

Étude théorique et numérique de l'effet Soret

Pierre-Arnaud Artola

Introduction générale : Définitions

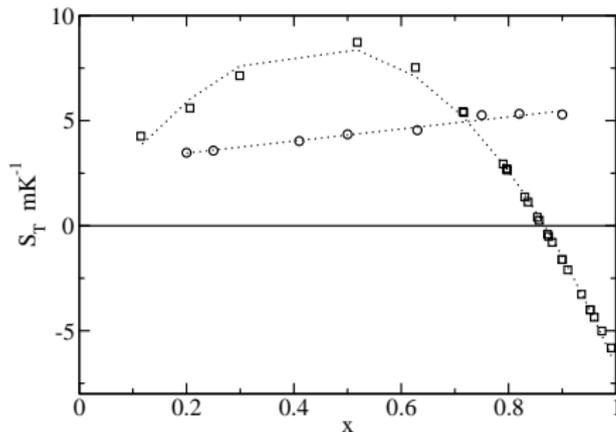
- ▶ Notion de transport : processus irréversibles, transport, création d'entropie
- ▶ Propriétés de transport en physico-chimie : diversité, compréhension, prédiction
- ▶ Un cas particulier : l'effet Soret. Mélange soumis à un gradient de température
- ▶ Réponse du système : gradients de fraction molaire
- ▶ État stationnaire : définition du coefficient de Soret par annulation du flux de matière

$$J_i = -\rho D \nabla x_i - \rho D_T x(1-x) \nabla T$$
$$S_{T,i} = -\frac{1}{x(1-x)} \frac{\nabla x_i}{\nabla T}$$

Présentation de l'effet Soret I

Systèmes simples : généralités

- ▶ Deux mélanges : eau éthanol et heptane tétrachlorométhane
- ▶ Coefficients de Soret relativement « petits »
- ▶ Différence de comportements
- ▶ Importance du changement de signe !
 - ▶ Coefficient de Soret positif : côté froid
 - ▶ Changement de signe : changement de comportement physique significatif



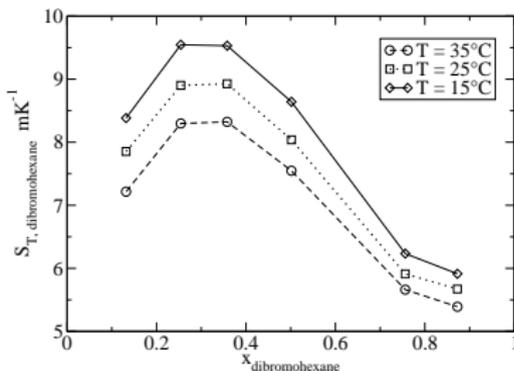
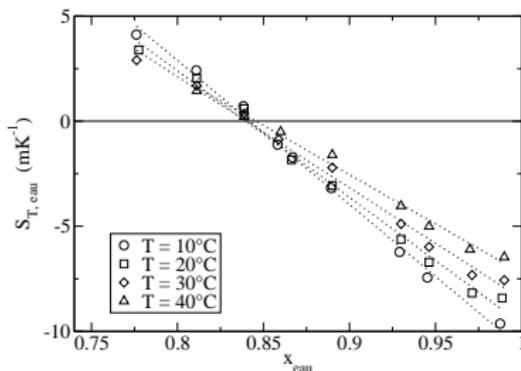
Présentation de l'effet Soret II

Systèmes simples : effet de la température

- ▶ Deux systèmes : eau éthanol et dibromohexane cyclohexane
- ▶ Coefficients de Soret en fonction de la fraction molaire à plusieurs températures
- ▶ Deux types de comportements :
 - ▶ Soit un point invariant par changement de T , on décompose alors :

$$S_T = f(x) \cdot g(T)$$

- ▶ Soit un décalage vertical



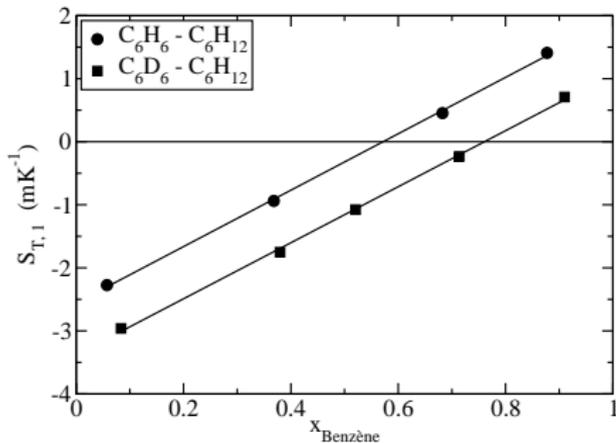
Présentation de l'effet Soret III

Systèmes simples : effet de la masse et de sa répartition

- ▶ Mélanges cyclohexane benzène deutérés selectivement
- ▶ Décomposition du coefficient de Soret tel que :

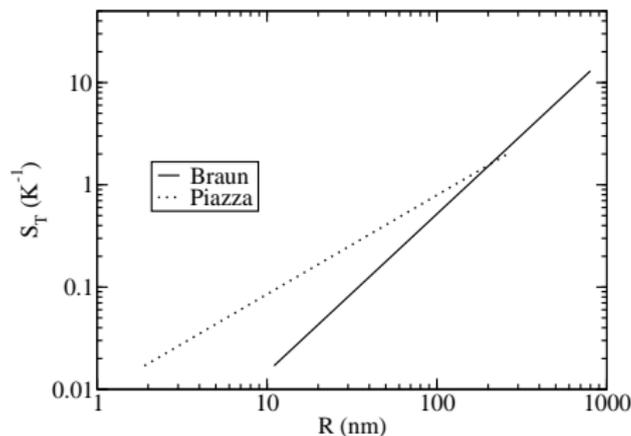
$$S_T = \alpha \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} + \beta \frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} + S_T^0(x)$$

- ▶ Pente identique : seul S_T^0 (contribution « chimique ») varie avec x



Systèmes macromoléculaires : un exemple

- ▶ Billes de polystyrène
- ▶ Coefficients de Soret en fonction de la taille
- ▶ Comportements obtenus différents alors que les systèmes sont identiques
- ▶ De façon générale : grande richesse de comportements



Position de notre travail

- ▶ Systèmes simples
- ▶ Expliquer les différents comportements (pente de S_T , changement de signe)
- ▶ Rôle des interactions
- ▶ Mécanisme moléculaire
- ▶ Prédiction ?

Systèmes étudiés et état thermodynamique

- ▶ Expériences réalisées à P constante

- ▶ Influence de x
- ▶ Influence de $\langle T \rangle$

- ▶ Deux types de systèmes

- ▶ Mélanges modèles de sphères Lennard-Jones

- ▶ Potentiel simple

$$v_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- ▶ Deux paramètres pour ajuster les interactions et un pour la masse

$$\psi_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad ; \quad \varepsilon_{12} = k_{12} \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}} \quad ; \quad \psi_M = \frac{M_2}{M_1}$$

- ▶ État thermodynamique imposé à l'équimolaire

$$\frac{T}{T_c} = 1.5$$

$$\frac{\rho}{\rho_c} = 2.0$$

- ▶ Mélange eau éthanol

- ▶ Potentiels usuels (TIP4P (2005) et OPLS)
- ▶ Étude au voisinage des conditions atmosphériques (300 K et 1 bar)

Plan de l'exposé

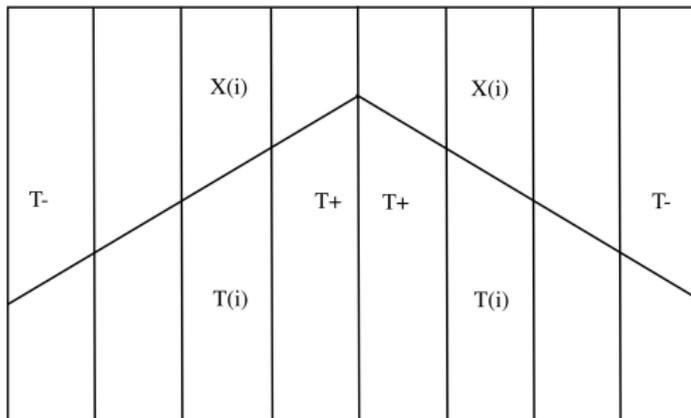
- ▶ **Résultats de NEMD : mécanisme microscopique**
- ▶ Caractérisation thermodynamique : interprétation de l'effet Soret
- ▶ Modèle théorique : approches à la Prigogine
- ▶ Conclusions et perspectives

Dynamique moléculaire hors de l'équilibre

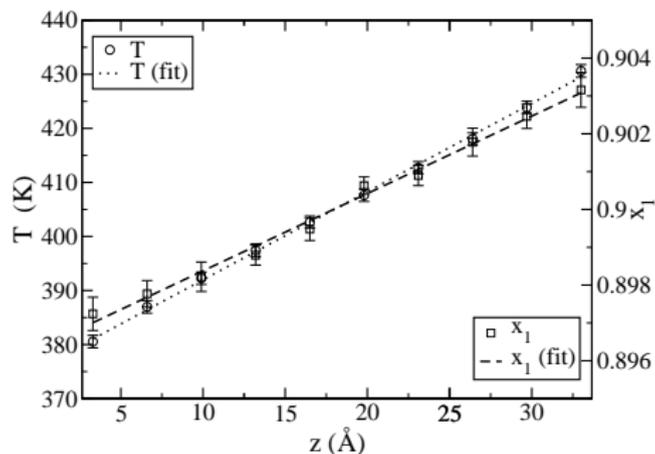
- ▶ Méthode directe : obtention du coefficient de Soret par sa définition

$$S_{T,i} = -\frac{1}{x(1-x)} \frac{\nabla x_i}{\nabla T}$$

- ▶ Découpage de la boîte en couches : transfert d'énergie cinétique
- ▶ Gradients de température, de densité, de fractions molaires (100 ns minimum)
- ▶ Formalisme de Green Kubo ? Hors équilibre synthétique ? L_{ij} et pas S_T !



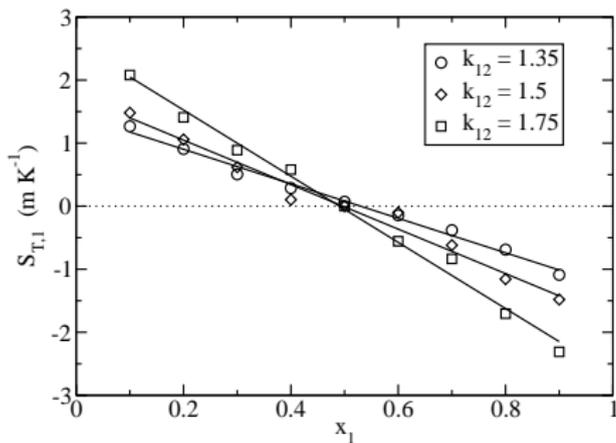
Validation de la méthode



- ▶ Mélange eau éthanol au voisinage du changement de signe
- ▶ Très bon accord avec les données expérimentales
- ▶ Prédicativité sur des systèmes non testés

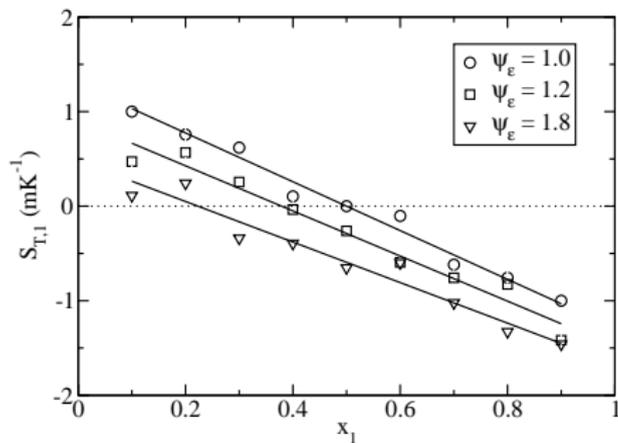
Effet du paramètre d'interactions croisées

- ▶ Linéaires, ordres de grandeurs comparables à celles dans les fluides denses usuels
- ▶ Changement de signe pour $x = 0.5$ (symétrie du système)
- ▶ Plus k_{12} augmente plus la valeur absolue de la pente du coefficient de Soret augmente



Effet du paramètre d'interactions directes

- ▶ Linéaires, ordres de grandeurs comparables avec les résultats des fluides denses usuels
- ▶ L'effet du changement de ψ_ε : effet de déplacement vertical
- ▶ Comportement similaire à celui de l'effet de masse observé par différents groupes



Mécanisme du phénomène de thermodiffusion

- ▶ Interactions croisées contrôlent la pente et interactions directes affectent la valeur à dilution infinie
- ▶ À faibles fractions molaires le composé 1 va côté froid, zone la plus dense
- ▶ Pour minimiser l'énergie du système l'espèce qui va côté froid est celle qui favorise les interactions les plus fortes
- ▶ Corrélation avec le paramètre : $\mathcal{A} = k_{12} - \sqrt{\psi_\varepsilon}$
- ▶ Cas limite pour $k_{12} = 1.35$ et $\psi_\varepsilon = 1.8$ alors $\mathcal{A} \rightarrow 0$

Conclusions des simulations hors de l'équilibres

- ▶ Simulations hors de l'équilibre : outil puissant pour déterminer des coefficients de transport
- ▶ Méthode directe utilisée : permet d'obtenir directement le coefficient de Soret
- ▶ Validée sur des résultats expérimentaux
- ▶ Double intérêt :
 - ▶ Fort potentiel prédictif mais coût assez élevé en temps de calcul
 - ▶ Permet de comprendre le rôle des différents paramètres des potentiels dans le phénomène
- ▶ Rôle clef des interactions intermoléculaires sur la pente du coefficient de Soret (interactions croisées) mais aussi sur la valeur à dilution infinie (interactions directes)
- ▶ Objectif majeur qui fut mis en évidence : nécessité de caractériser de façon précise ces effets d'interactions

Plan de l'exposé

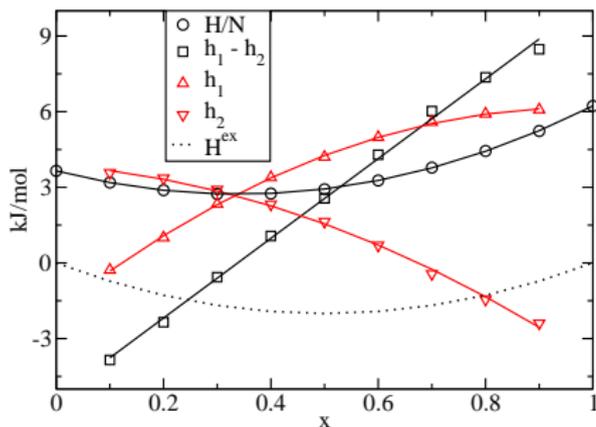
- ▶ Résultats de NEMD : mécanisme microscopique
- ▶ **Caractérisation thermodynamique : interprétation de l'effet Soret**
- ▶ Modèle théorique : approches à la Prigogine
- ▶ Conclusions et perspectives

Propriétés d'excès, quelles quantités ?

- ▶ Le coefficient de Soret est directement dépendant des interactions dans le système
- ▶ Caractérisation des propriétés d'excès de mélange et des interactions

$$H^{ex} = H - \sum_{i=1}^{N_{const}} x_i H_i^* \quad \frac{\partial H}{\partial x_1} = \frac{1}{N} (h_1 - h_2)$$

- ▶ Exemple sur un système Lennard-Jones avec les paramètres $\psi_\varepsilon = 1.4$, $\psi_M = 1.0$ et $k_{12} = 1.5$
- ▶ Propriétés d'excès enthalpiques interprétables par le modèle des solutions régulières



Calcul des propriétés d'excès

- ▶ Simulation de dynamique moléculaire à l'équilibre
- ▶ Calcul des propriétés d'excès du mélange ?
- ▶ Méthode de Sindzingre *et al* : swap fictif de deux particules (cela correspond à un double mouvement de suppression d'une particule et d'insertion) associé à

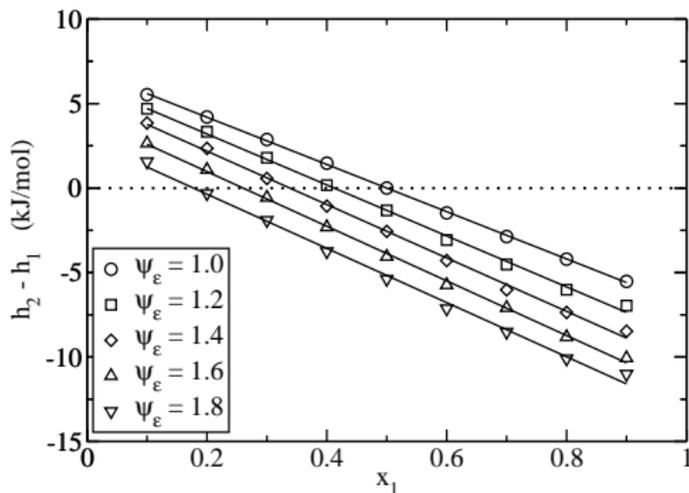
$$\Delta U = U_{N_1+1, N_2-1} - U_{N_1, N_2} \quad \text{ou} \quad \Delta U = U_{N_1-1, N_2+1} - U_{N_1, N_2}$$

- ▶ Les propriétés sont alors données par :

$$\begin{aligned} \beta(\mu_2 - \mu_1) &= \ln \left\langle \exp \left(-\beta \Delta U^{N_1+1, N_2-1} \right) \right\rangle \\ h_2 - h_1 &= \frac{\left\langle [U + PV + \Delta U^{N_1+1, N_2-1}] \exp \left(-\beta \Delta U^{N_1+1, N_2-1} \right) \right\rangle}{\left\langle \exp \left(-\beta \Delta U^{N_1+1, N_2-1} \right) \right\rangle} \\ &- \langle U + PV \rangle \end{aligned}$$

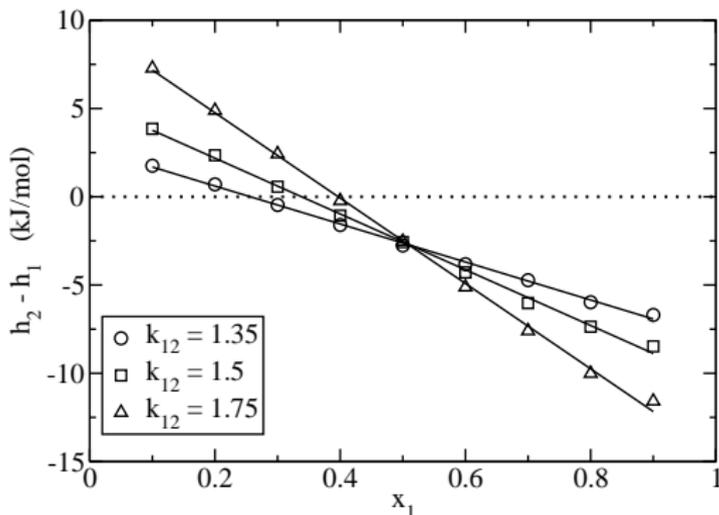
Effet du paramètre d'interactions directes

- ▶ Le paramètre d'interactions directes ψ_ε est changé à k_{12} constant
- ▶ Comportement est tout à fait similaire à celui observé pour le coefficient de Soret
- ▶ Effet sur la pente : interactions croisées $k_{12}\sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}} = k_{12}\varepsilon_{11}\sqrt{\psi_\varepsilon}$. L'effet sur la pente peut être expliqué de cette façon : une évolution lente due à la racine carré



Effet du paramètre d'interactions croisées

- ▶ Le comportement est analogue à celui observé pour le coefficient de Soret
- ▶ La fonction Δh semble être appropriée à décrire macroscopiquement à l'équilibre les propriétés d'excès de mélange qui déterminent le comportement du coefficient de Soret avec la fraction molaire

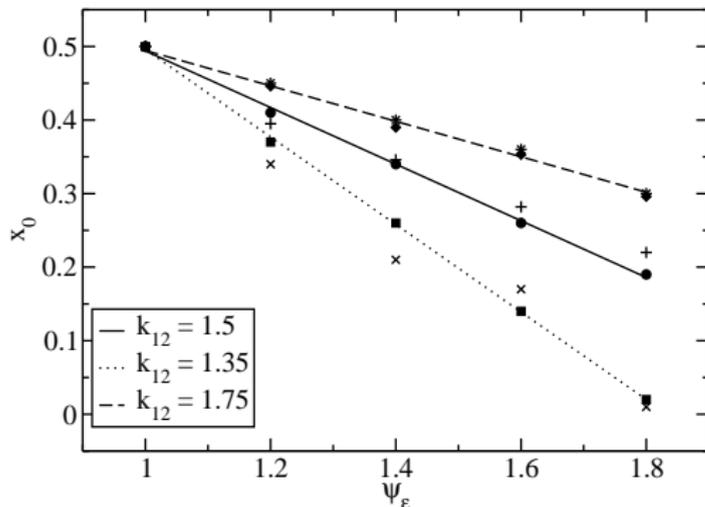


Mélanges Lennard-Jones III

- ▶ Corrélation :

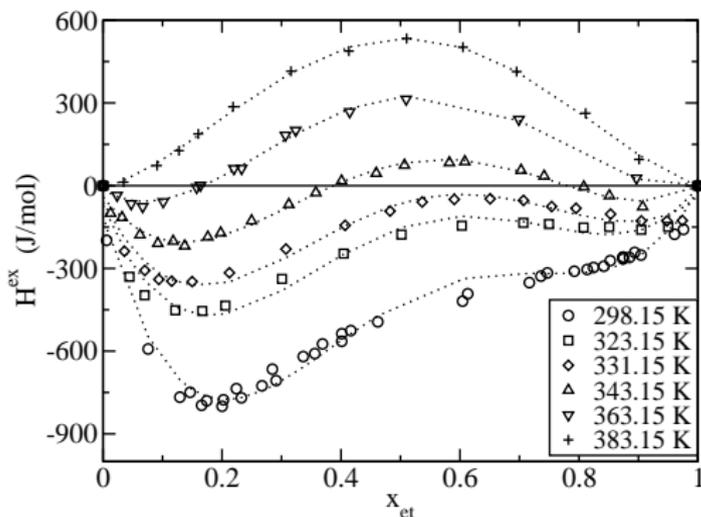
$$S_T \propto \Delta h$$

- ▶ Valeur de la fraction molaire pour laquelle le coefficient de Soret et le Δh s'annulent
- ▶ À la dispersion des points près l'accord est excellent pour des mélanges simples



Mélanges eau ethanol I

- ▶ Propriétés d'excès importantes. En fait les effets enthalpiques sont relativement faibles
- ▶ Le comportement avec la température laisse suggérer une grande variété de comportements en Soret
- ▶ Champ de force que nous avons utilisé : TIP4P (2005) et OPLS

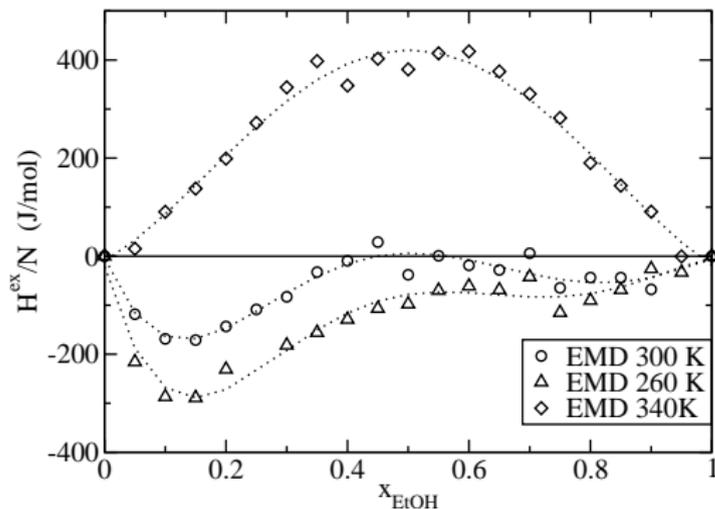


Mélanges eau ethanol II

- ▶ Simulation à l'équilibre dans l'ensemble NPT
- ▶ Méthode de Sindzingre non utilisable ici

$$H^{ex} = H - \sum_i x_i H_i^*$$

- ▶ Comportement en accord mais seulement qualitatif

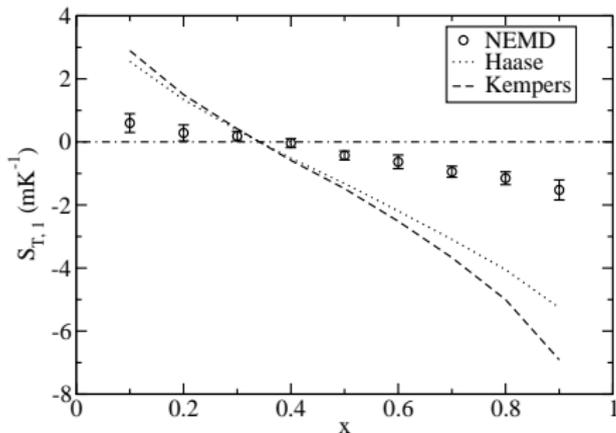


Modèles de Haase/Kempers

- ▶ À partir des données obtenues nous pouvons tester deux modèles « thermodynamiques »
- ▶ Le coefficient de Soret est obtenu à partir de considérations variationnelles et vaut (selon le référentiel) :

$$S_{T,1}^H = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{M_1 M_2} \frac{M_2 h_1 - M_1 h_2}{x \frac{\partial \mu}{\partial x} T} \quad ; \quad S_{T,1}^K = \frac{x_1 v_1 + x_2 v_2}{v_1 v_2} \frac{v_2 h_1 - v_1 h_2}{x \frac{\partial \mu}{\partial x} T}$$

- ▶ L'accord obtenu sur des mélanges simples (sphères Lennard-Jones) est seulement qualitatif. Validité sur des systèmes plus complexes ?



Conclusions sur les analyses thermodynamiques

- ▶ Il est possible d'interpréter les propriétés du coefficient de Soret à partir de quantités thermodynamiques Δh
- ▶ Néanmoins l'accord avec les modèles purement thermodynamiques n'est que qualitatif
- ▶ La prédiction du coefficient de Soret à partir de propriétés purement thermodynamiques ne sera de fait pas possible mais elles donnent une très bonne indication du comportement général du système soumis à un gradient de température

Plan de l'exposé

- ▶ Résultats de NEMD : mécanisme microscopique
- ▶ Caractérisation thermodynamique : interprétation de l'effet Soret
- ▶ **Modèle théorique : approches à la Prigogine**
- ▶ Conclusions et perspectives

Modèle de Prigogine I

- Diffusion d'une particule vue comme un processus activé

$$J_1 \propto \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) [x_1(z - dz/2) - x_1(z + dz/2)]$$

- Cas d'un mélange binaire : écriture du flux

$$J_1 \propto \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) [x_1(z - dz/2)x_2(z + dz/2) - x_1(z + dz/2)x_2(z - dz/2)]$$

- Dans un gradient de température : décomposition en deux sous phénomènes

$$J_1^+ \propto x_1(z - dz/2)x_2(z + dz/2) \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{R(T - dT/2)}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{R(T + dT/2)}\right)$$

$$J_1^- \propto x_1(z + dz/2)x_2(z - dz/2) \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{R(T + dT/2)}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{R(T - dT/2)}\right)$$

Modèle de Prigogine II

- ▶ Développement au premier ordre de tous les termes
- ▶ On obtient alors le coefficient de Soret comme :

$$S_{T,1} = -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_1}{\nabla T} = \frac{\Delta G_2^\# - \Delta G_1^\#}{RT^2}$$

- ▶ Détermination des $\Delta G_i^\#$? Proposition de Drickamer : à partir des coefficients d'auto-diffusion.

$$\langle msd(t) \rangle = 6D_i t$$

- ▶ Dépendance avec la température : processus activé

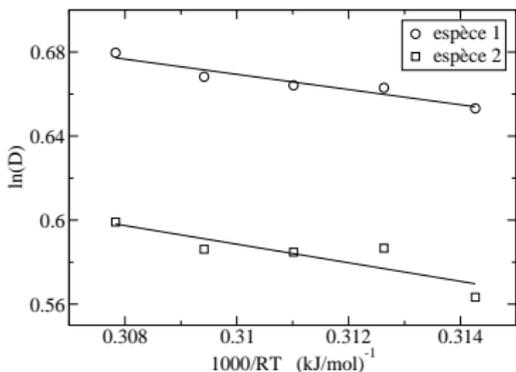
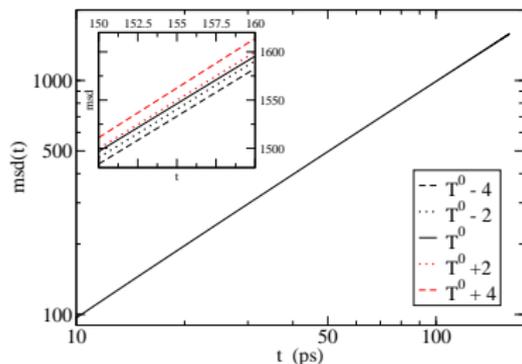
$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\#}{RT}\right)$$

- ▶ Détermination des enthalpies libres d'activation avec la dépendance du coefficient de diffusion avec la température toutes choses étant égales par ailleurs

$$\ln D_i = \ln D_i^0 - \frac{\Delta G_i^\#}{RT}$$

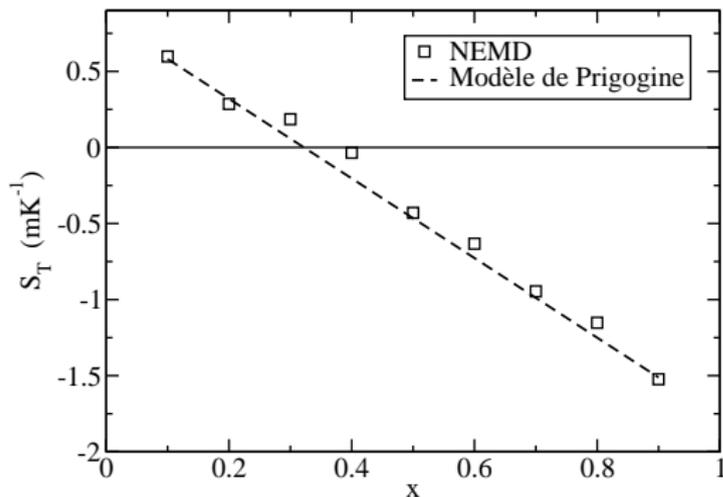
Détermination numérique

- ▶ Simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre à plusieurs températures
- ▶ Mesure des déplacements carré moyens de chaque espèce et calcul des coefficients d'auto-diffusion
- ▶ Détermination des enthalpies d'activation d'auto-diffusion
- ▶ Précision nécessaire : simulations « longues » d'au moins 100 ns



Mélanges Lennard-Jones I

- ▶ Application à un mélange simple : mélange de sphères Lennard-Jones
- ▶ Paramètres : $\psi_\varepsilon = 1.4$, $\psi_M = 1.0$ et $k_{12} = 1.5$



Prise en compte de la masse

- ▶ Modèle de Prigogine : pas de prise en compte de la masse explicitement
- ▶ Introduit une dissymétrie en repositionnant l'état de transition par rapport à la masse réduite du système

$$J_1^+ \propto x_1(z - dz/2)x_2(z + dz/2) \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{R(T - \xi_1 dT)}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{R(T + \xi_2 dT)}\right)$$

$$\xi_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$

$$\xi_2 = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$$

- ▶ Nouvelle relation pour le coefficient de Soret :

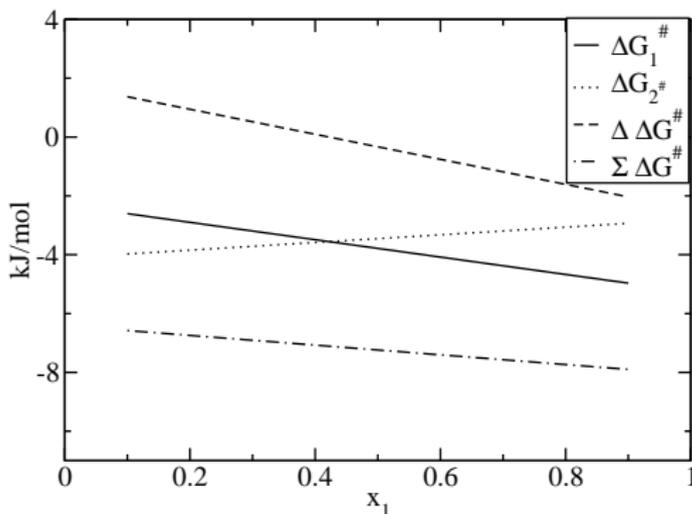
$$S_{T,1} = S_{T,1}^P + \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \frac{\Delta G_1^\# + \Delta G_2^\#}{RT^2}$$

Quantités d'activation

- ▶ Nouvelle relation du coefficient de Soret

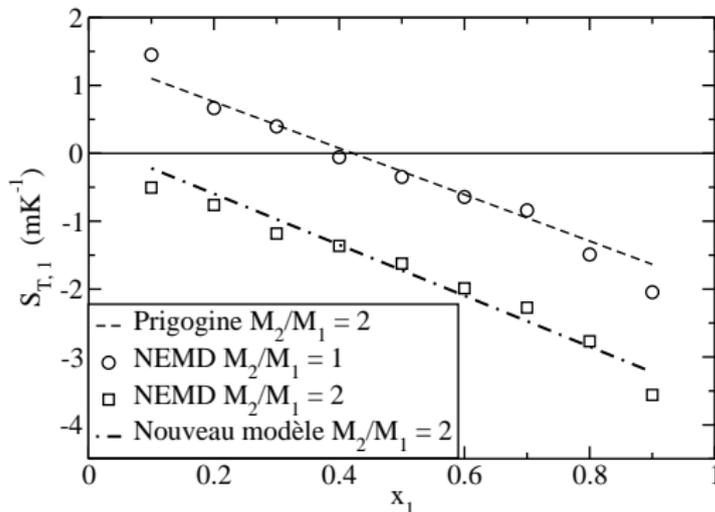
$$S_{T,1} = S_{T,1}^P + \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \frac{\Delta G_1^\# + \Delta G_2^\#}{RT^2}$$

- ▶ Dépendance vis à vis du terme de masse très similaire à l'expression proposée usuellement de contributions additives
- ▶ Terme de masse dépend plus faiblement de la fraction molaire que le terme « chimique »



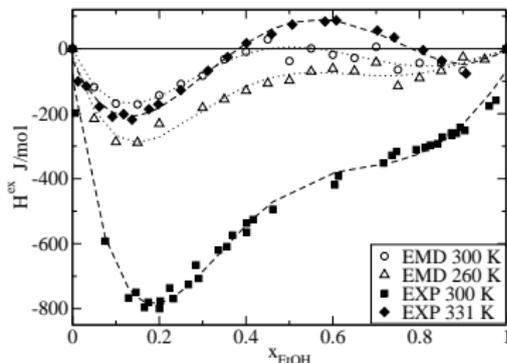
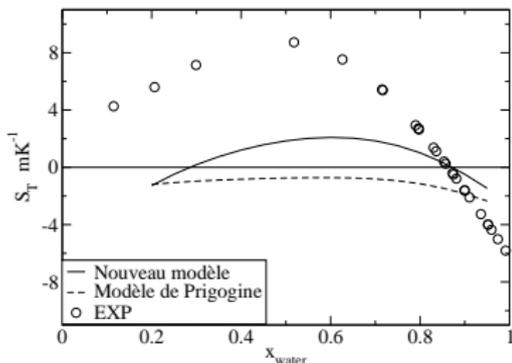
Mélanges Lennard-Jones II

- ▶ Modèle validé sur un système Lennard-Jones avec : $\psi_\epsilon = 1.4$, $\psi_M = 2.0$ et $k_{12} = 1.5$
- ▶ Modèle de Prigogine correspond aux valeurs sans effet de masse
- ▶ Nouveau modèle prédictif quantitativement



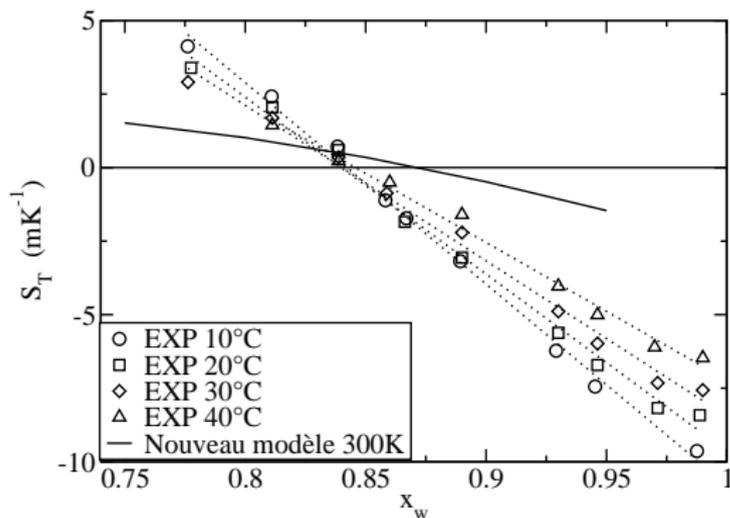
Mélanges eau éthanol

- ▶ Comparaison avec un système usuel : mélange eau éthanol
- ▶ Coefficient de Soret sous estimé en valeur absolue
- ▶ Fraction molaire de changement de signe prédite de façon quantitative
- ▶ Deux changements de signe dans la prédiction faite
- ▶ Commentaire des résultats par rapport aux données thermodynamiques d'excès
- ▶ Potentiels utilisés représentent un mélange à relativement haute température
- ▶ Dépendance avec la température ?



Effets de température

- ▶ Potentiels respectent la tendance mais ne permettent pas d'atteindre les valeurs expérimentales
- ▶ Expériences à plus haute température
- ▶ Pas de résultats à la température qui correspondrait le mieux mais tendance générale
- ▶ Expérience à plus haute température mais difficultés de réalisation



Conclusions sur les approches « cinétiques »

- ▶ Approche de Prigogine sans doute très puissante pour la prédiction avec la dépendance en masse ajoutée
- ▶ Le modèle retrouve les comportements classiques et prédit quantitativement le coefficient de Soret des mélanges simples
- ▶ Dans le cas de mélanges « réalistes » il existe des écarts mais interprétés à l'aide d'une caractérisation thermodynamique. Nous prédisons un deuxième changement de signe du coefficient de Soret à haute température pour le mélange eau éthanol à faible fraction molaire en eau
- ▶ Le modèle sera valable dans le cas de mélanges suffisamment denses pour être dans un régime activé
- ▶ La répartition de la masse a une influence mais nous n'avons pas de relations pour la prédire à l'heure actuelle

Plan de l'exposé

- ▶ Résultats de NEMD : mécanisme microscopique
- ▶ Caractérisation thermodynamique : interprétation de l'effet Soret
- ▶ Modèle théorique : approches à la Prigogine
- ▶ **Conclusions et perspectives**

Conclusions

- ▶ L'effet chimique a été caractérisé et un mécanisme moléculaire de l'effet Soret a été proposé
- ▶ Ce mécanisme moléculaire a pu être quantifié macroscopiquement par l'obtention de propriétés thermodynamiques quantifiant l'excès dans le mélange
- ▶ Les modèles purement thermodynamiques ont été invalidés sur des mélanges simples et *a fortiori* sur des mélanges plus complexes
- ▶ Le modèle de Prigogine semble être le plus adapté à décrire le phénomène dans des fluides denses
- ▶ L'effet Soret peut alors être décrit comme un processus activé d'auto-diffusion dans un gradient de température pour des mélanges de molécules de tailles similaires
- ▶ Le modèle de Prigogine a pu être complété dans le cas de systèmes de masses différentes

Perspectives

- ▶ Une généralisation des approches de Prigogine doit être effectuée
- ▶ Extension des approches moléculaires au cas des fluides complexes
- ▶ Comportement au voisinage du point critique, de la transition vitreuse?
- ▶ Étude de l'effet de température moyenne et de la pression : commencer par une étude thermodynamique?
- ▶ Coefficients de transport en général : lien avec les paramètres d'interactions à l'échelle moléculaire dans diverses situations?