprétation en terme de quantité de *n*-décane adsorbée fonctionne relativement bien pour décrire l'évolution des courbes avec la largeur du pore. En effet la figure (VI.36) montre que dans le pore le plus fin, comme les particules de *n*-décane sont plus adsorbées que dans le pore le plus larges, elles participent moins à la thermodiffusion dans la partie centrale du pore, d'où l'atténuation de la valeur du facteur de thermodiffusion.

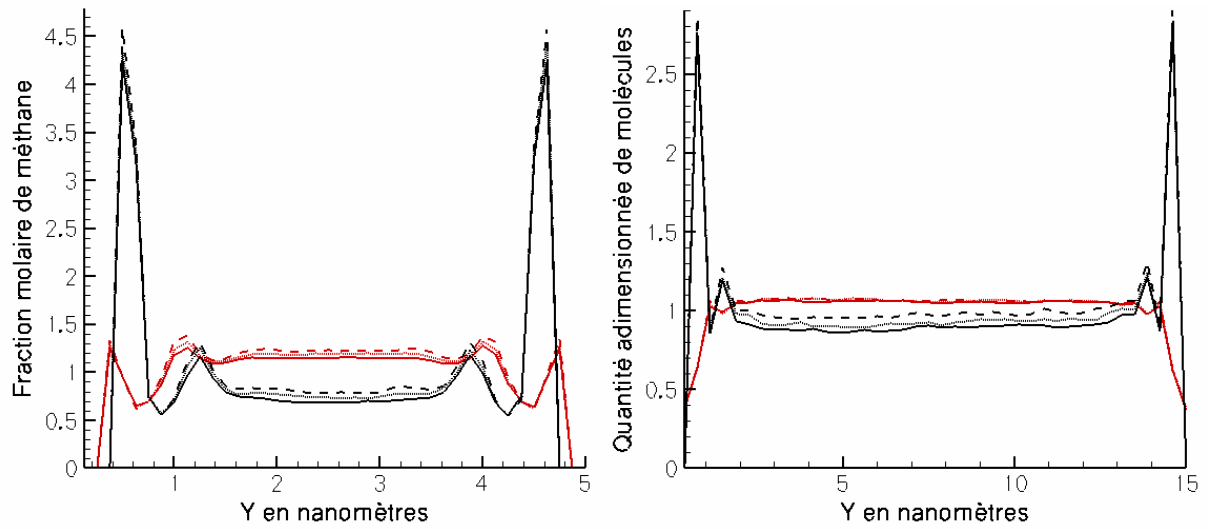


Figure (VI.36) : Répartition hors équilibre dans un mélange méthane/n-décane, pour une fraction molaire de méthane de $2/3$, des molécules de méthane, courbes en rouge et de n-décane, courbes en noir, confinées dans un pore lamellaire de 5nm à gauche et de 15nm à droite. Les courbes en trait plein correspondent à une couche chaude, celles en pointillé à une zone intermédiaire et enfin les courbes en trait discontinu sont associées à une couche froide.

VII) Conclusion

Au travers de cette thèse nous avons entrepris l'évaluation de la thermodiffusion de mélanges fluides binaires et ternaires, dont les molécules sont décrites par des sphères de Lennard-Jones, dans un environnement libre ou confiné par simulation numérique de la dynamique moléculaire. Ce travail peut se décomposer en deux parties distinctes. La première consistait à vérifier qu'il était possible d'appliquer la loi des états correspondants sur cette grandeur de transport croisé et ainsi de déduire des corrélations simples basées sur les paramètres moléculaires du mélange. La seconde était d'estimer l'influence que peut avoir un milieu poreux de géométrie simple, décrit par un potentiel intégré, sur l'amplitude de la thermodiffusion. Ainsi, l'effort n'a pas été porté sur la description moléculaire du fluide et du milieu poreux, mais plutôt sur la possibilité de trouver des paramètres pertinents permettant d'appréhender qualitativement le processus de thermodiffusion, voire d'en estimer la valeur dans diverses configurations.

Cette thèse a largement atteint les objectifs initiaux et a permis d'établir nombre de résultats nouveaux concernant la thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones ; qu'il s'agisse de l'évaluation de l'influence des conditions numériques, du développement de corrélations s'appuyant sur la loi des états correspondants, de l'extension aux mélanges ternaires ou encore de l'appréciation de l'influence d'un milieu poreux simple.

Ce travail a donc consisté en la création d'un programme spécifique de dynamique moléculaire, dont une version parallèle a été développée, permettant l'obtention du facteur de thermodiffusion dans des mélanges fluides binaires et ternaires. L'introduction du milieu poreux, décrit par un simple potentiel intégré, se faisant au travers de deux géométries simples, le pore lamellaire et les sphères composites. Les particules fluides ont été modélisées, sauf dans quelques cas précis, par des sphères molles dont les interactions sont décrites par un potentiel de Lennard-Jones. Pour le calcul de la thermodiffusion, nous avons appliqué une méthodologie de type dynamique moléculaire hors équilibre directe qui permet l'obtention du coefficient associé à ce processus croisé sans l'adjonction de calculs ou d'approximations supplémentaires (Hafskjold et al., 1993). Notre outil permet, combiné à un choix approprié de taille de système et de durée de simulation, d'obtenir dans un temps raisonnable, de l'ordre de la journée sur une machine récente, le facteur de thermodiffusion de ces fluides modèles. Néanmoins, une exploitation industrielle d'un tel code, pour le calcul de l'ensemble des propriétés de transport à la demande et en quelques minutes n'est pas encore envisageable, mais l'évolution de la vitesse de calcul des ordinateurs personnels est telle que dans quelques années une utilisation dans ce cadre soit réaliste.

Une fois les algorithmes implémentés, diverses validations sur des mélanges fluides libres ont été menées. Nous avons tout d'abord vérifié que la dynamique moléculaire hors équilibre directe appliquée à des sphères de LJ était à même de décrire le phénomène de thermodiffusion. Puis nous avons testé la validité et les limites des différents algorithmes de mise hors équilibre, pour n'en conserver qu'un. Il nous a semblé intéressant ensuite d'évaluer l'influence des conditions numériques dans lesquelles les simulations étaient menées, à savoir l'influence de la taille du système, du pas de temps utilisé, du flux de chaleur imposé et enfin de la portée des interactions entre particules fluides. Ceci afin de déduire des conditions qui optimisent la durée des simulations en fonction de la qualité des mesures sur la thermodiffusion par rapport à un système non limité spatialement et temporellement. En outre, nous avons montré que la thermodiffusion est la propriété de transport la plus sensible à ces différents paramètres et qu'**une attention toute particulière devait être portée sur les conditions numériques choisies pour réaliser une simulation numérique de la dynamique moléculaire hors équilibre directe appliquée aux sphères de Lennard-Jones.**

Une fois ce paramétrage défini, nous avons validé notre code de dynamique moléculaire dans différentes configurations pour lesquelles la littérature est abondante. Des comparaisons ont été réalisées avec d'autres résultats de simulation moléculaire, des valeurs provenant d'un modèle thermodynamique et enfin quelques données expérimentales. De celles-ci, il ressort que **les modèles et approximations pour lesquels nous avons opté permettent d'estimer correctement la thermodiffusion dans diverses configurations**. Par contre, il est manifeste que l'utilisation de simples sphères de Lennard-Jones est un facteur limitant quant à l'évaluation quantitative dans des configurations faisant intervenir des molécules complexes. Néanmoins, sur les cas testés, cette approche s'est avérée relativement efficace, notamment sur les petits alcanes linéaires. Cette étape préliminaire a ainsi permis de définir un cadre numérique pour pouvoir comparer de manière exploitable les résultats obtenus sur la thermodiffusion dans diverses configurations.

Dans une deuxième étape, nous avons essayé de déterminer les paramètres moléculaires pertinents associés au processus de thermodiffusion en fluide libre. Pour ce faire des simulations ont été réalisées sur différents mélanges binaires équimolaires, dans des conditions thermodynamiques constantes en variables réduites. Ce faisant, et en supposant la loi des états correspondants comme valide, nous avons séparé la contribution liée à l'état du fluide de celle attachée aux paramètres moléculaires des composés en jeu (Vidal, 1997). Dès lors, en faisant varier la masse molaire, le diamètre atomique et la profondeur de potentiel séparément, nous avons ajusté des corrélations reliant le facteur de thermodiffusion et ces trois grandeurs dans un mélange binaire. Nous avons choisi le facteur de thermodiffusion pour construire les corrélations car contrairement au coefficient de Soret sa valeur, pour un état thermodynamique réduit donné, ne dépend pas du composé de référence. Au travers des résultats, nous avons noté qu'il est possible d'obtenir ces expressions simples, à conditions de choisir correctement la variable caractéristique du mélange associée à l'un de ces paramètres. La forme des différentes corrélations obtenues est en accord avec les quelques développements sur le sujet existant dans la littérature (Chapman et Cowling, 1970). Ces résultats nous ont montré que pour l'état thermodynamique choisi, à savoir un gaz dense supercritique, dans un mélange binaire, **l'espèce ayant la plus grosse masse, le plus petit diamètre atomique et le puit de potentiel le plus profond a tendance à migrer, relativement à l'autre composé, vers les zones froides** de la boîte de simulation.

Puis nous avons réalisé des simulations couplant ces différentes contributions afin de déduire une corrélation globale permettant la prédiction du facteur de thermodiffusion de notre fluide modèle équimolaire à partir des seuls paramètres moléculaires pour l'état thermodynamique considéré. En s'appuyant sur les résultats obtenus pour les contributions séparées, nous avons montré qu'**il est possible de construire une corrélation simple, intégrant les couplages entre les diverses contributions moléculaires, permettant une bonne prédiction de la thermodiffusion dans les mélanges réalistes équimolaires de sphères de Lennard-Jones**. Ces résultats ont montré qu'avec un choix de variables judicieux, la loi des états correspondants peut être utilisée pour prédire la thermodiffusion de sphères de Lennard-Jones.

Par ailleurs, toujours sur des mélanges équimolaires, nous avons évalué l'influence des paramètres d'interactions croisées. Ces derniers, qui sont difficiles à estimer, permettent d'améliorer la précision des résultats obtenus sur les sphères de Lennard-Jones par rapport aux données expérimentales. Les simulations indiquent que la thermodiffusion est extrêmement sensible à ces paramètres. Nous avons même montré que c'est la propriété de transport la plus dépendante de ces deux grandeurs, conformément à ce qui est connu en phase gazeuse (Youssef et al., 1982).

Sur ces mélanges équimolaires, nous avons évalué également les liens possibles entre thermodiffusion, *stretching* et distribution de masse dans des molécules diatomiques. Pour ce faire, nous avons développé une approximation à un fluide du type van der Waals permettant de comparer les résultats obtenus sur des sphères simples avec ceux déduits des molécules diatomiques. Les résultats montrent que **la thermodiffusion n'est pas sensible à la prise en compte ou non du degré de liberté interne lié à l'élongation de la liaison du moins pour les molécules diatomiques**. De plus, conformément aux résultats de (Debuschewitz et Köhler, 2001), nous avons montré qu'il est possible pour les molécules diatomiques de découpler la contribution totale induite par la masse au processus de thermodiffusion en deux parties, l'une liée à la différence de masse et l'autre à la différence de moment d'inertie.

En ce qui concerne les mélanges non équimolaires, nous avons mené des simulations en nous restreignant aux alcanes. Les résultats obtenus indiquent que dans tous les cas, le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire de l'alcane le plus léger. Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible de corrélérer les résultats sur l'ensemble des fractions molaires à conditions de connaître les valeurs du facteur de thermodiffusion à dilution infinie. Or, dans les mélanges d'alcanes testés le rapport entre ces valeurs est approximativement égal au ratio entre les masses molaires des deux composés mis en jeu, sauf dans le cas le plus dissimilaire, le mélange méthane/*n*-hexadécane. A partir de ces différentes constatations, **nous avons montré qu'une bonne estimation du facteur de thermodiffusion dans les mélanges d'alcanes, pour l'ensemble des fractions molaires, à partir de la seule valeur équimolaire est réalisable**. Ainsi, pour l'état thermodynamique considéré, en couplant ce résultat avec la possibilité d'estimer le facteur de thermodiffusion équimolaire, **le facteur de thermodiffusion d'un mélange binaire d'alcanes peut être estimé pour l'ensemble des fractions molaires à partir des seuls paramètres moléculaires** et des corrélations obtenues.

Puis, nous avons cherché à évaluer le comportement de la thermodiffusion de nos particules modèles dans le cas de mélanges ternaires d'alcanes. Les simulations sur de tels mélanges sont intéressantes car elles sont un point d'entrée vers les mélanges multiconstituants, caractéristiques des fluides pétroliers. Les résultats que nous avons obtenus sont très encourageants. En effet, nous avons pu montrer qu'en utilisant une règle de mélange adaptée, **il est réalisable d'estimer la thermodiffusion dans les mélanges ternaires à partir de celle obtenue sur un mélange binaire** dont un des composés est une pseudo espèce déduites de deux composés du mélange ternaires. Partant de ce résultat, nous avons montré qu'à partir des paramètres moléculaires des composés d'un mélange ternaires de sphères de Lennard-Jones, il est possible de prédire correctement la thermodiffusion en utilisant nos corrélations déduites sur des mélanges binaires. On peut dès lors imaginer pouvoir « réduire » un mélange multiconstituants à un mélange binaire équivalent pour ensuite estimer le facteur de thermodiffusion à partir des corrélations obtenues.

Par ailleurs, nous avons cherché également à appréhender l'évolution de la thermodiffusion d'un mélange équimolaire méthane/*n*-décane en fonction de l'état thermodynamique. Nous avons mené des simulations pour différents états supercritiques en se rapprochant du point critique. Il est apparu que **plus l'état thermodynamique est proche de ce point critique, plus la thermodiffusion croît**. Cette augmentation s'accroît au voisinage de ce dernier, confirmant les résultats expérimentaux existants. Néanmoins, ces résultats près du point critique doivent être pris avec précaution, de par le caractère fini, spatialement parlant, de la dynamique moléculaire et de par l'algorithme utilisé qui peut induire des changements de phase au sein de la boîte de simulation.

La dernière étape a consisté à évaluer l'influence d'un milieu poreux intégré sur le mélange méthane/*n*-décane. Le modèle de milieu poreux choisi, à cause de sa simplicité, ne permet de quantifier que les effets d'adsorption et de confinement géométrique d'un

micropore sur la thermodiffusion. Nous avons simulé deux géométries différentes, le pore lamellaire et les sphères composites. Ces dernières peuvent être vues comme des nanoparticules immobiles faisant obstacle au déplacement des molécules du fluide. Pour cette géométrie les résultats indiquent que **le facteur de thermodiffusion décroît avec la porosité**. Mais la complexité géométrique ne nous a pas permis de faire une étude plus approfondie.

Pour le pore lamellaire, différents résultats intéressants ont été obtenus. Tout d'abord, dans certaines conditions, pour de très forts gradients de température, un glissement thermique le long des parois solides, un *thermal creep*, qui engendre des cellules de convection peut apparaître. Cet effet, qui naît quel que soit la nature des rebonds, spéculaires ou diffusifs, peut être assimilé à un effet Marangoni microscopique. En effet, en évaluant la tension interfaciale le long des parois solides nous avons noté que le fluide se déplace effectivement des faibles vers les fortes tensions. Par ailleurs, pour les flux de chaleur les plus forts, il est possible de générer un couplage entre cette convection thermocapillaire et la thermodiffusion, une colonne thermogravitationnelle microscopique en quelque sorte. Néanmoins il reste de nombreuses questions quant aux résultats obtenus dans ces conditions et il faut rester prudent et éviter des déductions hâtives.

Dans des conditions de simulation où ce glissement thermique devient négligeable, nous avons pu établir quelques règles concernant l'évolution de la thermodiffusion avec les caractéristiques du pore lamellaire. L'ensemble de ces tendances est guidé par la proportion de molécules de *n*-décane physisorbée sur les parois solides et ceci est propre à l'état thermodynamique considéré. En effet, plus cette proportion est importante plus la thermodiffusion décroît, voire même change de signe, car le *n*-décane « immobilisé » près des parois ne participe plus à la migration engendrant le gradient de fraction molaire, contrairement à ce qui se passe en fluide libre où il est le principal moteur du gradient mesuré. Ainsi, **d'une manière générale, plus un pore est fin et plus le potentiel d'attraction fluide-solide est fort, plus la thermodiffusion décroît**. Néanmoins, nous avons noté que pour une gamme très large de tailles et de profondeurs de potentiel d'interaction fluide-solide, la thermodiffusion est très faiblement altérée par l'introduction du pore lamellaire. Ceci indiquant que **le confinement géométrique ne semble pas avoir un effet prépondérant sur ce processus de transport**, malgré la taille extrêmement petite des pores simulés. Cette faible influence peut probablement être imputée au fait que **l'effet du confinement est du même ordre sur le coefficient de thermodiffusion et sur celui de diffusion mutuelle** (Shapiro, 2002), or le facteur de thermodiffusion est proportionnel au rapport des deux.

Par ailleurs, ces règles générales concernant la thermodiffusion d'un fluide confiné dans un pore lamellaire intégré doivent être modulées par la nature des rebonds choisis, spéculaires ou diffusifs. En effet, le comportement de ce processus de transport bien que similaire pour les deux approches, diffère parfois. Ainsi, **dans le cas de rebond diffusif, la thermodiffusion est moins altérée par la profondeur du potentiel d'interaction fluide-solide et la réduction de la largeur du pore que dans le cas spéculaire**. Ceci car les effets liés à la structuration du fluide altèrent moins le comportement du fluide que dans le cas de rebonds spéculaires. Notamment, il peut y avoir une migration des particules liée à la thermodiffusion, d'amplitude non négligeable, dans les zones adsorbées.

Il reste cependant de nombreux points à compléter, dont certains peuvent être résolus notamment au travers d'une campagne de simulations additionnelles. Ainsi, il nous semble possible d'envisager une étude plus systématique de l'influence de l'état thermodynamique sur la thermodiffusion. Ce faisant, en partant des corrélations déduites pour l'état thermodynamique considéré dans ce travail, il est envisageable de déduire de ces résultats l'expression des coefficients introduits dans nos corrélations en fonction de l'état thermodynamique considéré. Dès lors, en se basant sur la loi des états correspondants, il serait

possible de prédire le facteur de thermodiffusion d'un mélange de sphères de Lennard-Jones à partir des paramètres moléculaires et des variables thermodynamiques. Ces corrélations seraient probablement mises à mal près du point critique, mais elles permettraient d'obtenir une estimation de la thermodiffusion dans de très nombreuses configurations au prix d'un calcul minime. Il serait également intéressant d'introduire un paramètre du type facteur acentrique pour prendre en compte l'influence de la distribution de masse que nous avons introduite en fonction des moments d'inertie, afin de se ramener aux mêmes variables d'entrée que celles utilisées pour des équations d'état cubique et ainsi obtenir des corrélations basées sur un même jeu de variables.

Fort de ces corrélations basées sur nos premiers résultats, il serait possible dès lors de les implémenter dans un code d'évaluation de l'état initial d'un gisement pour en améliorer les prédictions en prenant en compte correctement la thermodiffusion. L'ajout de ces lois dans un modèle macroscopique serait d'ailleurs un bon test de la validité de nos corrélations, simplement par la vérification du fait que les résultats obtenus seraient améliorés.

Par ailleurs, il est important que continuent à se développer des simulations sur des modèles moléculaires plus réalistes qui permettront d'utiliser la dynamique moléculaire comme un véritable outil prédictif (Simon, 1997). Ces méthodes fourniront alors une base de données à moindre frais qui permettra notamment de tester la validité de corrélations déduites sur des systèmes simples. Notre travail a d'ailleurs beaucoup profité de ceux menés par l'équipe de Bernard Rousseau de l'Université d'Orsay.

Il serait également utile que de nouvelles campagnes de mesure de la thermodiffusion puissent être menées, notamment en microgravité, afin de tester la possibilité de transposer sur des mélanges réels nos résultats et constatations valables dans le cadre des approximations effectuées. Ces données expérimentales permettraient de plus d'être une bonne base pour l'amélioration des potentiels existants tant au niveau des paramètres directs que croisés.

Concernant le milieu poreux, les résultats, bien qu'encourageants, souffrent d'une limitation dans l'interprétation de par la complexité des phénomènes mis en jeu et ceci malgré la simplicité des modèles utilisés. Il est probable que des comparaisons plus nombreuses avec les résultats obtenus sur des structures poreuses mieux modélisées (Colombani et al., 2002, 2003), permettront néanmoins de dégager des informations assez générales sur l'influence d'une structure microporeuse sur la thermodiffusion. Le passage à un milieu poreux réaliste et représentatif reste néanmoins pour l'instant utopique en utilisant les seuls outils de la dynamique moléculaire. Il semble nécessaire dans ces conditions de faire appel à des méthodes mésoscopiques pour résoudre cette difficulté, par exemple une approche du type Dissipative Particle Dynamics (Espagnol et Serrano, 1999).

Il existe par ailleurs une autre voie qui mériterait d'être explorée, celle qui engendrerait un lien plus fort entre dynamique moléculaire et mécanique des fluides macroscopique. Pour ce faire plusieurs démarches sont possibles, la première serait d'utiliser des méthodes de simulation à l'échelle mésoscopique qui, tout en s'appuyant sur une dynamique microscopique, introduisent des concepts macroscopiques, dissipation visqueuse, mouvement Brownien etc. La deuxième qu'il est possible d'envisager à court terme, serait d'utiliser la dynamique moléculaire comme un outil permettant de déduire les coefficients apparaissant dans les équations macroscopiques, qu'ils soient classiques ou nés d'une décomposition mathématique et de ce fait difficilement accessibles expérimentalement (Caltagirone et Vincent, 2001). Enfin, dans un avenir à moyen terme, on pourrait imaginer la dynamique moléculaire comme l'ultime étape d'un raffinement de maillage arrivant aux limites de la mécanique des milieux continus notamment dans les problèmes liés aux interface, point triple, ligne de contact dynamique, longueur de glissement. Elle permettrait très localement de fournir des informations au code macroscopique qui ferait appel à elle de manière dynamique et localisée afin de lui fournir une information manquante et d'introduire plus de « physique »

lors des simulations. Un bon exemple d'une telle méthodologie peut être trouvé dans (Wagner et al., 2002).

Enfin, nous avons également essayé au travers de cette thèse de proposer différents travaux annexes envisageables qui sont conciliés dans le corps de ce présent document. Ces derniers n'ont pu être menés à terme pour certains, de par un manque de temps et de connaissances parfois, ou n'ont été que partiellement évoqués et non décrits explicitement afin de garder une certaine cohérence dans le document.

A. Annexe A

La formulation de la Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles part du principe qu'au voisinage de l'équilibre, où les flux, \mathbf{J}_i , ainsi que les forces engendrant ces flux \mathbf{F}_k sont petits, on peut admettre l'existence d'un lien linéaire, développement au premier ordre, entre ces flux et ces forces tel que :

$$\mathbf{J}_i = \sum_k L_{ik} \mathbf{F}_k \quad (\text{A.1})$$

où i et k caractérisent la nature de la force thermodynamique ou du flux induit (chaleur, masse, quantité de mouvement, etc.) et les L_{ik} sont les coefficients phénoménologiques associés, appelés aussi parfois coefficients cinétiques (Landau et Lifchitz, 1994).

À partir de considération sur la micro-réversibilité et en supposant le système ergodique, Onsager montra qu'en l'absence de champ magnétique, les coefficients mutuels obéissent à la relation de réciprocité (de Groot et Mazur, 1984) :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{A.2})$$

En utilisant le principe de symétrie de Curie, les L_{ik} , avec $k \neq i$, qui caractérisent le couplage entre deux processus irréversibles, sont nuls quand les phénomènes mis en jeu ne sont pas de même nature tensorielle.

En introduisant la notion de production d'entropie locale par unité de volume σ :

$$\sigma = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i = \sum_i \sum_k L_{ik} \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{F}_i \geq 0 \quad (\text{A.3})$$

il est possible de déterminer l'état stationnaire vers lequel tend le système, qui est défini comme l'état pour lequel la production d'entropie est minimale (théorème de Prigogine) (Prigogine et Kondepudi, 1999).

Pour le cas qui va nous intéresser, les deux processus mis en jeu correspondent l'un à la diffusion thermique, l'autre à la diffusion de masse. Il règne alors des imprécisions quant à la définition des flux, (voir par exemple (Bruhat, 1968) et (Prigogine et Kondepudi, 1999)). Une analyse précise et détaillée, permettant d'éviter les erreurs, peut être trouvée dans (de Groot et Mazur, 1984) ou dans (Hafskjold et al., 1994). Pour le transport de masse et de chaleur, la production d'entropie d'un système de pression uniforme constitué de n espèces peut s'écrire comme :

$$\sigma = -\mathbf{J}_U \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \left[\nabla \left(\frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_n}{T} \right] \quad (\text{A.4})$$

où \mathbf{J}_U est le flux d'énergie interne, \mathbf{J}_k le flux de masse de l'espèce k , T la température, μ_k et \mathbf{F}_k respectivement le potentiel chimique et une force externe, par exemple la gravité, agissant sur le composé k . Par ailleurs, dans la relation (A.4), un des flux, celui de \mathbf{J}_n a été éliminé en utilisant le fait que $\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0$ et en introduisant la différence $\mu_k - \mu_n$. Le flux de masse et le flux d'énergie interne utilisé dans (A.4) sont établis dans un référentiel barycentrique. Dans ces conditions le flux de chaleur \mathbf{J}_q peut être déduit du flux d'énergie interne par :

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_U - \sum_{k=1}^{n-1} (h_k - h_n) \mathbf{J}_k \quad (\text{A.5})$$

où h_k est l'enthalpie spécifique partielle du composé k . Ceci étant posé, il est possible de définir le flux de chaleur \mathbf{J}_q et le flux de masse \mathbf{J}_i sous la forme (II.1) :

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{[\nabla_T (\mu_k - \mu_n) - \mathbf{F}_k + \mathbf{F}_n]}{T} - L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \frac{[\nabla_T (\mu_k - \mu_n) - \mathbf{F}_k + \mathbf{F}_n]}{T} \quad (\text{A.7})$$

où les L_{nm} sont les coefficients cinétiques associés aux différents modes de transport. Dans ces équations les coefficients croisés L_{iq} et L_{qk} sont caractéristiques du phénomène de thermodiffusion, correspondant respectivement à l'effet Dufour et à l'effet Soret en phase condensée. Les L_{ik} sont, quant à eux, associés à la diffusion de masse et les L_{qq} à la conduction thermique.

Par ailleurs, ce formalisme, qui permet d'exprimer proprement le lien entre flux de masse et gradient de température induit par la thermodiffusion, possède néanmoins une faiblesse : les coefficients phénoménologiques introduits sont des grandeurs difficilement mesurables expérimentalement. À partir de là, même s'il est possible au travers d'approximations ou de simulations d'obtenir une estimation de ces coefficients, une difficulté réside pour faire la connexion avec des grandeurs mesurables (Medvedev et Shapiro, 2003).

Afin de faire le lien avec les équations phénoménologiques utilisées expérimentalement, il est utile d'étudier le cas classique d'un mélange binaire. Dans ces conditions, il faut réécrire les équations (A.6) et (A.7) en utilisant la relation :

$$\nabla \mu_m = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_m}{\partial w_i} \nabla w_i = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_m}{\partial x_i} \nabla x_i \quad (\text{A.8})$$

où w_i et x_i sont respectivement les fractions massiques et molaires du composé i définies comme :

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_j N_j M_j} \quad (\text{A.9})$$

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} \quad (\text{A.10})$$

avec N_i et M_i le nombre de moles et la masse molaire du composé i . Ces définitions impliquent que :

$$\sum_i w_i = \sum_i x_i = 1 \quad (\text{A.11})$$

Les équations phénoménologiques deviennent, pour un mélange binaire sans forces externes, en utilisant les fractions massiques :

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{\partial \mu_1 / \partial w_1}{w_2 T} \nabla w_1 \\ J_q &= -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \frac{\partial \mu_1 / \partial w_1}{w_2 T} \nabla w_1 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

avec $L_{1q} = L_{q1}$.

De plus, dans ce système d'équation, selon (A.3) :

$$\begin{aligned} L_{qq} &\geq 0, \quad L_{11} \geq 0 \\ L_{qq} L_{11} &\geq L_{1q}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

ce qui n'implique pas de signe défini pour le coefficient lié à la thermodiffusion, mais seulement une limitation quant à son amplitude.

B. Annexe B

Production d'entropie minimale.

Il est intéressant par ailleurs de noter une conséquence du principe de production d'entropie minimum. En effet à l'état stationnaire, pour lequel les flux de masses sont nuls, en considérant l'effet Dufour comme négligeable, la production d'entropie se réduit à :

$$\sigma = -\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = \lambda \frac{\nabla T \cdot \nabla T}{T^2} \quad (\text{B.1})$$

où λ est la conductivité.

Or, comme dans nos simulations nous imposons au système la température moyenne et un flux d'énergie constant, afin que la condition

$$\int_V \sigma dV \rightarrow \min, \quad (\text{B.2})$$

soit respectée, il faut nécessairement que

$$\nabla T \rightarrow \min. \quad (\text{B.3})$$

Comme \mathbf{J}_q est imposé, pour avoir une production d'entropie minimale il vient que :

$$\lambda \rightarrow \max. \quad (\text{B.4})$$

Ainsi le principe de production d'entropie minimale de Prigogine implique, en considérant l'effet Dufour comme négligeable, une migration des espèces de telle manière qu'elle maximisera la conductivité thermique du système.

Dès lors, il semble possible d'estimer le signe de la thermodiffusion dans un mélange binaire en utilisant une corrélation simple pour obtenir la conductivité thermique du mélange à partir des conductivités de chacune des espèces λ_1 et λ_2 , le problème étant de trouver une « bonne » corrélation permettant une telle analyse. Il existe de nombreux modèles mais la plupart peuvent s'écrire de manière généralisée sous la forme :

$$\lambda^{-1} = x_1 \lambda_1^{-1} + x_2 \lambda_2^{-1} + \beta \lambda_1 \lambda_2 \quad (\text{B.5})$$

où β est un coefficient caractéristique du mélange qui, suivant son expression, permet de retrouver différents modèles (Reid et al., 1987).

Ainsi en utilisant (B.4) et (B.5) on peut déduire que le composé dont la conductivité thermique augmente le plus vite avec la température (ce qui est le cas général) aura plus tendance à migrer relativement à l'autre espèce vers les zones les plus chaudes.

Nous avons tenté, sur une idée de François Montel, en s'appuyant sur les deux relations précédentes à partir d'un développement limité et d'un modèle idéalisé du système sur lequel on applique le flux de chaleur, de déterminer le signe de la séparation, mais aucun résultat probant n'a pu être obtenu.

Il est aussi intéressant de noter que cette approche est similaire dans la démarche conceptuelle à celle proposée par (Kramers et Broeder, 1948), qui énonce que le coefficient Soret d'un mélange binaire est lié à la différence relative de la variation de mobilité des espèces par rapport à la température.

Si l'on essaye de transposer ce concept, eq. (B.4), à des notions microscopiques, cela signifie que les particules qui transportent le plus facilement de l'énergie vont avoir tendance à migrer vers les zones chaudes afin d'optimiser les transferts. Cette évolution est cohérente avec les résultats présentés dans le chapitre IV. En effet les particules les plus légères, donc les plus mobiles, ayant le plus fort potentiel d'interaction, soit les plus énergétiques, et les plus grosses, donc ayant le rayon d'interaction le plus grand, ont tendance à migrer, relativement aux autres vers les zones chaudes.

C. Annexe C

Chaleur de transport.

La plupart des modèles basés sur la TPI font appels à la définition des chaleurs de transport (ou chaleur de transfert) du composé i , Q_i , car elles permettent de définir les flux de matière et de chaleur en fonction uniquement de cette force thermodynamique (de Groot et Mazur, 1984), (Montel, 1994). Dès lors, l'expression du coefficient de Soret peut s'exprimer en fonction de ces seules chaleurs de transport et non en fonction de deux coefficients phénoménologiques. Ces grandeurs, très synthétiques d'un point de vue formel, correspondent physiquement à la quantité d'énergie transportée au travers d'un plan par mole du composé i en l'absence de gradient de température. Dans un mélange à n constituants elles s'écrivent :

$$\mathbf{J}_u = \sum_{i=1}^{n-1} Q_i \mathbf{J}_i, \quad (\text{avec } \nabla T = 0) \quad (\text{C.1})$$

Par ailleurs ces grandeurs de transports peuvent être définies également à partir du flux de chaleur, on parle alors de chaleurs de transport réduites Q_i^* qui s'écrivent comme :

$$\mathbf{J}_q = \sum_{i=1}^{n-1} Q_i^* \mathbf{J}_i, \quad (\text{avec } \nabla T = 0) \quad (\text{C.2})$$

En utilisant les équations phénoménologiques (A.1) on peut les exprimer en fonction des différents coefficients cinétiques dont la matrice est symétrique :

$$Q_i^* = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^{-1} L_{kq} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} L_{ki}^{-1} \quad (\text{C.3})$$

La chaleur de transport réduite a une grande importance sur le plan de l'analyse de la structure des fluides étudiés. De son étude, on déduit de nombreuses informations concernant les forces à courte et moyenne portée, du type de celles dites de van der Waals (Bruhat, 1968).

En considérant que le système est en équilibre hydrostatique, la relation de Gibbs-Duhem peut s'écrire pour les chaleurs de transports réduites comme :

$$\sum_{i=1}^n x_i Q_i^* = 0 \quad (\text{C.4})$$

Ainsi pour un mélange binaire, en négligeant les forces de pesanteur, on peut déduire de (II.2), (II.7), (C.2) et (C.4) l'expression du facteur de thermodiffusion en fonction de la différence de chaleur de transport entre les deux composés,

$$\alpha_T = \frac{Q_2^* - Q_1^*}{x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)} \quad (\text{C.5})$$

Cette définition de la thermodiffusion, processus irréversible par excellence, utilisant des grandeurs définies à l'équilibre, les chaleurs de transport, peut paraître paradoxale (Georis, 1999). Ce paradoxe peut être partiellement levé, en prenant en compte le postulat de l'équilibre local qui est à la base de la formulation de la TPI. Néanmoins, la notion de « local » n'est pas toujours explicite et peut même parfois amener à des contestations sur son applicabilité d'où l'apparition de formalisme tel celui de la thermodynamique irréversible étendue (Jou et al, 2001). Une incertitude règne quand à l'applicabilité de cette notion notamment lors des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre (Evans et Morris, 1990), (Perronace, 2001). Il semble même qu'une différence non négligeable dans certains cas existe, pour un mélange soumis à une force extérieure, entre une propriété thermodynamique (température, pression) calculée à partir de sa définition à l'équilibre et à partir d'une définition hors équilibre (Jou et al, 2001) qui prend en compte explicitement l'aspect gradient.

D. Annexe D

Dynamique du point matériel.

Bien qu'étant une méthode numérique de simulation à l'échelle microscopique, la dynamique moléculaire est basée sur le formalisme de la dynamique du point matériel en mécanique classique. Certaines méthodes hybrides introduisent les aspects quantiques dans le calcul de l'évolution temporelle du système par un couplage direct avec des programmes faisant appel à l'équation de Schrödinger, mais ceci ne concerne pas les travaux présentés dans cette thèse. En mécanique classique, dans le formalisme lagrangien, le mouvement de N particules en interaction, dans un espace à D dimensions, peut être décrit par $D \times N$ équations couplées qui s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})}{\partial q_i} \quad (\text{D.1})$$

où les $D \times N$ q_i et \dot{q}_i sont respectivement, les coordonnées et les vitesses généralisées. $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ est le Lagrangien du système :

$$L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = E_c(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) - U(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \quad (\text{D.2})$$

où E_c représente l'énergie cinétique et U l'énergie potentielle.

Il est intéressant de noter que l'expression (D.1) peut s'obtenir en appliquant le principe de Hamilton, par la recherche du minimum de l'intégrale temporelle du Lagrangien, appelée aussi action et notée A :

$$A = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) dt \quad (\text{D.3})$$

Cette minimisation de l'intégrale A correspond au principe de moindre action. On voit dès lors apparaître un concept complémentaire à celui de la mécanique newtonienne qui veut que l'état de mouvement d'une particule à chaque étape de sa trajectoire soit engendré par l'état de mouvement immédiatement antérieur. Compte tenu des forces s'appliquant sur la dite particule à l'instant et au lieu considérés, le mouvement d'une particule à un instant quelconque est entièrement déterminé en mécanique classique par la considération de son état final. Par ailleurs le principe de moindre action se comprend bien grâce à la mécanique quantique appliquée au trajet de la lumière (Feynman, 1980, 1987). Pour (Balibar, 2000), il traduit même le caractère éminemment quantique de la nature. Ceci est peut paraître paradoxal, mais on voit ainsi que pour certains principes fondamentaux de la mécanique classique, on trouve une explication plus générale dans la mécanique quantique.

Par ailleurs, en coordonnées cartésiennes \mathbf{r}_k , le système d'équation (D.1) devient la deuxième loi de Newton :

$$m_k \ddot{\mathbf{r}}_k = \mathbf{F}_k \quad (\text{D.4})$$

où m_k est la masse de la particule k et \mathbf{F}_k la force totale s'exerçant sur cette particule :

$$\mathbf{F}_k = \nabla_{\mathbf{r}_k} L = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U \quad (\text{D.5})$$

Par la suite nous ne nous intéresserons qu'à un espace tridimensionnel ($D=3$). Dans le formalisme Lagrangien les $3N$ équations différentielles à traiter sont du second ordre, mais il est possible, en utilisant le formalisme Hamiltonien, d'écrire l'évolution du système avec $6N$ équations différentielles du premier ordre (Caffarel, 1996). L'Hamiltonien H , qui est égal à l'énergie totale du système pour un système isolé est défini par :

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = E_c(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) + U(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \quad (\text{D.6})$$

où p_i la quantité de mouvement généralisée est définie par :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (\text{D.7})$$

Ainsi, il est possible d'écrire les $6N$ équations différentielles du premier ordre appelées équations canoniques de Hamilton :

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (\text{D.8})$$

Dans le cas de coordonnées cartésiennes les équations d'Hamilton prennent la forme conservative suivante :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_k = \frac{\mathbf{p}_k}{m_k} \\ \dot{\mathbf{p}}_k = -\nabla_{\mathbf{r}_k} U = \mathbf{F}_k \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

L'énergie potentielle U une fois correctement exprimée et en l'absence de champs extérieurs, la quantité de mouvement totale et l'énergie totale du système sont conservées.

E. Annexe E

Paramètres moléculaires.

Comme nous le précisons précédemment afin de pouvoir réaliser des simulations sur des mélanges réalistes, il est important d'avoir une estimation correcte des deux paramètres du potentiel de Lennard-Jones, σ et ε , pour chaque espèce traitée. Ces deux grandeurs seront déterminées à partir de résultats en corps purs, et utilisées combinées aux règles (III.17) et (III.18) afin de simuler des mélanges. Par ailleurs, la plupart des techniques donnent des résultats qui diffèrent, mais ceci est en particulier dû au fait que très souvent l'influence des deux paramètres est couplée et donc il n'existe pas de solution unique.

La technique la plus simple pour déterminer ces grandeurs est de les déduire de la position d'un point caractéristique dans l'espace thermodynamique réduit dont on connaît les composantes expérimentalement pour le composé considéré (Zhu et al., 2002). Le point thermodynamique caractéristique le plus adapté est le point critique, car le comportement du fluide étudié diffère fortement en ce point et il est donc relativement facilement localisable par simulation moléculaire.

De nombreuses études ont été menées afin de situer dans l'espace thermodynamique réduit le point critique d'un fluide de Lennard-Jones. La difficulté vient du fait que l'étude est fortement altérée par les effets de taille finie (Litniewski, 2001), et que le comportement thermodynamique du fluide dépend, entre autre, du rayon de coupure (Shi et Johnson, 2001). Nous avons choisi de prendre les valeurs les plus couramment utilisées c'est-à-dire $\rho_c^* = 0,31$, $T_c^* = 1,313$ et $P_c^* = 0,13$ et ceci même s'il semble que ces dernières surévaluent la position du point critique pour les conditions numériques de nos simulations. La figure (E.1) représente, pour un fluide de Lennard-Jones, la ligne de coexistence liquide/gaz près du point critique pour une simulation ayant les mêmes paramètres numériques que ceux que nous avons utilisés.

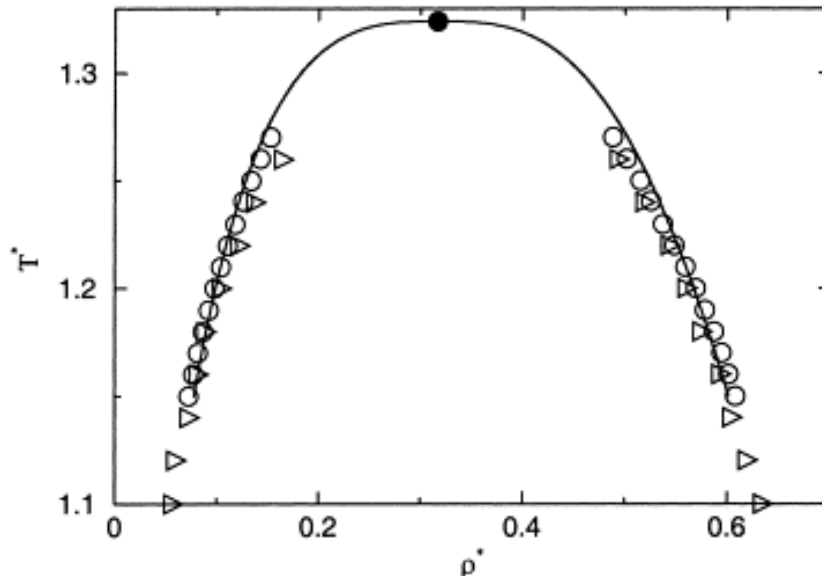


Figure (E.1) : Diagramme de phase d'un fluide de Lennard-Jones pour un potentiel tronqué à $2,5\sigma$ avec correction à longue distance tiré de (Shi et Johnson, 2001). Les symboles ouverts représentent des résultats par simulation moléculaires, la ligne continue est un ajustement basé sur une loi puissance et le cercle plein correspond au point critique extrapolé.

Dès lors en connaissant la position du point critique T_c et P_c d'un composé i , il est possible de déduire les paramètres moléculaires grâce aux relations (III.21) et (III.23) qui deviennent :

$$\varepsilon_i = \frac{k_b T_c}{1,313} \quad (\text{E.1})$$

$$\sigma_i^3 = \frac{0,13k_b T_c}{1,313P_c} \quad (\text{E.2})$$

Ces relations, couplées à un modèle de la diffusion de masse, donnent des résultats très satisfaisant en mélange fluide par rapport à ceux déduits par dynamique moléculaire sur des sphères de Lennard-Jones (Zhu et al., 2002).

Dans le même esprit, il est possible également de chercher, par le biais de simulation Monte-Carlo, à faire concorder données expérimentales d'équilibre de phase calculées avec des résultats expérimentaux. Cette approche appliquée aux mélanges permet, à partir des données en corps purs, d'obtenir également les coefficients d'interactions croisées des relations (III.17) et (III.18).

Une autre voie pour déduire ces paramètres, est d'utiliser une équation d'état macroscopique de fluide de Lennard-Jones, et de chercher à optimiser les paramètres afin de faire coïncider au mieux les résultats obtenus avec ceux provenant de données expérimentales (Sun et Teja, 1998). Ceci est devenu possible grâce aux nombreux progrès qui ont été réalisés dans le développements d'équations d'état de fluide de Lennard-Jones, qui sont maintenant à même de reproduire très correctement les résultats des simulations moléculaires (Hess, 1999), (Liu et al., 2000), (Tang et Lu, 1999). En appliquant cette technique aux mélanges, il est possible de déduire également les paramètres d'interactions croisées. (Sun et Teja, 1998) ont obtenu en utilisant cette approche des lois de corrélations simples pour les paramètres du potentiel de Lennard-Jones d'alcane normaux. Au cours de ce travail, sauf quand cela sera spécifié, nous avons utilisé ces corrélations pour déduire les paramètres moléculaires des alcanes étudiés. Par ailleurs, ces auteurs ont postulé, du fait de leur bagage de thermodynamicien, que la profondeur du puit de potentiel était dépendante de la température de la manière suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \sqrt{T} \quad (\text{E.3})$$

Ils ont obtenu une expression générale pour les paramètres σ , ε_0 et ε_1 :

$$Z = D_1 + D_2 N_c^{D_3} \quad (\text{E.4})$$

où Z représente σ , ε_0 ou ε_1 , N_c est le nombre de carbone de l'alcane et D_1 , D_2 et D_3 sont des constantes qui dépendent du paramètre évalué. Les valeurs de ces constantes sont consignées dans le tableau (E.1). Celles ci sont définies de manière à obtenir σ en Angströms et les ε/k_B en Kelvins et racine carré de Kelvins.

	D_1	D_2	D_3
σ	1,5899	1,9226	0,434
ε_0	-13,669	160,25	0,79949
ε_1	4,9145	-3,5292	0,85234

Tableau (E.1) Paramètres de l'équation (E.4) pour des n-alcane

Il est possible de déduire également ces deux paramètres à partir de données expérimentales sur des grandeurs dynamiques. En effet, il existe des relations en phase gazeuse peu dense décrivant bien les propriétés de transport (Chapman et Cowling, 1970). Dès lors, pour obtenir les paramètres moléculaires de Lennard-Jones il suffit de les ajuster pour que les propriétés de transport calculées coïncident avec les données expérimentales,

notamment sur la viscosité. Cette technique donne des résultats assez différents de ceux obtenus par ajustement sur des données thermodynamiques. De plus, les coefficients du potentiel de Lennard-Jones ne sont paramétrables qu'à partir de données en phase gazeuse peu dense, ce qui limite leur domaine d'utilisation.

Enfin, en s'appuyant sur la loi des états correspondants appliquée aux propriétés de transport en utilisant les relations (III.25) ou (III.26), ces paramètres peuvent être évalués (Boon et Yip, 1991). Il suffit pour cela que les résultats concordent entre eux, c'est à dire que la loi des états correspondants soit vérifiée pour différents corps purs. Cette technique nécessite des données expérimentales sur les propriétés de transport qui n'existent pas toujours. De même que pour l'approche précédente cette technique engendre des paramètres moléculaires assez différents de ceux déduits par des méthodes basées sur des données statiques.

Au travers de ces différentes approches possibles, un problème important est mis en exergue, est-ce que les paramètres moléculaires déduits de données thermostatiques ou dynamiques peuvent être les mêmes ? Cette question est directement liée au fait qu'il est difficile de savoir si un modèle fluide, tel celui basé sur le potentiel de Lennard-Jones, peut permettre une modélisation correcte des aspects statiques et dynamiques d'un fluide simultanément.

F. Annexe F

Grandeur	Définition en unité de Lennard-Jones
Masse volumique	$T^* = \frac{k_b T}{\epsilon_x}$
Température	$\rho^* = \frac{N \sigma_x^3}{V}$
Pression	$P^* = \frac{P \sigma_x^3}{\epsilon_x}$
Temps	$t^* = \frac{t}{\sigma_x} \left(\frac{\epsilon_x}{m_x} \right)^{1/2}$
Volume	$V^* = \frac{V}{\sigma_x^3}$
Rayon de coupure	$r_c^* = \frac{r_c}{\sigma_x}$
Potentiel de LJ	$U_{LJ}^* = \frac{U_{LJ}}{\epsilon_x}$
Flux de chaleur	$J_U^* = J_U \frac{\sigma_x^3}{\epsilon_x} \left(\frac{m_x}{\epsilon_x} \right)^{1/2}$
Conductivité thermique	$\lambda^* = \lambda \frac{\sigma_x^2}{k_B} \left(\frac{m_x}{\epsilon_x} \right)^{1/2}$
Diffusion de masse	$D^* = \frac{D}{\sigma_x} \left(\frac{m_x}{\epsilon_x} \right)^{1/2}$

G. Annexe G

Moyennes statistiques.

Toutes les propriétés déduites des simulations de la dynamique moléculaire sont basées sur des moyennes spatio-temporelles. Le comportement de ces moyennes, ainsi que les fluctuations qui leur sont associées permettent d'avoir des informations relativement complètes sur les systèmes étudiés. Afin d'optimiser la quantité d'information que l'on peut déduire d'une simulation donnée, la collecte des résultats doit être réalisée avec une attention toute particulière. En effet, en dynamique moléculaire, il est courant que les grandeurs calculées à un pas de temps ne soient pas indépendantes de celles évaluées à l'itération précédente, elles sont corrélées. Or, dans ce cas, la quantité d'information contenue dans la totalité des valeurs collectées est inférieure à celle comprise dans le même ensemble de valeurs non corrélées. Ainsi, une bonne technique d'échantillonnage des résultats obtenus peut permettre d'optimiser la durée des simulations à réaliser. Des travaux sur les solides ioniques (Li, 1993), qui présentent des temps de corrélations inférieurs, a priori, à ceux des liquides, ont montré qu'un échantillonnage tous les 20 pas de temps permettait d'obtenir des données moins corrélées. La difficulté lors de la recherche d'un échantillonnage optimal, réside dans la forte dépendance des corrélations avec la grandeur étudiée ainsi qu'avec l'état thermodynamique simulé. Une bonne analyse de ces problèmes statistiques en simulation moléculaire peut être trouvée dans (Allen et Tildesley, 1987).

Par ailleurs, un postulat latent à tous les résultats que nous allons présenter est celui dit d'ergodicité, qui implique une équivalence entre moyenne spatiale et moyenne temporelle (Haile, 1992).

Pour un ensemble de N_s mesures statistiquement indépendantes d'une grandeur ergodique quelconque, x_i , la moyenne $\langle X \rangle$, l'écart type $ect(X)$, et l'erreur statistique $Err(X)$, s'expriment par les relations suivantes :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} x_i \quad (\text{F.1})$$

$$ect(X) = \sqrt{\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} (x_i - \langle X \rangle)^2} \quad (\text{F.2})$$

$$Err(\langle X \rangle) = \frac{ect(X)}{\sqrt{N_s}} \quad (\text{F.3})$$

Dans le cas où ces valeurs sont corrélées avec un temps de corrélation τ_X l'erreur statistique s'écrit alors :

$$Err(\langle X \rangle) = \sqrt{2\tau_X} \frac{ect(X)}{\sqrt{N_s}} \quad (\text{F.4})$$

La valeur de τ_X peut être calculée pour une grandeur donnée grâce à la fonction d'autocorrélation de X . À titre indicatif, (Simon, 1997) a trouvé que pour un mélange liquide méthane/*n*-décane à température ambiante, la valeur de ce temps de corrélation était de l'ordre d'une dizaine de picosecondes.

Dans la suite de ce document, les valeurs des résultats présentés correspondent aux moyennes et les barres d'erreurs aux erreurs statistiques.

Nous avons opté pour deux techniques différentes afin d'effectuer au mieux l'échantillonnage sans introduire un accroissement des temps de calculs trop important. Pour les grandeurs évaluées sur l'ensemble de la boîte de simulation, une moyenne des mesures est calculée tous les 50 pas de calcul. Ces moyennes sont alors sauvegardées dans des sous blocs.

L'étude statistique est effectuée sur les valeurs de ces sous blocs. Ainsi le biais, introduit par les corrélations à court terme, peut être évité tout en perdant pas de l'information. Pour le calcul des grandeurs locales, la méthode précédente deviendrait très vite très coûteuse en temps de calcul, c'est pourquoi l'échantillonnage a été réalisé uniquement tous les 50 pas de calcul. Néanmoins, il est probable qu'une analyse statistique plus poussée et adaptée à chaque simulation permettrait de limiter la durée des simulations pour des barres d'erreurs similaires.

Echantillonnage spatial

Il parfois nécessaire d'obtenir les valeurs des grandeurs calculées non plus sur l'ensemble de la boîte mais localement. En effet même si les dimensions des systèmes simulés sont extrêmement faibles les différentes grandeurs, propriétés ou flux, peuvent prendre des valeurs différentes localement, notamment sous l'action d'un champ extérieur, flux de chaleur ou milieu poreux, pour ce qui nous concerne. Dans cette optique trois types de mesures ont été réalisés sur les systèmes simulés :

- Celles qui concernent l'ensemble du système du point de vue spatial et temporel et qui permettent entre autre de connaître l'état du fluide.
- Les mesures calculées sur des tranches de la boîte de simulation. Découpage qui est réalisé suivant un plan perpendiculaire au gradient de température imposé, ceci en utilisant la répartition de l'algorithme hors équilibre (cf. figure (III.8)). Le nombre de couches ainsi obtenues, 32 dans la majorité des cas, permet ainsi d'évaluer les différents gradients intervenant dans la thermodiffusion, à savoir celui de température et celui de fraction molaire.
- Les mesures locales qui sont elles basées sur un découpage suivant deux directions de l'espace comme indiqué sur la figure (F.1). Cet échantillonnage local permet ensuite d'étudier les distributions locales des différentes grandeurs, statiques et dynamiques. Ceci afin de faire apparaître la bidimensionnalité de certains champs. Les cellules ainsi obtenues sont définies telles qu'elles soient d'une longueur égale à 1/40ème de la boîte suivant deux dimensions de l'espace.

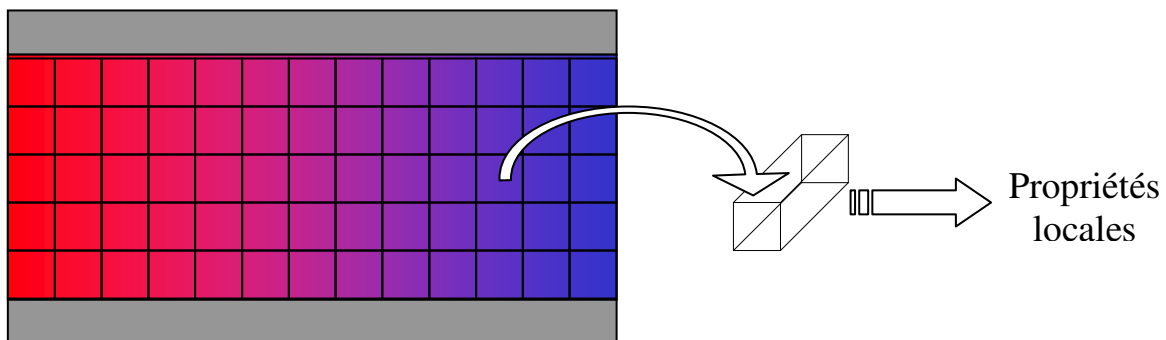
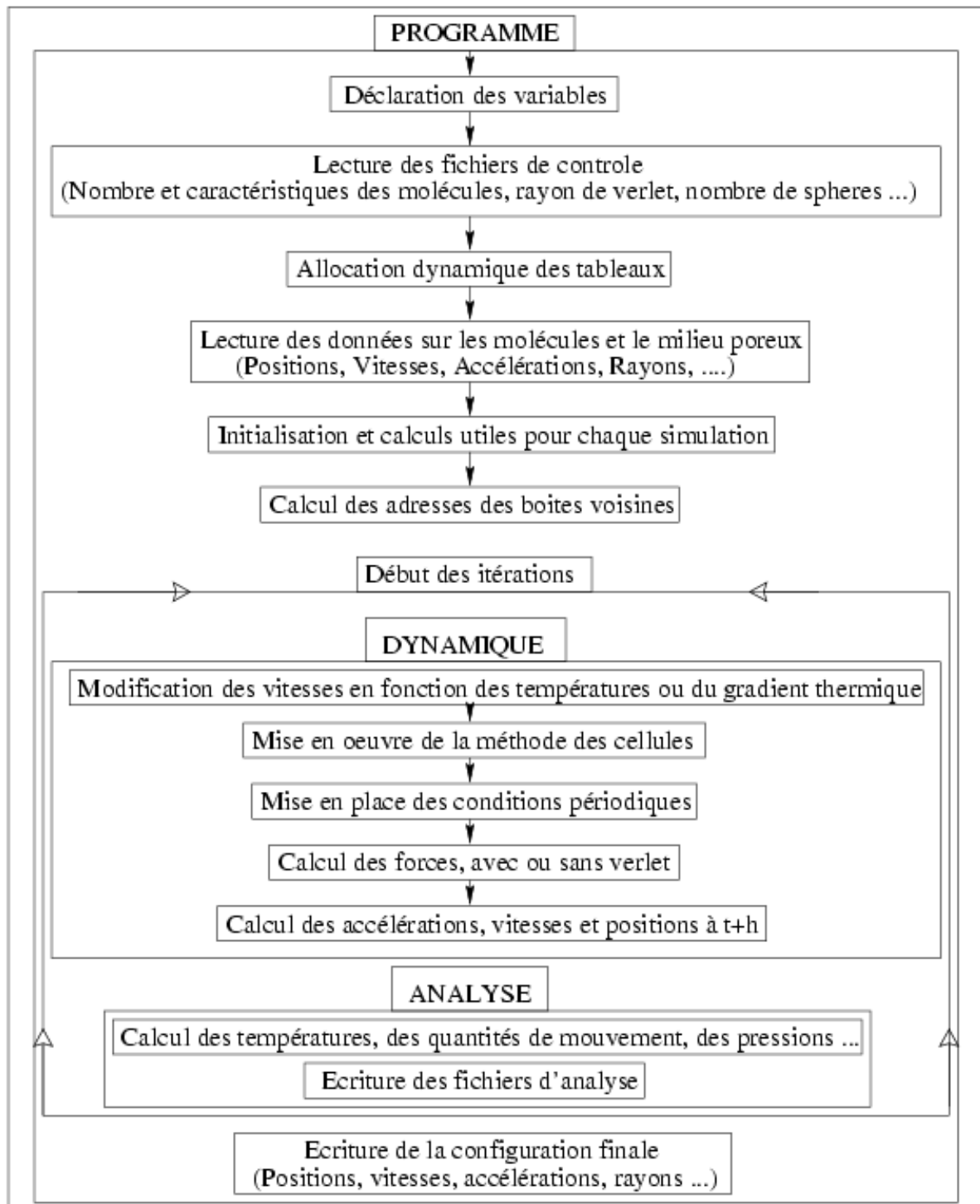


Figure (F.1): Découpage de la boîte de simulation pour l'analyse locale des propriétés.

H. Annexe H



II. Bibliographie

- Acharyya S., Barua A. K., *Thermal diffusion in polyatomic gas mixtures*, J. Phys. B, vol. 3, pp. 1052-1061, 1970.
- Alda W., Dzwiniel W., Kitowski J., Moscinski J., Pogoda M., Yuen D., *Complex fluid-dynamical phenomena modelled by large-scale molecular-dynamics simulations*, Comp. In Phys., vol 12, pp. 595-600, 1998.
- Alder B.J., Wainwright T.E, *Phase transition for a hard sphere system*, J. Chem. Phys., vol. 27, pp 1208, 1957.
- Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- Almeras Y., Barrat J.-L., Bocquet L., *Influence of Wetting properties on diffusion in a confined fluid*, Journal de Physique IV, vol. 10, n°7, 2000.
- Annis A.K., Malinauskas A.P., *Composition Dependence of the Thermal diffusion Factor of a Dusty Gas*, J. Chem. Phys., vol. 52, pp. 1992-1996, 1970.
- Aoki K., Sone Y., Waniguchi Y., *A rarefied gas flow induced by a temperature field : numerical analysis of the flow between two coaxial elliptic cylinders with different uniform temperature*, Computers Math. Applic., vol. 35, 15-28, 1998.
- Arquis E., *Transferts en milieu poreux et à l'interface: de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique*, Doctorat d'état, Bordeaux, 1993.
- Arquis E., Caltagirone J.-P., *Détermination numérique des coefficients de thermodiffusion effectifs en milieu poreux par une approche à une échelle locale*, Entropie, vol. 198/199, pp. 39-44, 1996.
- Arya G., Hsueh C. C., Maginn E.J., *A critical comparison of equilibrium, non-equilibrium and boundary driven molecular dynamics for studying transport in microporous materials*, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 8112-8124, 2001.
- Ashcroft N., Mermin N., *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- Ashurst W.T., Hoover W.G., Bull. Amer. Phys. Soc., vol. 17, pp. 1196, 1972.
- Balibar F., *Le principe de moindre action*, Science et avenir Hors série, vol 124, pp 50-55, 2000.
- Banaszak M., Chiew Y.C., Radosz M., *Mixing rules for binary Lennard-Jones fluid structures*, Fluid Phase Equi., vol. 111, pp. 161-174, 1995.
- Barrat J.L., Bocquet L., *Large Slip effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface*, Phys. Rev. Lett., vol. 82, pp. 4671-4674, 1999.
- Bedrov D., Smith G.D., *Thermal conductivity of molecular fluids from molecular dynamics simulations: Application of a new imposed flux method*, J. Chem. Phys., vol. 113, pp. 8080-8084, 2000.
- Bejan A., Nield D. A., *Convection in porous media*, Springer Verlag, Amsterdam, 1998.
- Benano-Melly L., Caltagirone J.-P., Montel F., Faissat B., *Sur un modèle de transport en milieu poreux*, Entropie, vol. 217., pp. 41-45, 1999.
- Benano-Melly L., Caltagirone J.-P., Faissat B., Montel F., Costeseque P., *Modelling Soret coefficient measurement experiments in porous media considering thermal and solutal convection*, Int. J. Heat & Mass Transfer, vol. 44, pp. 1285-1297, 2001.
- Bert J., Dupuy-Philon J., *Microgravity measurement of the Soret effect in a molten salts mixtures*, J. of Phys. Cond. Matter, vol. 9, pp. 11045-11060, 1997.
- Bhattacharya D.K, Lie G.C., Clementi E., *Molecular Dynamics simulation of fluid flows*, in Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTTECC-91, Chapter 23, 1991.
- Biggs M., Agarwall P., *Mass diffusion of diatomic fluids in random micropore spaces using equilibrium molecular dynamics*, Phys. Rev. E, vol. 49, pp. 531-537, 1994.

- Bihoué S., Galliéro G., Duguay B., *Calcul des coefficients de viscosité de cisaillement par dynamique moléculaire hors équilibre*, Rapport ENSCPB, Université Bordeaux I, 2000.
- Binder K., Heerman D.W., *Monte Carlo Simulation in statistical Physics: An introduction*, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- Blas F. J., Fuhijara I., *Excess properties of Lennard-Jones binary mixtures from computer simulation and theory*, Mol. Phys., vol. 100, pp. 2823-2838, 2002.
- Bocquet L., Barrat J.-L., *Hydrodynamics boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids*, Phys. Rev. E, vol. 49, pp. 3079-3092, 1994.
- Bocquet L., Barrat J.-L., *Hydrodynamic properties of confined fluids*, J. Phys. Cond. Matter, vol. 8, pp. 9297-9300, 1996.
- Boltzmann L., *Lectures on gas theory*, Dover, New York, 1995.
- Bonner F.J., Sundelof L.O., *Thermal diffusion as a mechanism for biological transport*, Zeit. Fur Natur. C, vol. 39, pp. 656-661, 1984.
- Boon J.P., Yip S., *Molecular Hydrodynamics*, Dover, New York, 1991.
- Bordat P., Reith D., Müller-Plathe F., *The influence of interaction details on the thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids*, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 8978-8982, 2001.
- Bou-Ali M.M., Ecenarro O., Madariaga J.A., Santamaria C.M., Valencia J.J., *Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures*, J. Phys. Cond. Matter, vol. 10, pp. 3321-3331, 1998.
- Bou-Ali M.M., Ecenarro O., Madariaga J.A., Santamaria C.M., Valencia J.J., *Measurement of negative Soret coefficient in a vertical fluid layer with an adverse density gradient*, Phys. Rev. E, vol. 62, pp. 1420-1423, 2000.
- Bourgeat A., Quintard M., Whitaker S., *Comparison between homogenization theory and the volume averaging method with closure problem*, CRAS Mécanique, vol. 306, pp. 463-466, 1988.
- Braun D., Libchaber A., *Microscopic Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and convection*, Phys. Rev. Lett., vol. 89, pp. 188103-188103-4, 2002
- Brenner H., Ganesan V., *Molecular wall effects: Are conditions at a boundary „boundary conditions“?*, Phys. Rev. E, vol. 61, pp. 6879-6897, 1999.
- Bresme F., Hafskjold B., Wold I., *Nonequilibrium molecular dynamics study of heat conduction in ionic systems*, J. Phys. Chem., vol. 100, pp. 1879-1888, 1996.
- Bresme F., Quirke N., *Computer simulation of wetting and drying of spherical particulates at a liquid-vapor interface*, J. Chem. Phys., vol. 110, pp. 3536-3547, 1999.
- Bruhat G., *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1968.
- Bzowski J., Kestin J., Mason E.A., Uribe F.J., *Equilibrium and transport properties of Gas at Low Density: Eleven Polyatomic Gases and Five Noble Gases*, J. Phys. Chem. ref. Data, vol. 19, pp. 1179-1232, 1990.
- Caffarel M., *Introduction aux simulations numériques*, Cours du DEA Champs Particules Matières, Jussieu, 1996.
- Calderon C.P., Ashurt W.T., *Comment on “Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids”*, Phys. Rev. E, vol. 66, pp. 013201-1/013201-2, 2002.
- Caldwell D.R., Eide S.A., *Separation of seawater by Soret diffusion*, Deep Sea Research Part A, vol. 32, pp. 965-982, 1985.
- Caltagirone J.P., Vincent S., *Sur une méthode de pénalisation tensorielle pour la résolution des équations de Navier-Stokes*, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIb, vol. 329, pp. 607-613, 2001.
- Castillo R., Orozco J., *The thermal diffusion factor of the van der Waals binary mixture*, J. Chem. Phys., vol. 106, pp. 8204-8215, 1997.
- Chacha M., Faruque D., Saghir M.Z., Legros J.C., *Solutal thermodiffusion in binary mixture in the presence of g-jitter*, Int. J. of Thermal Sciences, vol. 41, pp. 899-911, 2002.

- Chantrenne P., Raynaud M., *study of phonon heat conduction of metallic solids at the atomic scale*, Heat transfer 2002, Proceedings of the IHTC12, vol. 1, pp. 549-554, 2002.
- Chanu J., *Processus irréversibles linéaires*, Dictionnaire de la Physique, Encyclopedia Universalis, Albin Michel, pp. 466-473, 2001.
- Chapman S., Cowling T.G., *The Mathematical theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge Mathematical Library, Cambridge, 3^{ème} edition, 1970.
- Chavepeyer G., Platten J.K., *Simulation numérique 2D de la séparation dans une colonne de thermogravitation et comparaison avec la théorie de Furry-Jones-Onsager-Majumdar*, Entropie, vol. 198/199, pp. 25-29, 1996a.
- Chavepeyer G., Platten J.K., *Détermination du coefficient de Soret par mesure transitoire de l'amplitude de la vitesse verticale en cellule thermogravitationnelle*, Entropie, vol. 198/199, pp. 10-14, 1996b.
- Chen L.J., *Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys., vol. 103, pp. 10214-10216, 1995.
- Chen J., Lu J., Li Y., *A mixing rule for the size parameter from Carnahan-Starling equation and Boublik-Mansoori equation*, Fluid Phase Equi., vol. 132, pp. 169-186, 1997a.
- Chen J., Lu J., Li Y., *Mixing rules for hardsphere chain mixture and their extension to heteronuclear hardsphere polyatomic fluids and mixtures*, Fluid Phase Equi., vol. 140, pp. 37-51, 1997b.
- Chen J., Mi J.-G., Chan K.-Y., *Comparison of different mixing rules for prediction of density and residual energy of binary and ternary Lennard-Jones mixtures*, Fluid Phase Equi., vol. 178., pp. 87-95, 2000.
- Cheung D.L., Clark S.J., Wilson M.R., *Calculation of the rotational viscosity of a nematic liquid crystal*, Proceedings of CCP5 Annual meeting, Liquid and Liquid interfaces, Warwick, United Kingdom, 2001.
- Ciccotti G., Tenenbaum A., *Canonical ensemble and nonequilibrium states by molecular dynamics*, J. Stat. Phys., vol. 23, pp 767-772, 1980.
- Ciccotti G., Frenkel D., McDonald I.R.(Eds), *Simulation of liquids and solids*, North-Holland, 1987.
- Cieplak M., Koplik, Banavar J.R., *Application of statistical mechanics in subcontinuum fluid dynamics*, Physica A, vol. 274, pp. 281-293, 1999.
- Clusius K., Dickel G., *New Process for separation of gas mixtures and isotopes*, Naturwissenschaften, vol. 26, pp. 546, 1938.
- Cohen L.H., Dingus M.L., Meyer H., *Thermal diffusion Measurements near the Liquid-Vapor Critical Point*, Phys. Rev. Lett., vol. 50, pp. 1058-1061, 1983.
- Cohen-Tanoudji C., *Mécanique quantique tome 2*, Herman, Paris, 1996.
- Colombani J., *Etude de la thermodiffusion et des couplages convectifs dans les électrolytes aqueux*, Thèse de doctorat de l'Université de Claude Bernard, Lyon, 1998.
- Colombani J., Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P., Montel F., Bopp P. A., *A molecular dynamics Study of thermal diffusion in a porous medium*, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4, pp. 313-321, 2002.
- Colombani J., Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P., Montel F. et Bopp P.A., *Molecular dynamics study of thermal diffusion in a binary mixture of alkanes trapped in a slit pore*, Phil. Mag., vol. 83, pp. 2087-2095, 2003.
- Cordero P., Risso D, *Nonlinear effects in gases due to strong gradients*, AIP Conference Proceedings, vol. 30, pp. 44-51, 2001.
- Costeseque P., Hridabba M., Sahores J., *Possibilités de différenciation des hydrocarbures par diffusion thermogravitationnelle dans un pétrole brut imprégnant un milieu poreux*, C.R.A.S. Série II, vol. 17, pp. 1069-1074, 1987.

- Costeseque P., Maataoui M. E., Garrigues J.C., *Essai d'analyse des relations entre la mobilité thermodiffusionnelle et les propriétés intrinsèques des espèces, par la méthode des réseaux de neurones artificiels, dans le cas de mélanges complexes ségrégués par diffusion thermogravitationnelle en milieu poreux (Huiles de Gisement)*, Entropie, vol. 198/199, pp. 15-24, 1996.
- Costeseque P., Jamet P., *Implication des phénomènes de thermodiffusion en sciences de la Terre : les domaines d'intérêt potentiel envisagés, leur évolution récente et les perspectives liées aux résultats obtenus par diffusion thermogravitationnelle d'hydrocarbures naturels*, Entropie, vol. 217, pp. 51-54, 1999.
- Costeseque P., Fargue D., Jamet P., *Thermodiffusion in Porous Media and Its consequence*, Lecture Notes in Phys., vol. 584, pp. 389-428, 2002.
- Cracknell R.F., Nicholson D., Quirke N., *Direct Molecular Dynamics simulation of Flow Down a Chemical Potential gradient in a Slit-Shaped Micropore*, Phys. Rev. Lett., vol. 74, pp. 2463-2466, 1995a.
- Cracknell R.F., Nicholson D., Gubbins K.E., *Molecular dynamics study of the self-diffusion of supercritical methane in slit-shaped graphitic micropores*, J. Chem. Soc. Faraday Trans..., vol. 91, pp. 1377-1383, 1995b.
- Cuardos F., Ahumada W., *Accurate analytical expressions of thermodynamic properties of supercritical Lennard-Jones fluids*, Thermochemica Acta, vol. 297, pp. 109-116, 1997.
- Dahmani O., Wichterle, *Hard sphere expansion conformal solution theory with the Lennard-Jones (12-6) intermolecular potential*, Fluid Phase Equi., vol. 161, pp. 21-32, 1999.
- De S., Shapir Y., Chimowitz E.H., *Scaling of self and Fickian diffusion coefficients in the critical region*, Chem. Eng. Sc., vol. 56, pp. 5003-5010, 2001.
- de Groot S.R., Mazur P., *Nonequilibrium thermodynamics*, Dover, New York, 1984.
- de Groot S.R., *L'Effet Soret. Diffusion thermique dans les phases condensées*, Thèse de Doctorat, Amsterdam, 1945.
- Debuschewitz C., Köhler W., *Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene+Cyclohexane Mixtures*, Phys. Rev. Lett., vol. 87, pp. 055901-1/055901-5, 2001.
- Delcroix J.-L., *Théorie Cinétique des fluides*, Dictionnaire de la Physique, Encyclopedia Universalis, Albin Michel, pp. 168-190, 2001.
- Di Felice R., *Hydrodynamics of liquid Fluidisation*, Chem. Eng. Science, vol. 50, pp. 1213-1245, 1995.
- Dong W., Luo H., *Fluid diffusion through a porous solid : Nonequilibrium molecular-dynamics simulation*, Phys. Rev. E, vol. 52, pp. 801-804, 1995.
- Dupuis A., *Diffusion thermique*, Génie des procédés chimiques: transferts de chaleur et de matière, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1983.
- Dutournié P., Blancher S., Creff R., Montel F., *Thermodiffusion dans un mélange binaire en convection forcée dans un canal périodique. Thermodiffusion et couplages convectifs (tome I)*, Entropie, vol. 214, pp. 43-47, 1998.
- Dutrieux J. F., Platten J. K., Chavepeyer G., Bou-Ali M. M., *On the measurement of positive Soret coefficients*, J. Phys. Chem. B, vol. 106, pp. 6104-6114, 2002.
- Dysthe D.K., Fuchs A.H., Rousseau B., *Prediction of Fluid transport properties by molecular dynamics*, International Journal of Thermophysics, vol. 19, pp. 437-448, 1998.
- Dysthe D.K., Fuchs A.H., Rousseau B., *Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. I. Methodology at extreme fluid states*, J. Chem. Phys., vol. 110, pp. 4047-4059, 1999a.
- Dysthe D.K., Fuchs A.H., Rousseau B., Durandau M., *Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. II. Multicomponent systems*, J. Chem. Phys., vol. 110, pp. 4060-4067, 1999b.

Dysthe D.K., Fuchs A.H., Rousseau B., *Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. III. Evaluation of united atom interaction potential models for pure alkanes*, J. Chem. Phys., vol. 112, pp. 7581-7590, 2000.

Ecenarro O., Madariaga J.A., Navarro J.L., Santamaria C.M., Carrion J.A., Saviron J.M., *Thermogravitational separation and the thermal diffusion near critical points in binary liquid mixtures*, J. Phys. Condens. Matter, vol. 5, pp. 2289-2294, 1993.

Ercolessi F., *A Molecular Dynamics primer*, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, 1997.

Ern A., Giovangigli V., *Thermal conduction and thermal diffusion in dilute polyatomic gas mixtures*, Physica A, vol. 214, pp. 526-546, 1995.

Erpenbeck J.J., *Transport coefficients of hard-sphere mixtures: Theory and Monte Carlo molecular-dynamics calculations for an isotopic mixture*, Phys. Rev. A, vol. 39, pp. 4718-4731.

Erpenbeck J. J., *Transport coefficients of hard sphere mixtures. III : Diameter ratio 0.4 and mass ratio 0.03 at high fluid density*, Phys. Rev. E, vol. 48, pp. 223-232, 1993.

Espanol P., Serrano M, Ottinger H.C., *Thermodynamically admissible form for discrete hydrodynamics*, Phys. Rev. Lett., vol. 83, PP. 4542-4545, 1999.

Evans D.J., Morriss G., *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, London, 1990.

Faissat B., Knudsen K., Stenby E. H., Montel F., *Fundamental Statement about thermal diffusion for a multicomponent mixture in a porous media*, Fluid. Phase Equi., vol. , 209-222, 1994.

Faissat B., Montel F., *Place de la thermodiffusion dans l'évaluation de l'état initial des gisements pétroliers*, Entropie, vol. 198/199, pp. 107-108, 1996.

Fargue D., Jamet P., Costeseque P., *Dispersion phenomena in thermal diffusion and modelling of thermogravitational experiments in porous media*, Trans. in Porous Media, vol. 30, pp. 323-344, 1998.

Feynman R., *La nature de la physique*, Seuil collections, Paris, 1980.

Feynman R., *Lumière et matière*, InterEditions, Paris, 1987.

Figué J.F., Caltagirone J.P., Montel F., *Modélisation numérique de l'écoulement compressible d'un fluide monophasique multiconstituants en milieu poreux*, Entropie, vol. 198/199, pp. 102-106, 1996.

Fink M., *Le renversement du temps en acoustique*, L'université de tous les savoirs, les états de la matière, Odile Jacob poche, Paris, pp. 221-241, 2002.

Firoozabadi A., Ghorayeb K, Shukla K, *Theoretical model of thermal diffusion factors in multicomponent mixtures*, AIChE Journal, vol. 46, pp. 892-900, 2000.

Folk R., Moser G., *Nonuniversal dynamical crossover in pure and binary fluids near a critical point*, Phys. Rev. Lett., vol. 75, pp. 2706-2709, 1995.

Foudhil H, *Développement d'un modèle numérique de dispersion atmosphérique de particules à l'échelle d'un paysage hétérogène*, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, 2002.

Fotouh K., Shukla K., *Excess properties of ternary fluid mixtures from simulation, perturbation theory and van der Waals one-fluid theory: size and energy parameter effects*, Chem. Eng. Science, vol. 52, pp. 2369-2382, 1997.

Frenkel D., *Perspective on "Statistical mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems"*, Theor. Chem. Acc., vol. 103, pp. 234-235, 2000.

Frisch U., Hasslacher B., Pomeau Y., *Lattice-gas automata for the Navier-Stokes equation*, Phys. Rev. Lett., vol. 56, pp. 1505-1508, 1986.

Furry W.H., Jones R.C., Onsager L., *On the theory of Isotope separation by Thermal diffusion*, Phys. Rev., vol. 55, pp. 1083-1095, 1939.

- Futterer C., Lucke M., *Growth of binary convection: role of the concentration field*, Phys. Rev. E, vol. 65, pp. 036315, 2002.
- Gaeta F.S., Albanese C., Mita D.G., Peluso F., *Phonons in liquids, Onsager's reciprocal relations, and the heats of transport*, Phys. Rev. E, vol. 49, 1994.
- Gaeta F.S., *Radiation Pressure Theory of Thermal Diffusion in Liquids*, Phys. Rev., vol. 182, pp. 289-296, 1969.
- Gaeta F.S., Peluso F., Mita D.G., Albanese C., Castagnolo D., *Phonon-particle interactions and transport processes in liquids*, Phys. Rev. E, vol. 47, pp. 1066-1077, 1993.
- Galliéro G., *Simulation numérique dans un milieu poreux d'un mélange fluide d'alcane normaux par dynamique moléculaire hors équilibre*, mémoire de DEA, Université de Bordeaux I, 1998.
- Galliéro G., *Evaluation de propriétés de transport d'un mélange binaire dans un milieu poreux nanométrique par dynamique moléculaire*, Rapport interne 2000, TotalFinaElf, 2000.
- Galliéro G., *Evaluation de propriétés de transport d'un mélange binaire par dynamique moléculaire*, Rapport Annuel TFE, 2001.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P. et Montel F., *De l'influence sur la thermodiffusion des paramètres d'un mélange binaire de sphères de Lennard-Jones par dynamique moléculaire hors équilibre*, Entropie, vol. 239/240, pp. 93-97, 2002a.
- Galliéro G., Colombani J., Duguay B., Caltagirone J.-P., Montel F., *Evaluation de la thermodiffusion en milieu poreux nanométrique intégré par dynamique moléculaire hors équilibre directe*, Entropie, vol. 239/240, pp. 98-102, 2002b.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P. et Montel F., *On the Soret effect of a simple binary mixture in bulk fluid and in nanoporous medium, a NonEquilibrium Molecular Dynamics approach*, IHTC12 conference Proceeding, Elsevier, vol. 1, pp. 477-482, 2002c.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P., *On the transport properties of a simple binary mixture by molecular dynamics*, in Diffusion and Soret Coefficients Measurement for Improvement of Oil Recovery, ESA/ESTEC DSC Project, Final Report, pp. 5-1/5-75, 2002d.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P. et Montel F., *Thermal diffusion sensitivity to the molecular parameters of a binary equimolar mixture, a NonEquilibrium Molecular Dynamics approach*, Fluid Phase Equi., vol. 208, pp. 171-188, 2003a.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P. et Montel F., *On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by NonEquilibrium Molecular Dynamics*, Phil. Mag., vol. 83, pp. 2097-2108, 2003b.
- Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J.-P. et Montel F., *Etude de la thermodiffusion par dynamique moléculaire*, Congrès Français de Thermique, SFT 2003, Elsevier, pp. 527-532, 2003c.
- Georis P., Montel F., Van Vaerenbergh S., Decroly Y., Legros J.C., *Measurement of the Soret coefficient in crude oil*, Europec Proceedings, la Hague, Hollande, pp. 57-61, 1998.
- Georis P., *L'effet Soret et la ségrégation compositionnelle dans les réservoirs d'hydrocarbures*, Rapport interne TotalFinaElf, 1999.
- Germain P., Müller P., *Introduction à la mécanique des milieux continus*, Masson, Paris, 1994.
- Gianturco F. A., Paesani F., Laranjeira M. F., Vassilenko V., Cunha M. A., Shashkov A. G., Zolotoukhina A. F., *The thermal diffusion factor of Ar-CO₂ mixtures : new measurements and comparison with quantum calculations*, Mol. Phys., vol. 97, pp. 869-880, 1999.
- Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H., *Dynamic of radiation damage*, Phys. Rev., vol. 120, pp. 1229-1253, 1960.
- Giddings J.C., *Field-flow fractionation: analysis of macromolecular, colloidal and particulate materials*, Science, vol. 260, pp. 1456-1461, 1993.

- Giglio M., Vendramini A., *Thermal Diffusion Measurements near a Consolute critical point*, Phys. Rev. Lett., vol. 34, pp. 561-563, 1975.
- Gonzales-Bagnoli M., *Thermal diffusion: Literature research report*, DSC ESA-ESTEC Final Report, 2002a.
- Gonzales-Bagnoli M., Shapiro A.A., Stenby E.H., *Evaluation of the thermodynamics models for the thermal diffusion factor*, à paraître dans Philosophical magazine: Part B, 2002b.
- Grachev A. M., Severinghaus J. P., *Laboratory determination of thermal diffusion constants $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$ in air at temperatures from -60 to 0°C for reconstruction of magnitudes of abrupt climate changes using the ice core fossil-air paleothermometer*, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 67, pp. 345-360, 2003.
- Groot R., Warren P.B., *Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation*, J. Chem. Phys., vol. 107, pp. 4423-4435.
- Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique physique*, EDP Sciences, Paris, 2001.
- Haase R., *Diffusion and Thermal diffusion in the critical region of binary fluid systems*, Proceedings of the meeting on critical phenomena, 1971.
- Haase R., *Zur thermodynamisch-phaenomenologischen theorie der thermodiffusion*, Z. für Phys., vol. 127, pp. 1, 1949.
- Hafskjold B., Ikeshoji T., Ratkje S.K., *On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids*, Mol. Phys., vol. 80, pp. 1389-1412, 1993.
- Hafskjold B., Ikeshoji T., *Partial specific quantities computed by nonequilibrium molecular dynamics*, Fluid phase Equi., vol. 104, pp. 173-184, 1995.
- Hafskjold B., Ratkje S. K., *Criteria for local equilibrium in a system with transport of heat and mass*, J. Stat. Phys., vol. 78, pp. 463-471, 1995.
- Hafskjold B., *Thermal diffusion across a liquid/vapour interface*, Entropie, vol. 198/199, pp. 83-88, 1996.
- Hafskjold B., *Computer simulations of Thermal diffusion in binary liquid mixtures*, Lecture Notes in Phys., vol. 584, pp. 3-23, 2002.
- Haile J.M., *Molecular Dynamics simulations*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- Hansen J.-P., Verlet L., *Phase transitions of the Lennard-Jones system*, Phys. Rev., vol. 159, pp. 151-161, 1969.
- Hansen J.P., McDonald I.R., *Theory of simple liquids*, Academic press, London, 2ème edition, 1986.
- Hecht C.E., *Statistical Thermodynamics and Kinetic theory*, Dover, New York, 1998.
- Henrichsen M., Rowley R.L., *Calculation of chemical potential for structured molecules using osmotic molecular dynamics simulations*, Fluid Phase Equi., vol. 137, pp. 75-85, 1997.
- Hess S., *Augmented van der Waals equation of state for the Lennard-Jones fluid*, Physica A, vol. 267, pp. 58-70, 1999.
- Hirshfeld D., Rapaport D.C., *Growth of Taylor vortices: A molecular dynamics study*, Phys. Rev. E, vol. 61, pp R21-R24, 2000.
- Hladik J., *Mécanique quantique : Atomes et molécules, cours et exercices corrigés*, Dunod, Paris, 2002.
- Hoffmann T., *Thermodiffusion as a superposition of processes*, Arch. Mech., vol. 39, pp. 563-569, 1987.
- Hoheisel C., *Transport properties of molecular liquids*, Phys. Reports, vol. 245, pp. 111-157, 1994.
- Holian B.L., Hoover W.G., Moran B., *Shock-wave structure via nonequilibrium molecular dynamics and Navier-Stokes continuum mechanics*, Phys. Rev. A, vol. 22, pp. 2798-2808, 1980.
- Ibsen J, Soto R., Cordero P, *Free Thermal convection Driven by Nonlocal Effects*, Phys. Rev. E, vol. 52, pp. 4533-4536, 1995.

Jamet P., Fargue D., Costesèque P., de Marsily G., Cernes A., *The Thermogravitational effect in Porous media : A modelling approach*, Trans. in Porous Media, vol. 9, pp. 223-240, 1992.

Jamet P., Fargue D., Costesèque P., *Coefficient de Transport effectifs régissant la diffusion thermogravitationnelle en milieu poreux*, Entropie, vol. 198/199, pp. 65-70, 1996a.

Jamet P., Fargue D., Costesèque P., *Determination of the effective transport coefficients for the separation of binary mixtures of organic compounds into packed thermal diffusion columns*, Chem. Eng. Science, vol. 51, pp. 4463-4475, 1996b.

Janek J., Korte C., Lidiard A.B., *Thermodiffusion in ionic solids – Model Experiments and Theory*, Lecture notes on Physics, vol. 584, pp. 146-183, 2002.

Jonah D.A., *On the vdW1 mixing rules: Simple modifications leading to more exact form*, J. Chem. Phys., vol. 97, pp. 3867-3868, 1992.

Jones. R.C., *On the Theory of the Thermal Diffusion Coefficient for Isotopes*, Phys. Rev., vol. 58, pp. 111-122, 1940.

Jones. R.C., *On the Theory of the Thermal Diffusion Coefficient for Isotopes. II*, Phys. Rev., vol. 59, pp. 1019-1033, 1941.

Jones A.L., *Lubricating oil fractions produced by thermal diffusion*, Ind. Eng. Chem., vol. 47, pp. 212-218, 1955.

Jou D., Casa-Vazquez J., Lebon G., *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.

Jund P., Julien R., *Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica*, Phys. Rev. B, vol. 59, pp. 13707-13711, 1999.

Kaminsky R.D., Monson P.A., *The influence of adsorbent microstructure upon adsorption equilibria: investigations of a model system*, J. Chem. Phys., vol. 95, pp. 2936-2948, 1991.

Kast W., Hohenthanner C.-R., *Mass transfer within the gas-phase of porous media*, Int. J. Heat and Mass Transfer, vol. 43, pp. 807-823, 2000.

Kataoka Y., *Anomalies in the concentration fluctuations and the mutual diffusion of 2-dimensional Lennard-Jones mixture in the supercritical region*, Fluid Phase Equi., vol. 144, pp. 257-267, 1998.

Kataoka Y., *The concentration fluctuations and the mutual diffusion coefficient in the supercritical solution*, J. of Molecular Liquids, vol. 90, pp. 35-43, 2001.

Kawasaki K., *Genesis, selected applications, and future prospects of the mode coupling theory*, Physica A, vol. 281, pp. 348-360, 2000.

Keh H.J., Tu H.J., *Thermophoresis and photophoresis of cylindrical particles*, Colloids and Surfaces A, vol. 176, pp. 213-223, 2001.

Kempers L.J.T.M., *A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid*, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 6330-6341, 2001.

Kempers L.J.T.M., *A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid*, J. Chem. Phys., vol. 90, pp. 6541-6548, 1989.

Kempers L.J.T.M., *A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid*, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 6330-6341, 2001.

Kempers L.J.T.M., *A comprehensive theory of the Soret Effect in a Multicomponent mixture*, Lecture Notes in Phys., vol. 584, pp. 74-93, 2002.

Kincaid J.M., Cohen E.G.D., Lopez de Haro M., *The Enskog theory for Multicomponent mixtures. IV. Thermal diffusion*, J. Chem. Phys., vol. 86, pp. 963-975, 1987.

Kincaid J. M., Li X., Hafskjold B., *Nonequilibrium molecular dynamics calculation of the thermal diffusion factor*, Fluid Phase Equi., vol. 76, pp. 113-121, 1992.

Kincaid J.M., Hafskjold B., *Thermal diffusion factors for the Lennard-Jones/spline system*, Mol. Phys., vol. 82, pp. 1099-1114, 1994.

Kioupis L.I., Maginn E.J., *Pressure-enthalpy driven molecular dynamics for thermodynamic property calculation. I. Methodology*, Fluid Phase Equi. vol. 200, pp. 75-92, 2002.

Kiselev S.B., *Transport properties of carbon dioxide+ethane and methane+ethane mixtures in the extended critical region*, Fluid Phase Equi., vol. 142, pp. 253-280, 1998.

Kiselev S.B., Ely J.F., Lue L., Elliot J.R., *Computer simulations and crossover equation of state of square-well fluids*, Fluid Phase Equi., vol. 200, pp. 121-145, 2002.

Kittel C., *Introduction to Solid state physics*, John Wiley & Sons, New York, 1996.

Kjelstrup S., Hafskjold B., *Nonequilibrium Molecular dynamics simulations of steady state heat and mass Transport in distillation*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, pp. 4203-4213, 1996.

Köhler W., *Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering*, J. Chem. Phys., vol. 98, pp. 660-668, 1993.

Köhler W., Müller B., *Soret and mass diffusion coefficients of toluene/n-hexane mixtures*, J. Chem. Phys., vol. 103, pp. 4367-4370, 1995.

Korte C., Janek J., Timm H., *Transport processes in temperature gradient: Thermal diffusion and Soret effect in crystalline solids*, Solid State Ionic, vol. 101/103, pp. 465-470, 1997.

Kotake S., Wakuri S., *Molecular dynamics study of heat conduction in solid materials*, JSME International journal, Series B, vol. 37, pp. 103-108, 1994.

Kramers H., Broeder J.J., *Thermal diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils*, Anal. Chim. Acta, vol. 2, pp. 687-691, 1948.

Krishna R., *Diffusion of binary mixtures in zeolites: molecular dynamics simulations versus Maxwell-Stefan theory*, Chem. Phys. Lett., vol. 326, pp. 477-484, 2000.

Krishna R., Wesselingh J.A., *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*, Chem. Engineering Science, vol. 52, pp. 861-911, 1997.

Krishna R., *Predicting transport diffusivities of binary mixtures in zeolites*, Chem. Phys. Lett., vol. 355, pp. 483-489, 2002.

Lacabanne B., Blancher S., Creff R., Montel F., *Soret Effect in multicomponent flow through Porous media : Local study and Upscaling process*, Lecture Notes in Phys., vol. 584., pp. 448-467, 2002.

Lacabanne B., *Détermination analytique du coefficient de thermodiffusion effectif en milieu poreux : applications aux fluides de gisements. Etude locale et changement d'échelle.*, Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001.

Lahtela M., Pakkanen T.A., Rowley R. L., *Nonequilibrium Molecular Dynamics of 3-Methylhexane : The effect of Inter and Intramolecular Potentials models on simulated viscosity*, J. Phys. Chem. A, vol. 101, pp. 3449-3453, 1997.

Landau L., Lifchitz E., *Physique théorique : Mécanique des fluides*, Mir-Ellipses, Moscou, 1994.

Landau L., Lifchitz E., *Physique Théorique: Physique Statistique*, Mir-Ellipses, Moscou, 1984.

Lee J.C., *Anomalous diffusion in random pores*, J. Chem. Phys., vol. 108, pp. 2265-2268, 1998.

Legros J.C, Goemaere P., Platten J.K., *Soret coefficient and the two-component Bénard convection in the benzene-methanol system*, Phys. rev. A, vol. 32, pp. 1903-1905, 1985.

Lescher C.E., Walker D., *Thermal diffusion in petrology*, Ad. In Phys. Geochem., vol. 8, pp. 396-451, 1991.

Li X., *Transport in solid electrolytes studied by Molecular Dynamics simulations*, Thèse de l'University of science and technology, trondheim, Norvège, 1993.

Li W.B., Segre P.N., Sengers J.V., Gammon, *Non-equilibrium fluctuations in liquids and liquid mixtures subjected to a stationary temperature gradient*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 6, pp A119-A124, 1994.

Li W.B., Zhang K.J., Sengers J.V., Gammon R.W., Ortiz de Zarate J.M., *Concentration Fluctuations in a Polymer Solution under a Temperature Gradient*, Phys. Rev. Lett., vol. 81, pp. 5580-5583, 1998.

Lirea-Galeana C., Firoozabadi A., Prausnitz J.M., *Computation of compositional grading in hydrocarbons reservoir*, Fluid Phase Equi., vol. 102, pp. 143-158, 1994.

Litniewski M., *Molecular dynamics investigations on Lennard-Jones systems near the gas-liquid critical point*, Fluid Phase Equi., vol. 78, pp. 97-118, 2001.

Liu Z.P., Li Y.G., Lu J.F., *Comparison of equations of state for pure Lennard-Jones fluids and mixtures with molecular simulation data*, Fluid Phase Equi., vol. 173, pp. 189-209, 2000.

Lopasso E., Caro M., Caro A., *Thermomigration produced by collision cascades in solid solutions*, Phys. Rev. A, vol. 63, pp. 174105-1/174105-6, 2001.

Ludwig C., *Diffusion zwischen ungleich erwarmten Orten gleich zusammengesetzter*, Akad. Wien. Math. Naturwiss., vol. 20, pp. 539, 1856.

Luettmmer-Strathmann J., Sengers J.V., *The transport properties of fluid mixtures near the vapor-liquid critical line*, J. Chem. Phys., vol. 104, pp. 3026-3047, 1996.

Luettmmer-Strathmann J., *Thermal diffusion in the critical region*, Lecture Notes in Phys., vol. 584, pp. 24-38, 2002.

Luettmmer-Strathmann J., *Two-chamber lattice model for thermodiffusion in polymr solutions*, J. Chem. Phys., vol. 119, pp. 2892-2902, 2003.

Lurçat F., *Le chaos*, Presses Universitaires de France, série Que sais-je ?, Paris, 1999.

MacElroy J. M. D., Boyle M. J., *Nonequilibrium molecular dynamics simulation of a model carbon membrane separation of CH₄/H₂ mixtures*, Chem. Eng. J., vol. 74, pp. 85-97, 1999.

MacElroy J. M. D., Raghavan K., *Adsorption and diffusion of a Lennard-Jones vapor in microporous silica*, J. Chem. Phys., vol. 93, pp. 2068-2079, 1990.

MacGowan D., Evans D.J., *Heat and matter transport in binary liquid mixtures*, Phys. Rev. A, vol. 34, pp. 2133-2142, 1986.

Maghari A., Yeganegi S., *On the sensitivity of thermal diffusion to the intermolecular Pair Potential*, J. Phys. soc. of Japan, vol. 69, pp. 1389-1393, 2000.

Maghari A., Yeganegi S., *Nonequilibrium Molecular Dynamics Study of Thermal diffusion behaviour of the MMSV Potential Model for Hydrogen*, J. Phys. Soc. of Japan, vol. 70, pp. 3261-3267, 2001.

Majewski E., Walker D., *Soret diffusion experiments and implications for the evolution of Earth's core*, Annales Geophysicae, vol. 16, suppl. 1, pp.41, 1998.

Marcoux M., Charrier-Mojtabi M.C., *Parametrical study of thermogravitational diffusion in porous media*, C.R.A.S. Mécanique, vol. 326, pp. 539-546, 1998.

Mareschal M., Mansour M.M., Puhl A., Kestemont E., *Molecular dynamics versus hydrodynamics in a two-dimensional Rayleigh-Bénar system*, Phys. Rev. Lett., vol. 61, pp. 2550-2553, 1988.

Mareschal M., Mansour M.M., Krebs U., Vannitsem S., *Microscopic simulations of instabilities*, in Advanced Concepts and Techniques in Thermal modelling, Elsevier, pp.3-20, 1996.

Mason E.A., Malinauskas A.P., *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.

Mason E.A., Viehland L.A., *Statistical-mechanical theory of membrane transport for multicomponent systems: Passive transport through open membranes*, J. Chem. Phys., vol. 68, pp. 3562-3573, 1977.

Medvedev O.O., Shapiro A.A., *Verifying reciprocal relations for experimental diffusion coefficients in multicomponent mixtures*, Fluid Phase Equi., sous presse, 2003.

Metropolis M., Rosenbluth A.W., Teller A.N., Teller E., J. Chem. Phys., vol. 21, pp. 1087, 1953.

Meyer H., Cohen L.H., *Static and dynamic properties of helium near the liquid-vapor critical point: Comparison of experiments in mixtures with predictions*, Phys. Rev. A, vol. 38, pp. 2081-2088, 1988.

- Mezulis A., Maiorov M., Blums E., *Transport of an ionic magnetic colloid: experimental study of increasing the ionic strength*, J. of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 252, pp. 221-223, 2002.
- Moghadasi J., Razavizadeh A., Boushehri A., *Thermal diffusion factors in gaseous mixtures from irreversible thermodynamics*, Int. J. Therm. Sci., vol. 40, pp. 245-248, 2001.
- Moller D., Oprzynski J., Müller A., Fischer J., *Prediction of thermodynamics properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations: methane-ethane*, Mol. Phys., vol. 75, pp. 363-378, 1992.
- Monchick L., Mason E.A., *Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases*, J. Chem. Phys., vol. 36, pp. 1622-1637, 1962.
- Montel F., Gouel P.L., *Prediction of compositional grading in a reservoir fluid column*, SPE 14410, Las Vegas, 1985.
- Montel F., *La thermodiffusion Gravitationnelle dans les gisements pétroliers*, Colloque annuel de la SFT, Pau, 1993.
- Montel F., *Petroleum thermodynamics*, 1994.
- Moran T.I., Watson W.W., *Thermal diffusion factors for the Noble gases*, Phys. Rev., vol. 109, pp. 1184-1190, 1958.
- Morozov K. I., *Thermodiffusion in magnetic colloids*, Journal of Magnetism Materials, vol. 201, pp. 248-251, 1999.
- Morlaes P., Morlaes J.-C., *Structure de la matière*, Vuibert, Paris, 1982.
- Müller-Plathe F., *A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity*, J. Chem. Phys., vol. 106, pp. 6082-6085, 1997a.
- Müller-Plathe F., *Molecular Simulation – A primer*, NATO ASI Series C vol. 500, pp. 389-412, 1997b.
- Müller-Plathe F., *Computational Chemistry I: Molecular Simulations*, collection de cours, non édité, 1998.
- Müller-Plathe F., Bordat P., *Reverse Non-equilibrium Molecular Dynamics*, Lecture notes in Physics, in press, 2003.
- Murad S., Ravi P., Powles J.G., *Anisotropic thermal conductivity of a fluid in a system of microscopic slit pores*, Phys. Rev. E, vol. 48, pp. 4110-4112, 1993.
- Murad S., Gupta S., *A simple molecular dynamics simulation for calculating Henry's constant and solubility of gases in liquids*, Chem. Phys. Letters, vol. 319, pp. 60-64, 2000.
- Nezbeda I., *On molecular based equations of state: rigor versus speculations*, Fluid Phase Equi., vol. 182, pp. 3-15, 2001.
- Ngo C., Ngo H., *Physique statistique à l'équilibre et hors d'équilibre*, Masson, Paris, 1995.
- Nicholson D., *The transport of adsorbate mixtures in porous materials: Basic equations for pores with simple geometry*, J. Membrane Science, vol. 129, pp. 209-219, 1996.
- Nicholson D., *Computer modelling of adsorbate transport in nanospaces*, Supramolecular Science, vol. 5, pp. 275-280, 1998a.
- Nicholson D., *Simulation studies of methane transport in model graphite micropores*, Carbon, vol. 10, pp. 1511-1523, 1998b.
- Nicholson D., Cracknell R., Quirke N., *A transition in the diffusivity of adsorbed fluids through Micropores*, Langmuir, vol. 12, pp. 4050-4052, 1996.
- Nijmeijer M.J.P., Bruin C., Bakker F., van Leeuwen J.M.J., *Wetting and drying of an inert wall by fluid in a molecular-dynamics simulation*, Phys. Rev. A., vol. 42, pp. 6052-6059, 1990.
- Omeiri D., Izrar B., *Coefficient de diffusion massique et thermique dans les mélanges de gaz polyatomiques*, Proceedings XV Congrès Français de Mécanique, Nancy, 2001.
- Ortiz de Zarate J.M., Perez Cordon R., Sengers J.V., *Finite-size effects on fluctuations in a fluid out of thermal equilibrium*, Physica A, vol. 291, pp. 113-130, 2001.

Paolini G. V., Ciccotti G., *Cross thermotransport in liquid mixtures by nonequilibrium molecular dynamics*, Phys. Rev. A, vol. 35, pp.5156-5166, 1987.

Parades R. V., Idler V., Hasmy A., Castells V., Botet R., *Molecular dynamics simulation of two dimensional thermophoresis*, Phys. Rev. E, vol. 62, pp. 6608-6614, 2000.

Paschek D., Krishna R., *Diffusion of Binary Mixtures in zeolites: Kinetic Monte Carlo versus Molecular Dynamics Simulations*, Langmuir, vol. 17, pp. 247-254, 2001.

Pasquier V., *Dynamique et relaxation en milieu confiné: Application à la relaxation magnétique du ^{129}Xe dans le Vycor*, Thèse de l'Université d'Orléans, 1995.

Perronace A., *De la thermodynamique irréversible à la mécanique statistique des processus de transport: le calcul des coefficients de thermodiffusion dans les mélanges binaires liquides par dynamique moléculaire*, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orsay, Paris, 2001.

Perronace A., Simon J.-M., Rousseau B., Ciccotti G., *Flux expressions and NEMD perturbations models of semi-flexible molecules*, Mol. Phys., vol. 99, pp. 1139-1149, 2001.

Perronace A., Leppla C., Leroy F., Rousseau B., Wiegand S., *Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of n-pentane-n-decane mixtures*, J. Chem. Phys., vol. 116, pp. 3718-3729, 2002a.

Perronace A., Ciccotti G., Leroy F., Fuchs A.H., Rousseau B., *Soret coefficient for liquid argon-krypton mixtures via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics: A comparison with experiments*, Phys. Rev. E, vol. 66, pp. 031201-1/15, 2002b.

Piazza R., Guarino A., *Soret effect in interacting micellar solutions*, Phys. Rev. Lett., vol. 88, pp. 2083021-2083024, 2002.

Platten J. K., Chavepeyer G., *Soret driven instability*, Phys. of Fluids, vol. 15., pp. 1555-1557, 1972.

Platten J. K., Legros J. C., *Convection in liquids*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.

Platten J.K., Bou-Ali M.M., Costesèque P., Dutrieux J.F., Köhler W., Leppla C., Wiegand S., Wittko G., *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures*, Phil. Mag., vol. 83, pp. 1965-1971, 2003.

Pohl I. P., Heffelfinger G. S., *Massively parallel molecular dynamics simulation of gas permeation across porous silica membranes*, J. Membrane Science, vol. 155, pp. 1-7, 1999.

Prigogine I., Kondepudi D., *Thermodynamique: Des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Odile Jacob, Paris, 1999.

Prigogine I., *La fin des Certitudes*, Odile Jacob, Paris, 1996.

Prigogine I., *Les lois du Chaos*, Flammarion, France, 1994.

Prigogine I., de Broueckere L., Amand R., *Recherche sur la thermodiffusion en phase liquide*, Physica, vol. 16, pp. 851, 1950.

Quéré Y., *Physique des matériaux*, Ellipses, Paris, 1988.

Quintard M., Whitaker S., *Single phase flow in porous media: the effect of local heterogeneities*, J. de Mec. Theo. App., vol. 6., pp. 691-726, 1987.

Rahman A., *Correlations in the motion of Liquid Argon*, Phys. Rev., vol. 136, pp. 405-411, 1964.

Rao V.R., Mackowski D.W., Walker G., Knight R.W., *Numerical investigation of the effects of thermal creep in physical vapor transport*, J. of Crystal Growth, vol. 179, pp. 297-308, 1997.

Rapaport D.C., *Microscale hydrodynamics: Discrete-particle simulation of evolving flow patterns*, Phys. Rev. A, vol. 36, pp. 3288-3299, 1987.

Rapaport D.C., *The Art of Molecular Dynamics*, Cambridge Press, Cambridge, 1995.

Rauch J., Köhler W., *Diffusion an Thermla diffusion of Semidilute to concentrated Solutions of Polystyrene in toluene in the vicinity of the Glas Transition*, Phys. Rev. Lett., vol. 88, pp. 185901-1/185901-4, 2002.

- Reid R.C., Prausnitz J., Poling B.E., *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill, New York, 1987.
- Reith D., *Thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids*, Rapport de DEA, MPI, Mainz, 1998.
- Reith D., Müller-Plathe F., *On the nature of thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids*, J. hem. Phys., vol. 112, pp. 2436-2443, 2000.
- Reyes S.C., Sinfelt J.H., DeMartin G.J., *Diffusion in Porous Solids: The parallel contribution of Gas and Surface diffusion processes in pores extending from the mesoporous region into the Microporous Region*, J. Phys. Chem. B, vol. 104, pp. 5750-5761, 2000.
- Riley M.F., Firoozabadi A., *Compositional variation in hydrocarbon reservoirs with natural convection and diffusion*, AIChE, vol. 44, pp. 452-464, 1998.
- Rivail J.-L., *Etat liquide*, Dictionnaire de la Physique, Encyclopedia Universalis, Albin Michel, pp.515-522, 2001.
- Roldughin V.I., Zhdanov V.M., *Non-equilibrium thermodynamics and kinetic theory of gas mixtures in the presence of interfaces*, Ad. In Colloids and Interfaces Science, vol. 98, pp. 121-215, 2002.
- Rondot S., Aaboudi O., Baudart P., Erre D., Mérienne E., Patat J.M., *Determination of Soret coefficient and heat of transport in a binary liquid mixture using X-ray microscopy*, Eur. Phys. J. AP, vol. 17 pp. 75-80, 2002.
- Rosner D.E., Israella R.S., La Mantia B., *Heavy species Ludwig-Soret Transport Effects in Air-Breathing combustion*, Combustion and Flame, vol. 123, pp. 547-560, 2000.
- Rousseau B., Fuchs A. H., Simon J. M., *Détermination du facteur de thermodiffusion par simulation numérique de la dynamique moléculaire*, Entropie, vol. 184/185, pp. 62-67, 1994.
- Rousseau B., Communication personnelle, 2003.
- Rudisill J.W., Cummings P.T., *Brownian dynamics simulation of model polymer fluids in shear flow. I Dumbell models*, J. of Non-Newtonian Fluids Mech., vol. 41, pp. 275-288, 1992.
- Ruelle D., *Hasard et chaos*, Odile Jacob, Paris, 1991.
- Rutherford W.M., *Effect of carbon and hydrogen isotopic substitutions on the thermal diffusion of benzene*, J. Chem. Phys., vol. 90, pp. 602-603, 1989.
- Rutherford W.M., *Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of substituted benzenes*, J. Chem. Phys., vol. 81, pp. 6136-6139, 1984.
- Rutherford W.M., *Isotopic thermal diffusion of Carbon disulfide in the liquid phase*, J. Chem. Phys. 1987, vol. 86, pp. 397-399, 1987.
- Rutherford W.M., Drickamer H.G., *Theory of thermal diffusion in liquids and the use of pressure to investigate the theory*, J. Chem. Phys., vol. 22, pp. 1157-1165, 1954.
- Ryckaert J.P., Bellemans A., *Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point*, Chem. Phys. Lett., vol. 30, pp. 123-125, 1975.
- Ryckaert J.P., Ciccotti G., Berendsen J. C., *Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes*, J. Comp. Phys., vol. 23, pp. 327-341, 1977.
- Sage B.H., Lacey W.N., *Gravitational Concentration gradients in static columns of hydrocarbons fluid*, Trans. AIME, vol. 132, pp. 120-131, 1939.
- Saint-Cast F., *Modélisation de la morphodynamique des corps sableux en milieu littoral*, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2002.
- Saravanan C., Auerbach S. M., *Modeling the concentration dependence of diffusion in zeolite. II. Kinetic Monte Carlo simulations of benzene in Na-Y*, J. Chem. Phys., vol. 107, pp. 8132-8137, 1997.
- Sarman S.S., Evans D.J., Cummings P.T., *Recent developments in non-newtonian molecular dynamics*, Physics Reports, vol. 305, pp 1-92, 1998.

Saxena S.C., Mathur B.P., *Thermal diffusion in Binary Gas Mixtures and Intermolecular Forces*, Rev. of Modern Phys., vol. 37, pp. 316-325, 1965.

Saxena S.C., Mathur B.P., *Thermal diffusion in Isotopic Gas Mixtures and Intermolecular Forces*, Rev. of Modern Phys., vol. 38, pp. 380-390, 1966.

Saxena S.C., Dave M., *Thermal Diffusion of Binary gas mixtures*, Rev. of Mod. Phys., vol. 33, pp. 148-152, 1961.

Schaink H. M., Hoheisel C., *Transport coefficients of the liquid mixture CH₄/CF₄ computed by molecular dynamics with use of 1-centre and 4-centre Lennard-Jones potentials*, Physica A, vol. 1884, pp. 451-457, 1992.

Schaink H. M., Luo H., Hoheisel C., *Molecular dynamics calculation of the transport coefficients of liquid benzene + Cyclohexane mixtures using six center Lennard-Jones potentials*, J. Chem. Phys., vol. 99, pp. 9912-9916, 1993.

Schelling P.K., Phillpot S.R., Keblinski P., *Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity*, Phys. Rev. B, vol. 65, pp. 144306-1/144306-12, 2002.

Schirdewahn J., Klemm, Waldmann L., Z. Naturforsch. Teil A, vol. 16, pp. 133-138, 1961.

Schoen M., *Computer Simulation of condensed phases in complex geometries*, Lecture Notes in Phys., vol. m17, 1993.

Schott J., *Thermal diffusion and magmatic differentiation: A new look at an old problem*, Bull. Mineral., vol. 106, pp. 247-262, 1983.

Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J., *Equation of States for fluids and fluid mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 2000.

Shapiro A.A., *Kinetic Fundamentals for gas flow equations in porous media*, 1993.

Shapiro A. A., Personal communication, 2002.

Shi W., Johnson J. K., *Histogram reweighting and finite-size scaling study of the Lennard-Jones fluids*, Fluid Phase Equi., vol. 187/188, pp. 171-191, 2001.

Shukla K, Firoozabadi A., *A New Model of Thermal diffusion Coefficient in Binary Hydrocarbon Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37., pp. 3331-3342, 1998.

Simon J.-M., *Simulation numérique de la dynamique moléculaire de chaînes semi-rigides*, Rapport de DEA, Université d'Orsay, Paris, 1993.

Simon J. M., *Etude de la thermodiffusion dans les mélanges fluides de n-alcane par simulation numérique de la dynamique moléculaire*, Thèse de l'Université d'Orsay, Paris, 1997.

Simon J. M., Dysthe D. K., Fuchs A. H., Rousseau B., *Thermal diffusion in alkane binary mixtures a molecular dynamics approach*, Fluid Phase Equi., vol. 150/151, pp. 151-159, 1998.

Simon J. M., Rousseau B., Dysthe D. K., Hafskjold B., *Thermal diffusion in methane n-decane mixtures by molecular dynamics using spherical and flexible multicenter models*, Entropie, vol. 217, pp. 29-32, 1999.

Singh K., Dham A. K., Gupta S. C., *Symmetric diffusion and thermal diffusion ratios for a ternary gas mixture*, J. Phys. B., vol. 16, pp. 2613-2618, 1983.

Somers S.A., Davis H.T., *microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surfaces*, J. Chem. Phys., vol. 96, pp. 5389-5407, 1991.

Soret C., *Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes*, Arch. Sci. Phys. Nat. Geneve, vol. 2, pp. 187, 1879.

Steele W.A., *The interaction of gases with solid surfaces*, Pergamon Press, Oxford, 1974.

Steele W.A., *Computer simulations of physical adsorption: a historical review*, Applied Surface Science, vol. 196, pp. 3-12, 2002.

Stuiver M., Yang I.C., Heusser C.J., *North America glacial history extend to 75 000 ago*, Science, vol. 200, pp. 16-21, 1978.

- Sun T., Teja A. S., *Vapor-Liquid and Solid-Fluid equilibrium calculations using a Lennard-Jones Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37, pp. 3151-3158, 1998.
- Tabiryan N.V., *Laser induced Soret effect and its applications*, Entropie, vol. 217, pp. 5-7, 1999.
- Talbot J., Tarjus G., Van Tassel P.R., Viot P., *From car parking to protein adsorption: an overview of sequential adsorption processes*, Colloids and Surfaces A, vol. 165, pp. 287-324, 2000.
- Tang Y., Lu B.C.-Y., *Phase equilibria of Lennard-Jones mixtures by an analytical equation of state*, Fluid Phase Equi., vol. 165, pp. 183-196, 1999.
- Taylor R., Krishna R., *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- Tennenbaum A., Ciccotti G., Gallico R., *Stationary nonequilibrium states by molecular dynamics. Fourier's law*, Phys. Rev. A, vol. 25, pp 2778-2787, 1982.
- Thomae G., *Thermodiffusion en phase condensée. Nouveau dispositif expérimental pour la mesure du coefficient de Soret*, J. Chimie Physique, vol. 50, pp. 407-410, 1957.
- Thovert J.-F., *Propriétés de Transport des Milieux Poreux*, Habilitation à diriger des recherches, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1996.
- Tironi I. G., Brunne R. M., van Gusteren, *On the relative merits of flexible versus rigid models for use in computer simulations of molecular liquids*, Chem. Phys. Lett., vol. 250, pp. 19-24, 1996.
- Todd B.D., Evanc D.J., Daivis P.J., *Heat flux vector in highly inhomogeneous nonequilibrium fluids*, Phys. Rev. E, vol. 52, pp. 4362-4368, 1995.
- Toxvaerd S., *Molecular dynamics calculation of the equation of state of liquid propane*, J. Chem. Phys., vol. 91, pp. 3716-3720, 1989.
- Toxvaerd S., *Equation of state of alkanes II*, J. Chem Phys., vol. 107, pp. 5197-5204, 1997.
- Travis K. P., Brown D., Clarke J. H.R., *A direct method of determining the coupling between internal molecular motions and transport properties: Application to liquid n-butane*, J. Chem. Phys., vol. 98, pp. 1524-1530, 1992.
- Travis K.P., Gubbins K.E., *Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores*, J. Chem. Phys., vol. 112, pp. 1984-1994, 2000.
- Trokhymchuk A., Alejandre J., *Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers*, J. Chem. Phys., vol. 111, pp. 8510-8523, 1999.
- Truesdel C., *Rational Thermodynamics*, Springer, New York, 1984.
- Tuzun R.E., Noid D.W., Sumpter B.G., *Computer Simulation of Complex, Strongly Coupled Nanometer Scale Systems: Breaking down the Billion Atom Barrier*, Comp. & Math. with App., vol. 35, pp 93-100, 1998.
- Tyrrell H.J.V., *Diffusion and Heat flow in liquids*, Butterworths, Londres, 1961.
- Ungerer P., Beauvais C., Delhomelle J., Boutin a., Rousseau B., Fuchs a., *Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes*, J. Chem. Phys., vol. 112, pp. 5499-5510, 2000.
- Van Gusteren W.F., Berendsen H.J.C, *Molecular dynamics simulations: Techniques and approaches*, Molecular Liquids-Dynamics and interactions, pp 475, 1984.
- Van Loef J. J., Cohen E. G. D., *Transport coefficients of simple fluids in a density range from the solid to the dilute gas*, Physica A, vol. 156, pp. 522-533, 1989.
- Van Vaerenbergh S., Legros J. C., Dupin J. C., *First results of Soret Coefficient Measurement Experiment*, Ad. in Space Research, vol. 16, pp. 69-81, 1995.
- Van Vaerenbergh S., Legros J.C., *Soret coefficients of Organic solutions measured in the microgravity SCM experiment and by Flow and Bénard Cells*, J. Phys. Chem. B, vol. 102, pp. 4426-4431, 1998.
- Van Vaerenbergh S., Garandet J.P., Praizey J.P., Legros J.C., *Reference Soret coefficients of natural isotopes and diluted alloys of tin*, Phys. Rev. E, vol. 58, pp. 1866-1873, 1998.

Van Vaerenbergh, *Thermal diffusion: Theoretical Background*, DSC ESA-ESTEC Final Report, 2002.

Velarde M.G., Schechter R.S., *Thermal diffusion and convective stability III. A critical survey of Soret coefficients measurements*, Chem. Phys. Lett., vol. 12, pp. 312-315, 1971.

Vergeles M., Keblinski P., Koplik J., Banavar R., *Stokes drag and lubrication flows: A molecular dynamics study*, Phys. Rev. E, vol. 53, pp 4852-4864, 1996.

Verlet L., *Computer "experiment on classical fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev., vol. 159, pp. 98-103, 1967.

Verlet L., *Computer "experiment on classical fluids. II. Equilibrium Correlation functions*, Phys. Rev., vol. 165, pp. 201-214, 1968.

Vidal O., Murphy W.M., *Calculation of the effect of gaseous thermodiffusion and thermogravitation processe on the relative humidity surrounding a high level nuclear canister*, Waste Management, vol. 19, pp. 189-198, 1999.

Vidal J., *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Technip, Paris, 1997.

Vikhrenko V.S., Bokun G.S., Gapanjuk D.V., Groda Y.G., *Thermal diffusion of interacting lattice gases*, Solid State Ionics, in Press, 2003.

Vogelsang R., Hoheisel C., Paolini G.V., Cicotti G., *Soret coefficient of isotopic Lennard-Jones mixtures and the Ar-Kr system as determined by equilibrium molecular dynamics calculations*, Phys. Rev. A, vol. 36, pp. 3964-3974, 1987.

Vogelsang R., Hoheisel C., *Thermal transport coefficients including the Soret coefficient for various liquid Lennard-Jones mixtures*, Phys. Rev. A, vol. 38, pp. 6296-6303, 1988.

Vogelsang R., Hoheisel C., Sindzingre P., Cicotti G., Frenkel D., *Computation of partial enthalpies of various Lennard-Jones model mixtures by NPT molecular dynamics*, J. Phys.: condens. Matter, vol. 1, pp. 957-963, 1989.

Volz S.G., Chen G., *Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals*, Phys. Rev. B., vol. 61, pp. 2651-2656, 2000.

Von Solms N., Koo K. Y., Chiew Y. C., *Mixing rules for binary Lennard-Jones chains: theory and Monte Carlo simulation*, Fluid Phase Equi., vol. 180, pp. 71-85, 2001.

Voué M., de Coninck J., *Spreading and wetting at the microscopic scale: recent developments and perspectives*, Acta mater., vol. 48, pp. 4405-4417, 2000.

Wagner G., Flekkoy E., Feder J., Torstein J., *Coupling molecular dynamics and continuum dynamics*, Comp. Phys. Communications, vol. 147, pp. 670-673, 2002.

Wiegand S., *Application of the TDFRS technique to investigate the asymptotic behaviour of the Soret coefficient in a critical binary mixture*, Entropie, vol. 218, pp. 69, 1999.

Wilbois B., Galliéro G., Caltagirone J.P., Montel F., *Modèle macroscopique de simulation numérique d'écoulements de fluides multiconstituants en milieu poreux*, SFT 2002 Proceeding, Elsevier, pp. 485-490, 2002.

Wilbois B., Galliéro G., Caltagirone J.P., Montel F., *Macroscopic model of multi-component fluids in porous media*, Phil. Mag., vol. 83, pp. 2209-2219, 2003.

Wold I., *Nonequilibrium molecular dynamics simulations of porous media*, Thèse de l'Université de Trondheim, Norvège, 1997.

Wold I., Hafskjold B., *Nonequilibrium Molecular Dynamics simulations of coupled heat and mass transport in binary fluid mixture in pores*, Int. J. of Thermophysics, vol. 20, pp. 847-856, 1999.

Wright P.G., *Use of the "Dusty-gas" Model in reverse: an Alternative Elementary Theory of the existence of Thermal Diffusion*, Zeit. fur Phys. Chemie Neue Folge, Vol. 75, pp. 58-62, 1971.

Xiao C., Heyes D.M., *Brownian dynamics simulations of attractive polymers in solution*, J. Chem. Phys., vol. 117, pp. 2377-2388, 2002.

- Xu L., Sedigh M. G., Sahimi M., Tsotis T. T., *Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of transport of gas mixtures in Nanopores*, Phys. Rev. Lett., vol. 80, pp. 3511-3514, 1998.
- Yamakawa H., Kobayashi N., Enokida Y., Yamamoto I., *Thermal diffusion factor for diatomic gas mixture in multicomponent system*, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 37, pp. 397-404, 2000.
- Youssef A.A, Barakat M., Youssef A., *Unlike interaction parameters for He-CH₄ and CH₄-CO₂ from thermal diffusion measurements*, Indian J. of Phys. Part B, vol. 56B, pp. 11-22, 1982.
- Youssef A.A., Youssef A., *Intermolecular forces for N₂-CO₂ system from thermal diffusion measurements*, Indian J. of Phys. Part B, vol. 63B, pp. 221-228, 1989.
- Zhang F., *Molecular dynamics studies of chainlike molecules confined in a carbon nanotube*, J. Chem. Phys., vol. 111, pp. 9082-9085, 1999.
- Zhang H., Bing-Jian Z., Jinwei L., Shiqiang L., *Molecular dynamics simulations on the adsorption and surface phenomena fluid in porous media*, Chem. Phys. Lett., vol. 366, pp. 24-27, 2002.
- Zhang K.L., Briggs M.E., Gammon R.W., Sengers J.V., *Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures*, J. Chem. Phys., vol. 104, pp. 6881-6892, 1996.
- Zhdanov, *Flow and diffusion of gases in capillaries and porous media*, Ad. in Colloid and Interface Science, vol. 66, pp. 1-21, 1996.
- Zhu Y., Lu X., Zhou J., Wang Y., Shi J., *Prediction of diffusion coefficients for gas, liquid and supercritical fluid: application to pure real fluids and infinite dilute binary solutions based on the simulation of Lennard-Jones fluid*, Fluid Phase Equi., vol. 194-197, pp. 1141-1159, 2002.

Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par Dynamique moléculaire

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de la thermodiffusion, ou effet Soret, par simulation numérique à l'échelle microscopique. Ce processus de transport croisé couple flux de masse et gradient thermique et est encore largement incompris. Pour cette étude, nous avons appliqué un algorithme de dynamique moléculaire hors équilibre à des mélanges de sphères de Lennard-Jones libres ou confinées. Après avoir testé la validité de nos simulations, nous avons montré que les résultats obtenus permettaient d'estimer la thermodiffusion dans ces fluides modèles à partir de corrélations simples sur les paramètres moléculaires. Cette démarche a été également validée sur des mélanges ternaires. Par ailleurs, les résultats de l'influence du milieu poreux sur la thermodiffusion ont montré la prépondérance des effets d'adsorption sur ceux liés au confinement. Cette influence restant faible dans la majorité des cas, exceptée pour les pores les plus fins et les plus attractifs.

Mots-clés : dynamique moléculaire hors équilibre, sphères de Lennard-Jones, thermodiffusion, effet Soret, propriétés de transport, milieu poreux, convection thermocapillaire, états correspondants, alcanes, mélanges ternaires

Thermal diffusion in Lennard-Jones fluids by Molecular Dynamics

Abstract:

This work is related to the study of thermal diffusion, or Soret effect, through numerical microscale simulations. This cross transport process couples mass flux and thermal gradient and is still largely misunderstood. For this study, we have applied a non equilibrium molecular dynamics algorithm on mixtures of Lennard-Jones spheres. At first we have tested the validity of our simulations. Then we have shown that the results allow us to estimate the thermal diffusion in these model fluids thanks to simple correlations on molecular parameters. This scheme has been successfully applied on ternary mixtures as well. Elsewhere, results in porous medium have shown that the influence of adsorption on thermal diffusion process is predominant compared to the one of the geometrical confinement, this influence being generally weak, except in the thinnest and in the most attractive slit pores.

Key words: non-equilibrium molecular dynamics, Lennard-Jones spheres, thermal diffusion, Soret effect, transport properties, porous medium, thermocapillary convection, corresponding states, alkanes, ternary mixtures