



HAL
open science

Étude théorique et numérique de l'effet Soret

Pierre-Arnaud Artola

► **To cite this version:**

Pierre-Arnaud Artola. Étude théorique et numérique de l'effet Soret. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00528058v1

HAL Id: tel-00528058

<https://theses.hal.science/tel-00528058v1>

Submitted on 20 Oct 2010 (v1), last revised 21 Oct 2010 (v2)

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.

THESE

présentée devant

l'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

soutenue publiquement le 3 juillet 2009

par

Pierre-Arnaud ARTOLA

sujet :

Étude théorique et numérique de l'effet Soret

Directeur de thèse : Bernard Rousseau

Devant le jury composé de :

Dr F. Berthier	Examineur, Université de Paris Sud 11
Pr G. Ciccotti (<i>in absentia</i>)	Examineur, Université de Rome La Sapienza
Dr B. Rousseau	Directeur de thèse, Université de Paris Sud 11
Pr P. Turq	Président du jury, Université Pierre et Marie Curie
Dr P. Viot	Rapporteur, Université Pierre et Marie Curie
Dr R. Vuilleumier	Rapporteur, École Normale Supérieure

Table des matières

1	Introduction	9
2	Présentation générale de l'effet Soret	11
2.1	Introduction	11
2.2	Aspects expérimentaux	14
2.2.1	Méthodologie expérimentale	14
2.2.2	Systèmes moléculaires de petite taille	17
2.2.3	Systèmes complexes	21
2.3	Aspects théoriques	24
2.3.1	Généralités	24
2.3.2	Gros systèmes, colloïdes et ferrocolloïdes	25
2.3.3	Aspects moléculaires et thermodynamiques	26
2.3.4	Aspects moléculaires et cinétiques	27
2.4	Aspects numériques	28
2.4.1	Généralités	28
2.4.2	Systèmes simples	28
2.4.3	Systèmes complexes	30
2.4.4	Effets hydrodynamiques non linéaires	31
2.5	Position de notre travail	31
3	Méthodes de modélisations moléculaires	33
3.1	Introduction à la modélisation	33
3.1.1	Généralités	33
3.1.2	Les différentes échelles	34
3.1.3	Notre choix	37
3.2	Échelle moléculaire	37
3.2.1	Modélisation moléculaire	37
3.2.2	Monte Carlo	43
3.2.3	Dynamique moléculaire	44

3.3	Ensembles statistiques	44
3.3.1	Thermostat et barostat	45
3.3.2	Méthodes « time reversible »	46
3.4	Coefficients de transport et équilibre	47
3.4.1	Formalisme de Green Kubo	47
3.4.2	Coefficient de Diffusion	47
3.4.3	Viscosité	49
3.5	Méthodes hors équilibre	49
3.5.1	Généralités	49
3.5.2	Méthodes directes	51
3.6	Gestion et optimisation des codes de simulation	54
4	Simulations hors de l'équilibre : Mécanisme moléculaire	57
4.1	Position du problème	57
4.2	Étude systématique de systèmes simples	57
4.2.1	Présentation des systèmes	57
4.2.2	Résultats de dynamique moléculaire hors équilibre	61
4.3	Mécanisme microscopique de l'effet Soret	63
4.4	Mélange « réaliste » eau-éthanol	65
4.5	Un système test	69
4.5.1	Principe du système test	69
4.5.2	Coefficient de Soret	70
4.6	Conclusions	72
5	Simulation à l'équilibre : Interprétation thermodynamique	73
5.1	Propriétés d'excès : Quelles quantités?	73
5.1.1	Enthalpie ou enthalpie libre?	73
5.1.2	Effets de mélange	74
5.2	Calculs des propriétés d'excès	77
5.2.1	Méthodes semi analytiques	78
5.2.2	Méthodes intégrales	80
5.2.3	Méthodes perturbatives	81
5.2.4	Méthodes de Widom	82
5.2.5	Méthodes d'intégration thermodynamique	84
5.2.6	Méthode de Zindzinger <i>et al</i> [112, 113]	84
5.3	Caractérisations des propriétés d'excès des systèmes simples	85
5.3.1	Étude générale sur un système	85
5.3.2	Effet du paramètre d'interactions croisées	87

5.3.3	Effet du paramètre d'interactions directes	88
5.4	Lien avec le coefficient de Soret	89
5.5	Mélange à k_{12} variable	91
5.6	Mélange eau-éthanol	94
5.7	Modèles thermodynamiques	97
5.8	Conclusions	98
6	Vers un modèle théorique : approches à la Prigogine	101
6.1	Modèle historique de Prigogine	101
6.2	Applications du modèle de Prigogine	103
6.3	Extension du modèle de Prigogine	106
6.4	Application à un mélange réaliste	110
6.5	Modèles simplifiés	113
6.6	Conclusion	115
7	Conclusions et perspectives	117
7.1	Conclusions	117
7.2	Perspectives	119
7.2.1	Coefficients de transport	119
7.2.2	Effet Soret dans des systèmes simples	121
7.2.3	Prédictivité	121
7.2.4	Systèmes macromoléculaires	122
A	Compléments sur la dépendance en température du coefficient de Soret	123
B	Coefficient de Soret et paramètres d'interactions	125
C	Propriétés thermodynamiques et paramètres d'interactions	129
D	Comparaison entre deux modèles d'eau	133

Remerciements

Je tiens à remercier Mehran Mostafavi pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie Physique. Par là même je souhaite remercier toute l'équipe administrative qui m'aura encadré pendant ma thèse.

Je tiens à adresser un réel remerciement aux différentes personnes qui acceptèrent de faire parti du jury de ma thèse : Pascal Viot et Rodolphe Vuilleumier en rapporteurs, Pierre Turq en président du jury, Fabienne Berthier en examinatrice et Giovanni Ciccotti en examinateur *in abstentia*.

Naturellement je souhaite remercier très chaleureusement Bernard Rousseau pour avoir dirigé mes travaux de thèse. Très rapidement il ne m'a pas juste considéré comme un étudiant mais comme un collègue, puis comme un ami, me laissant une réelle et appréciable autonomie tant sur les problématiques que la façon de les aborder. J'ai, à son contact, appris à rationaliser ma façon de pensée, à avoir une attitude critique envers mon propre travail et tout autant de qualités qui sont de mon point de vue aujourd'hui indispensable à tout travail scientifique un peu élaboré. Je sais que cette thèse sous sa tutelle m'aura apporté bien plus que le reste de mes études passées et en celà je tiens à le remercier très sincèrement.

Par suite il est des personnes qui m'ont accompagné pendant ma thèse que je désire saluer ici. Tout d'abord Christiane Alba Simionescu. Bien plus qu'une collègue elle est devenue une amie réelle et fut à mes côtés dans bien des difficultés que j'ai pu rencontrer et qui fut présente tout au long de ma thèse. Je souhaite ajouter de réels remerciements pour trois personnes qui m'ont soutenu et dont l'aide me fut très précieuse. Tout d'abord François-Xavier Coudert dont j'ai partagé le bureau dès mon arrivée. Plus qu'un simple voisin il fut à la fois pour moi un ami d'un très grand soutien, mais aussi quelqu'un avec qui j'ai pu beaucoup discuter de mes travaux et des problèmes qui se posaient. Ensuite je tiens à saluer très chaleureusement Flavien Lahmar avec qui j'ai tissé des liens d'amitié très fort et que j'ai rencontré au LCP. J'ai pu être très proche de lui au cours de ma thèse et nous avons pu partager beaucoup au cours de discussions scientifiques animées. Enfin je tiens à remercier du fond du coeur Céline Houriez sans qui je n'aurais pu achever ce travail. Sa contribution m'a

ouvert de nouveaux horizons et a changé définitivement ma vision des choses, me plaçant dans une optique d'acceptation et non plus de rejet. Je ne saurai jamais assez la remercier.

Je tiens à remercier également l'aide inestimable de Jean-Marie Teuler pour son travail exceptionnel sur le code ainsi que pour nos longues discussions dans le RER. Enfin un grand merci à tous ceux qui ont été présents à mes côtés au laboratoire, thésards, stagiaires, post-docs, permanents qui ont eu tout le loisir de me supporter ces trois années. Pour conclure ces remerciements je tiens à ajouter à la liste trois amis hors laboratoire qui m'ont apporté beaucoup de réconfort dans certains moments difficiles : Antoine Eloi, Gaëtan Herpe et Guillaume Poiret. Merci à eux pour leur temps, leur patience et leur aide.

Sur une note moins personnelle, merci au lecteur qui offre à ces travaux de thèse un souffle de vie en les lisant. Et j'espère à présent que vous prendrez autant de plaisir à lire ce document que je n'en ai eu à réaliser ces travaux.

Merci.

Chapitre 1

Introduction

*Oh je voudrais tant que tu te souviennes,
cette chanson était la tienne.
C'était ta préférée. Je crois
qu'elle est de Prévert et Kosma
"La chanson de Prévert"
Serge Gainsbourg*

Le présent tapuscrit présente les travaux de thèse que j'ai réalisés sous la direction de Bernard Rousseau, au sein de l'équipe TESMaC (Thermodynamique Expérimentale et Statistique de la Matière Condensée) du LCP (Laboratoire de Chimie-Physique) de l'université de Paris Sud 11. Il rapporte des données bibliographiques et des résultats sur un phénomène hors équilibre, l'effet Soret. Cet effet se caractérise par l'apparition de gradients de fractions molaires dans un mélange soumis à un gradient de température. Cet effet est connu depuis longtemps* mais comme nous le verrons il reste incompris dans ses fondements pour les systèmes denses. Les travaux présentés ici ont pour objectif d'essayer de dégager des principes généraux quant aux phénomènes physiques mis en jeu, et de tenter de déterminer des quantités relativement simples pour caractériser et quantifier cet effet. En particulier nous montrerons à quel point la compréhension du rôle des interactions intermoléculaires est un point clef du phénomène de thermodiffusion. Ce document est constitué des parties suivantes :

- Une présentation générale des résultats existants sur le sujet
- Une présentation des méthodes de modélisation numérique et de celles que nous avons plus spécifiquement utilisé

*Ludwig [14] avait observé que les solutions salées fortement concentrées cristalisaient facilement si le contenant était en contact partiel avec une source froide, puis Soret [15] décrit de façon indépendante par la suite cet effet pour de nombreuses solutions électrolytiques, enfin de Groot [114] décrit le phénomène dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre.

- Des résultats de dynamique moléculaire hors de l'équilibre et l'image mécanistique que nous avons obtenue grâce à ces simulations
- Des résultats de caractérisation thermodynamique des fluides incriminés avec la mise en évidence de grandeurs directement corrélées au phénomène de thermodiffusion
- Des résultats concernant les modèles historiques tels que Prigogine les avait étudié ainsi que notre contribution sur les effets de masse
- Enfin nous présenterons les conclusions, les perspectives et quelques résultats en cours

L'approche de ces travaux se fait dans le cadre de la physico-chimie. En d'autres termes nous avons essayé de faire le lien entre les propriétés macroscopiques observées et une description microscopique. En particulier nous avons pu mettre en évidence le rôle crucial des interactions intermoléculaires et de la nécessité de leur bonne description dans le calcul de propriétés à la fois thermodynamiques (qui caractérisent les liquides) mais aussi sur des propriétés de dynamique au sein des fluides. Les approches physico-chimique de type présenté ici, à savoir la modélisation, permettent la réalisation de ce que l'on appelle des « expériences numériques ». Ces expériences permettent non seulement de reproduire des résultats expérimentaux[†] mais surtout de pouvoir, toute chose étant égale par ailleurs, voir l'impact direct d'un paramètre du modèle sur la propriété étudiée. Par exemple, et comme ce tapuscrit le présente, il est tout à fait possible de réaliser des mélanges binaires de molécules totalement identiques (que j'aime à appeler mélanges argon vert et argon rouge) mais dans lesquels lorsqu'une molécule labellée 1 par l'opérateur « rencontre » une molécule labellée 2 par ce même opérateur elles ne se voient pas comme étant identiques. Ce faisant nous pouvons décrire l'importance des interactions intermoléculaires entre particules (que nous avons choisie d'être) différentes en conservant identiques les interactions entre particules (que nous avons choisie d'être) identiques. Dans le chapitre suivant je présente l'état des connaissances autour de l'effet Soret . Cela me permettra de mieux définir les problématiques et les questions en suspens liées à la thermodiffusion, ceci dans le but de donner un cadre adapté à notre approche.

[†]Et ce faisant valider méthodologie et qualité du modèle étudié

Chapitre 2

Présentation générale de l'effet Soret

*Je garderai dans mon carnet à spirale
tout mon bonheur en lettres capitales
“Le carnet à spirale”
William Sheller*

2.1 Introduction

Le phénomène de thermodiffusion apparaît lorsqu'un mélange est soumis à un gradient de température [114]. Dans une telle situation, des gradients de concentration de chaque espèce se mettent en place le long du gradient de température. On nomme de façon général thermophorèse le mouvement d'une particule induit par un gradient de température. De fait l'effet Soret tel que nous l'avons décrit plus haut pourrait être vu comme la contrepartie moléculaire de la thermophorèse : dans un mélange les particules des deux types ont des thermophorèses différentes et de fait on observe une ségrégation partielle (il ne s'agit en rien de démixion) au sein du fluide. Quantitativement, une fois l'état stationnaire atteint la fraction molaire de chaque espèce se profile en gradient proportionnel au gradient de température. Le coefficient de proportionnalité est caractéristique du fluide. Tout ceci peut être décrit par un formalisme phénoménologique d'Onsager [83, 84] dans le cadre de la réponse linéaire *. Notons en particulier que tout le travail présenté dans ce manuscrit sera toujours dans cette situation de réponse linéaire. Nous présenterons

*Pour une vision détaillée, l'ouvrage de De Groot et Mazur présente de façon très précise tous les aspects permettant d'arriver aux équations constitutives que nous utiliserons ici à partir des équations de conservation [114]

un peu plus bas quelques idées des aspects non linéaires qui peuvent se présenter dans des phénomènes convectifs mais nous n'irons pas plus loin. Dans le cas d'un système soumis à un gradient de température, le potentiel chimique de chaque espèce devient inhomogène au même titre que la fraction molaire et c'est cette grandeur qui va constituer la « force » au sens thermodynamique. De fait le taux de création d'entropie se décompose alors comme :

$$\begin{aligned}\sigma &= \vec{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{N_{const}} \vec{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} \\ &= \left[\vec{J}_u - \sum_{k=1}^{N_{const}} \mu_k \vec{J}_k \right] \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_{const}} \vec{J}_k \cdot \nabla \mu_k\end{aligned}$$

Dans cette expression σ est le taux de création d'entropie, \vec{J}_u le flux d'énergie interne, T la température, N_{const} le nombre de constituants du système, μ_k le potentiel chimique de l'espèce k , \vec{J}_k le flux de matière de l'espèce k . En identifiant simplement la différentielle du potentiel chimique comme (à condition d'être à l'équilibre mécanique) :

$$d\mu_k = d\mu_k|_{P,T} - s_{k,m} dT + \left. \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right|_{n_k,T} dP$$

avec $s_{k,m}$ l'entropie molaire partielle du constituant k , n_k la quantité de matière du constituant k . Nous obtenons alors l'expression du taux de création d'entropie :

$$\sigma = \left[\vec{J}_u - \sum_{k=1}^{N_{const}} (\mu_k + T s_{k,m}) \vec{J}_k \right] \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_{const}} \vec{J}_k \cdot \nabla \mu_k|_{T,P}$$

Cette expression sépare dans l'expression du taux de création d'entropie la contribution du gradient de température et les contributions des gradients des fractions molaires (à travers les potentiels chimique). En introduisant ce qui est communément appelé le courant de chaleur $\vec{J}_q = \vec{J}_u - \sum_k h_{m,k} \vec{J}_k$ avec $h_{k,m}$ l'entropie molaire partielle du constituant k , le taux de création d'entropie se réduit à :

$$\sigma = \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{N_{const}} \vec{J}_k \cdot \frac{\nabla \mu_k|_{T,P}}{T}$$

De cette expression, et en utilisant la relation :

$$\nabla T = -T^2 \nabla \frac{1}{T}$$

En introduisant la fraction molaire x_i comme étant :

$$x_i = \frac{N_i}{N_{tot}}$$

nous déduisons l'expression du flux de matière dans le formalisme phénoménologique d'Onsager[†] (pour l'espèce 1 par exemple et dans un mélange binaire) :

$$\vec{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - L_{11} \frac{1}{T} \left[1 + \frac{v_1 x_1}{v_2 x_2} \right] \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \nabla x_1$$

avec L_{ij} les coefficients phénoménologiques de la matrice d'Onsager. Cette expression est écrite dans le référentiel du centre de volume et met en jeu les volumes molaires partiels de chaque espèce. On remarque aussi la transformation entre le gradient de potentiel chimique et le gradient de fraction molaire. En effet tout le but de la transformation était d'obtenir le gradient de potentiel chimique à tous les autres paramètres thermodynamiques (température et pression) constants, par conséquent seule la dépendance en quantité de matière reste. Alors on a simplement :

$$d\mu|_{T,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{T,P} dn$$

Dans la dernière expression du flux le deuxième terme correspond usuellement au terme de transport Fickien (associé au coefficient de diffusion mutuelle du fluide D), et le premier terme est quant à lui réécrit d'une façon similaire faisant intervenir le coefficient de diffusion thermique (noté D_T). Nous écrivons alors l'expression habituellement utilisée :

$$\vec{J}_1 = -D\rho\nabla x_1 - \rho x_1 x_2 D_T \nabla T$$

À l'état stationnaire le flux de matière est nul en moyenne et l'on peut définir le coefficient de Soret pour l'espèce i (noté $S_{T,i}$) comme :

$$\begin{aligned} \left. \frac{D_T}{D} \right|_i &= -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_i}{\nabla T} \\ S_{T,i} &= \left. \frac{D_T}{D} \right|_i \end{aligned}$$

[†]Étant donné le taux de création d'entropie $\sigma = \sum_i J_i X_i$ avec X_i la « force » motrice thermodynamique du phénomène considéré et J_i le flux associé il est possible d'écrire ce dernier comme une combinaison linéaire des diverses forces par une relation du type $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$ avec les coefficients L_{ij} dit coefficients phénoménologiques.

Par cette définition il apparaît clairement qu'un coefficient de Soret positif pour l'espèce i , signe que le gradient de fraction molaire de i et de température sont opposés, traduit que l'espèce considérée i a tendance à aller de façon privilégiée côté froid. Notons qu'à plusieurs moments dans le calcul nous aurions pu définir un coefficient pour quantifier l'effet Soret mais c'est au niveau de cette dernière expression qu'actuellement la communauté semble se rassembler aujourd'hui [‡]. Certaines personnes introduisent le facteur de thermodiffusion noté α_T , comme le produit du coefficient de Soret par la température moyenne :

$$\alpha_{T,i} = \langle T \rangle S_{T,i}$$

dont l'intérêt est d'être une grandeur adimensionnée et qui s'affranchi (en partie) de l'état thermodynamique dans lequel se situe le système. Une première remarque à faire est que par définition du coefficient de Soret et de la fraction molaire on a une relation immédiate sur la somme des coefficients de Soret des différentes espèces :

$$\begin{aligned} S_{T,1} + S_{T,2} &= -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_1}{\nabla T} - \frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_2}{\nabla T} \\ &= -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_1 + \nabla x_2}{\nabla T} \\ &= -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla(x_1 + x_2)}{\nabla T} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Dans ce qui suit nous montrerons comment le phénomène de thermodiffusion a été étudié. En effet cette définition du coefficient de Soret reste phénoménologique mais ne permet pas de comprendre quels sont les paramètres qui l'influencent ou dans quelles proportions. Nous présenterons en particulier des résultats qui sont aujourd'hui communément admis et quels sont les enjeux, en particulier ceux qui se sont posés pour ce travail de thèse.

2.2 Aspects expérimentaux

2.2.1 Méthodologie expérimentale

Il existe à ce jour plusieurs dispositifs expérimentaux permettant de réaliser une mesure de coefficient de Soret. Nous présentons ici les plus régulièrement utilisées.

[‡]En particulier car dans cette expression les contributions du gradient de température et du gradient de composition sont clairement séparées

Méthode thermogravitationnelle : La méthode thermogravitationnelle [82, 8, 92, 91] est l'une des plus courante dans la communauté. Elle permet d'avoir accès de façon précise au coefficient D_T . Comme présenté sur la figure 2.1 il s'agit d'une colonne verticale dans laquelle le fluide est introduit. Un gradient de température est imposé au système transversalement. Du fait de l'existence sur terre d'une gravitation non nulle un mouvement non linéaire de convection apparaît mais il se limite aux bords de la colonne et ne perturbe pas la mesure. Au bilan trois effets sont mis en jeu : les deux flux de matières compétitifs dans le phénomène de thermodiffusion et la convection verticale. Cette méthode offre de nombreux avantages : la séparation est considérablement plus grande que dans une cellule de thermodiffusion classique, complètement indépendante du gradient de température [§], et la sensibilité peut être assez facilement ajustée selon le système en changeant la distance entre les parois ou la topologie de la cellule. Notons néanmoins que cette méthode ne donne accès qu'au coefficient D_T et non pas au coefficient de Soret S_T . Pour obtenir ce dernier une autre expérience doit être menée pour déterminer le coefficient de diffusion mutuelle.

Méthodes optiques : Ces méthodes se sont largement répandues ces dernières années, et reposent sur la lecture de diagrammes d'interférences. Nous en présentons une ici qui semble être largement utilisée. Communément appelée TDFRS [116, 73, 69, 70, 118, 5] (Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering), cette méthode consiste à faire interférer un laser d'argon (préalablement dédoublé par une lame adaptée) polarisé de longueur d'onde de 488 nm dans l'échantillon, créant ainsi un phénomène de thermodiffusion grâce à de forts gradients locaux (sur une échelle de quelques micromètres), puis la lecture se fait à l'aide d'un laser helium neon à 633 nm. Il est nécessaire d'effectuer une déconvolution du signal de sortie par celui d'entrée mais ce dernier est mesuré directement lors de l'expérience. Au final le coefficient de Soret est donné par l'intensité du signal qui s'exprime comme :

$$\zeta(t) = 1 + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{P,x}^{-1} \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{P,T} S_T x(1-x) [1 - \exp(-q^2 Dt)]$$

avec t le temps, n l'indice de réfraction, q le nombre d'onde. Les deux dérivées partielles sont les coefficients de contrastes déterminés séparément et x la fraction molaire du mélange.

[§]Et permet donc de conclure sur la validité de la méthode expérimentale

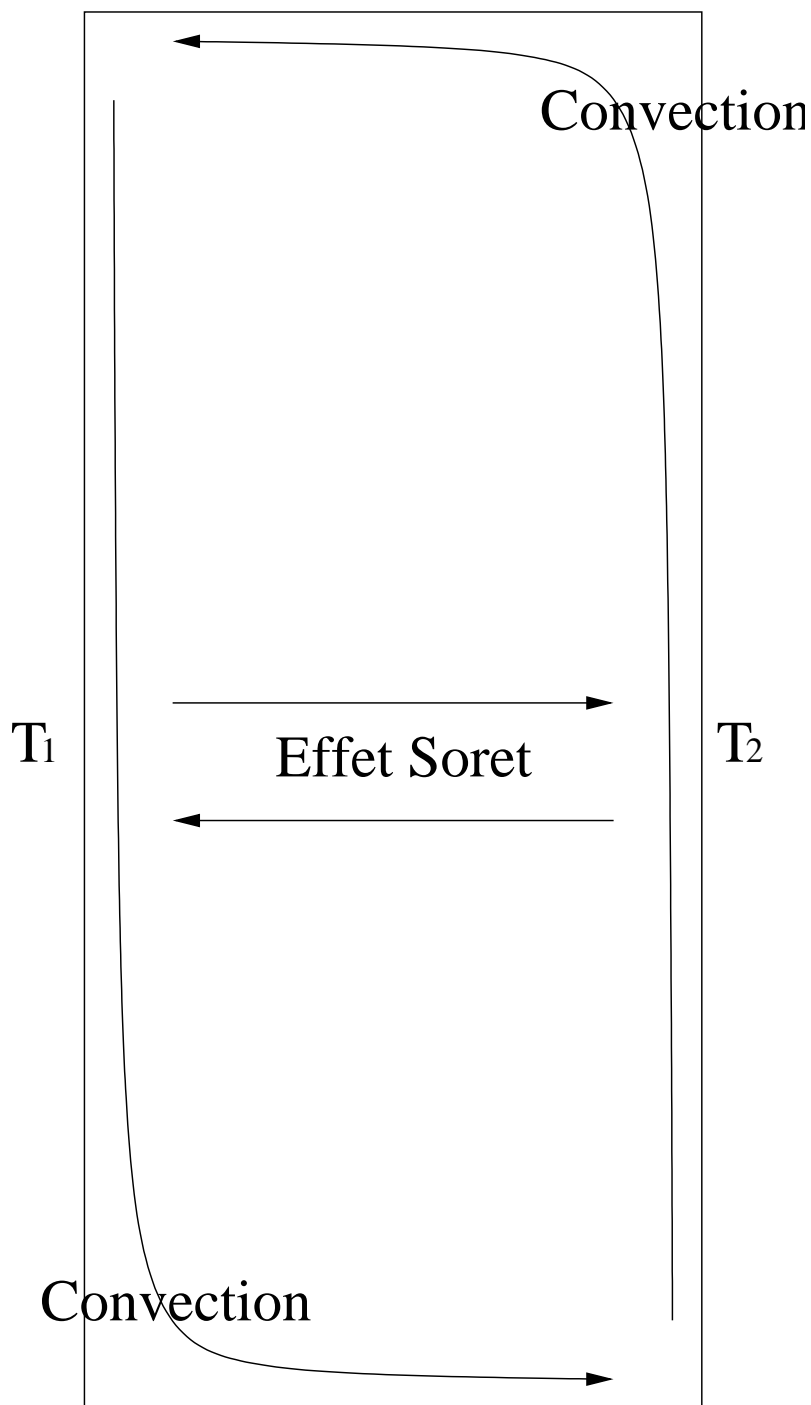


FIG. 2.1 – Schéma simplifié d'une colonne thermogravitationnelle et des principaux effets physiques mis en jeu.

tFFF : La méthode FFF (Field Flow Fractionation) est essentiellement une méthode analytique de séparation d'objets macromoléculaires, injectés en début de cellule dans laquelle un flux est imposé, tout ceci en présence d'un champ vertical. Dans la méthode qui nous intéresse plus particulièrement [45, 111] (appelée thermal

Field Flow Fractionation et notée tFFF) le champ vertical est en fait un gradient de température. Il est alors possible de relier simplement le temps de rétention de façon monotone au coefficient de Soret. Cette méthode reste une mise en oeuvre de choix pour l'étude des effets de solvants, de température, de longueur de chaîne d'un polymère, de composition, de taille.

2.2.2 Systèmes moléculaires de petite taille

Généralités Pour les systèmes simples le phénomène de thermodiffusion est relativement peu intense, de fait il aura fallu attendre les années 80 pour avoir des résultats fiables et reproductibles. Un benchmark de résultats fut finalement adopté en 2003 et connu sous le nom de benchmark de Fontainebleau [91] sur un ensemble de systèmes classiques. Une fois la fiabilité des résultats éprouvée et la reproductibilité assurée, de nombreux auteurs ont cherché à explorer les différents effets. Notons ici les travaux clef de Simone Wiegand, Werner Köhler et Jean Platten et collaborateurs ces dernières années [115, 38, 13, 8, 92, 118, 87, 68]. En particulier, nous séparerons les systèmes simples en deux sous catégories : ceux dont le coefficient de Soret ne change pas de signe et ceux dont le coefficient de Soret change de signe selon les changements d'un (ou de plusieurs) paramètre thermodynamique comme la température moyenne, la pression ou encore la fraction molaire. Mais tout d'abord, à quoi correspond ce changement de signe ? Étrangement cette question ne trouve toujours pas de réponse à l'heure actuelle. Ce que nous pouvons quand même énoncer est qu'un coefficient de Soret positif pour l'espèce i indique que cette espèce a tendance à s'accumuler dans la région froide et réciproquement. Lorsqu'un paramètre du système est changé, comme la fraction molaire ou la température moyenne, si ce coefficient de Soret change de signe cela signifie un très fort changement physique des propriétés du mélange puisqu'une molécule qui avait plutôt tendance à être frileuse se met à préférer la fraîcheur (façon imagée de parler).

Effet de la composition : Commençons par les systèmes dont le signe du coefficient de Soret ne change pas. C'est le cas par exemple des mélanges de gaz rares [20], ou encore des mélanges d'alcanes [91]. Ce que les expériences nous ont appris est que le coefficient de Soret d'une espèce dans ces systèmes est relativement faible [115] (de l'ordre de 10^{-3} K^{-1}) et a une variation relativement faible avec la composition, la plupart du temps linéaire. Une autre information assez générale sur ces systèmes est que l'objet le plus lourd voit son coefficient de Soret rester positif tout le temps, à savoir il va côté froid [115].

Les systèmes dans lesquels le coefficient de Soret va changer de signe avec la

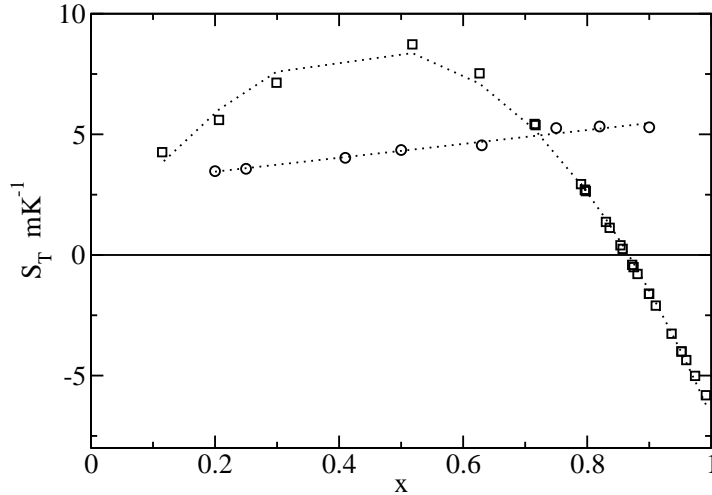


FIG. 2.2 – Coefficients de Soret de l'eau pour les mélanges eau-éthanol (carrés) et de l'heptane dans le mélange heptane tétrachlorométhane (cercles) en fonction des fractions molaires de l'eau et du tétrachlorométhane respectivement

composition présentent souvent des comportements beaucoup plus variés. Comme dans le mélange eau-éthanol [86, 124, 32] par exemple ou non seulement le coefficient de Soret change de signe mais la pente varie aussi avec la fraction molaire. Notons aussi un comportement tout à fait spectaculaire pour ce système : la fraction molaire de changement de signe est indépendante de la température moyenne [86] dans le système [¶]. Ces différents résultats sont résumés pour deux systèmes sur la figure 2.2.

Effet de température : Comme nous l'avons noté dans le paragraphe précédent, certains systèmes présentent un point invariant par changement de la température moyenne, et pour le mélange eau-éthanol ce point est aussi celui pour lequel le coefficient de Soret change de signe comme il peut être constaté sur la figure 2.3. Pour d'autres, comme le mélange benzène cyclohexane [119] le point invariant existe mais n'est pas celui où le signe change. Enfin il existe des systèmes comme le mélange di-bromo hexane cyclohexane pour lesquels ce point n'existe pas [119]. Il fut alors proposé [117] de décomposer le coefficient de Soret en deux contributions multiplicatives :

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

[¶] dans une gamme de températures assez restreinte

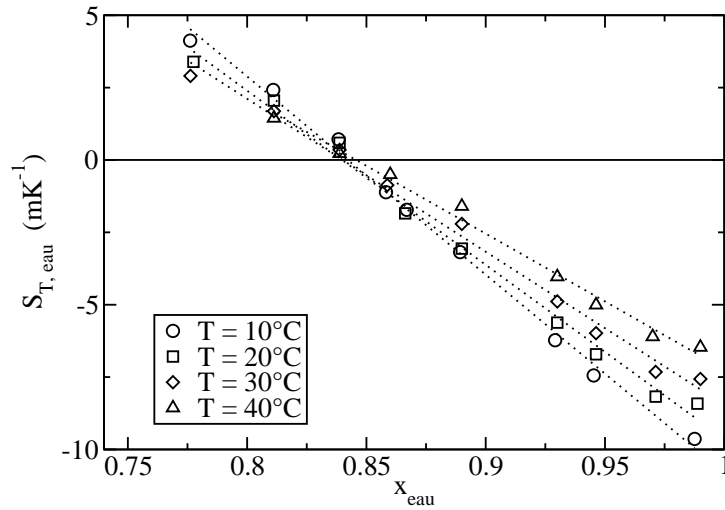


FIG. 2.3 – Coefficients de Soret de l'eau dans le mélange eau-éthanol en fonction de la fraction molaire en eau à plusieurs températures au voisinage du changement de signe.

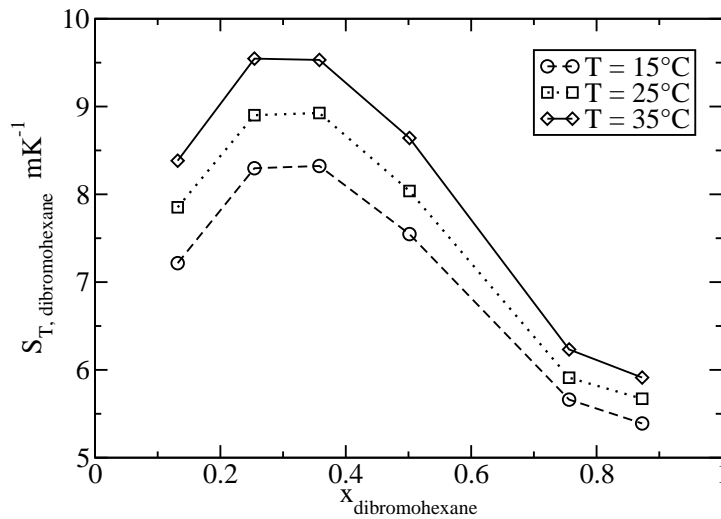


FIG. 2.4 – Coefficients de Soret du di-bromohexane dans le mélange di-bromohexane cyclohexane en fonction de la fraction molaire en di-bromohexane à plusieurs températures.

mais dans le dernier système cette décomposition ne fonctionne pas. En écrivant que la dérivée du coefficient de Soret par rapport à la température prise en $x = x_0$ est nulle on peut montrer qu'il existe par continuité un voisinage de concentration centré

en x_0 pour lequel cette décomposition est possible, ceci expliquant la raison pour laquelle une telle décomposition ne peut s'appliquer au mélange di-bromo hexane cyclohexane.

L'autre effet majeur de la température est que lorsque la température moyenne augmente la valeur absolue du coefficient de Soret diminue [117, 86]. En d'autres termes plus on augmente la température, mieux le système est mélangé, ce qui paraît physiquement tout à fait cohérent. D'un autre point de vue, le coefficient de Soret étant le ratio entre le coefficient de thermodiffusion et le coefficient de diffusion mutuelle du mélange, la diminution en valeur absolue du coefficient de Soret par l'augmentation de la température moyenne peut aussi se comprendre comme une augmentation plus rapide du coefficient de diffusion mutuelle que du coefficient de thermodiffusion avec la température.

Il faut enfin noter qu'au voisinage du point critique le coefficient de Soret diverge selon une loi de puissance [46, 33, 106, 37] :

$$S_T = (T - T_c)^\phi$$

avec une valeur de l'exposant : $\phi = 0.68$. Il doit quand même être précisé que les expériences qui ont eu lieu au voisinage du point critique se sont arrêtées à quelques 1.2 K de ce dernier. On observe en effet une large gamme de résultats au voisinage du point critique, souvent expliquée par l'existence potentielle de gradients persistants. Malheureusement la taille des cellules utilisables doit être limitée pour éviter la convection, par contre les fluctuations divergent au voisinage du point critique, en particulier les fluctuations de volumes, et de fait rendent toute mesure très délicate.

Effet de masse/répartition de masse : En deutérant sélectivement le cyclohexane et le benzène (*cf* figure 2.5) Köhler [13] a pu montrer que le coefficient de Soret peut se décomposer en trois contributions additives telles que :

$$S_T = a \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} + b \frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} + S_T^X(x)$$

avec M_i la masse molaire du composé i , I_i le moment d'inertie moyen du composé i ^{||} et $S_T^X(x)$ la partie communément appelée « chimique » du coefficient de Soret. Cette décomposition met en particulier en évidence que les deux premiers termes sont indépendants de la fraction molaire. Seule la contribution appelée chimique semble

^{||}Notons que pour des molécules quasi rigides comme le cyclohexane ou le benzène ce concept de moment d'inertie moyen est facile à définir, par contre pour un alcane relativement long pouvant adopter facilement plusieurs conformations cela paraît plus complexe à quantifier.

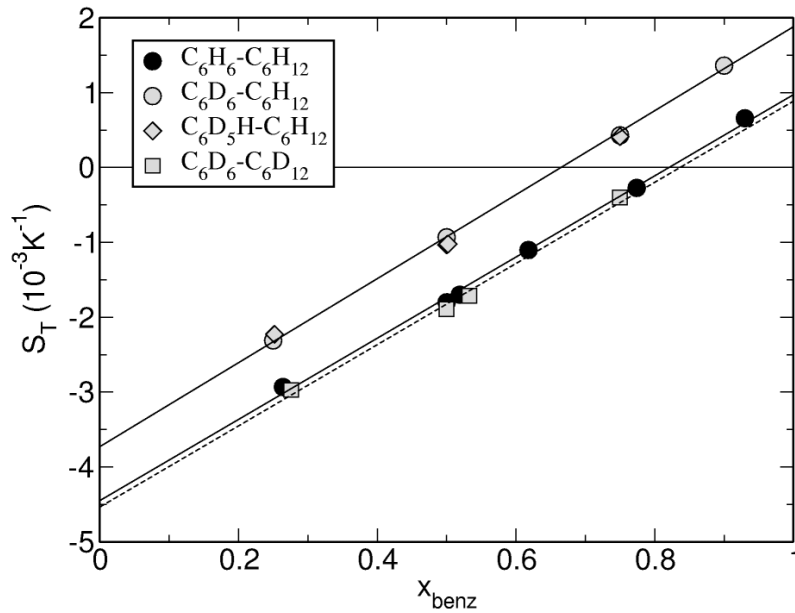


FIG. 2.5 – Coefficients de Soret du benzène et de dérivés deutérés dans le mélange benzène cyclohexane

faire varier le coefficient de Soret avec la fraction molaire. De fait, ces deutérations sélectives ont pour seul effet de translater vers le haut ou vers le bas le coefficient de Soret **. Une telle décomposition fut originellement proposée par Rutherford [100, 101, 103, 102] par suite à des travaux théoriques de Schirdewahn *et. al.* [55]

Effet de la pression : Ces toutes dernières années de nouveaux développements expérimentaux ont été effectués pour pouvoir réaliser des études en pression [87]. Néanmoins il s'agit essentiellement pour le moment de valider la méthode par la reproductibilité des résultats.

2.2.3 Systèmes complexes

Généralités Le tout premier résultat dans le domaine des systèmes complexes, que ce soit des polymères en solutions, ou des solutions colloïdales, est que les coefficients de Soret généralement observés sont plusieurs ordre de grandeur supérieurs à ceux observés dans les mélanges de molécules de faibles poids moléculaire [115].

Systèmes non polaires Commençons par des systèmes présentant des interactions relativement « simples », comme par exemple les polymères non polaires dans des solvants non polaires (ou mélange de molécules non polaires). Un résultat très

**Nous dirons que cela affecte la valeur à dilution infinie

intéressant est que le coefficient D_T de thermodiffusion, quoique très sensible à la composition du mélange, est indépendant du poids moléculaire du polymère [72, 109, 110]. Il semblerait donc que tous les effets de poids moléculaire seraient uniquement dus à la dépendance du coefficient de diffusion. Dans tous les cas le coefficient de thermodiffusion reste indépendant de la longueur de chaîne du polymère. Notons que cet effet se produit dès que les chaînes atteignent une valeur de six carbones, ce qui se rapproche plus de l'oligomère que du polymère.

Transition vitreuse Un autre effet à reporter est que le coefficient de Soret présente deux types de comportements au voisinage de la transition vitreuse [98]. En deçà de la concentration critique de recouvrement C^* le coefficient de Soret se comporte comme une puissance du poids moléculaire :

$$S_T \propto M^{0.53}$$

par contre au delà de la concentration critique de recouvrement le coefficient de Soret est indépendant de la longueur de chaîne. Notons ici que pour interpréter ce résultat dans la littérature il est possible de voir des auteurs avoir recours à l'expression déjà introduite de décomposition du coefficient de Soret en plusieurs effets additifs [13] :

$$S_T = a \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} + b \frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} + S_T^x(x)$$

J'exprimerai ici, ce qui reste mon point de vue, que l'utilisation d'une telle expression ne peut à mon sens être valide que pour des objets de relatives structures et masses assez similaires tant cette expression ressemble à un développement de Taylor par rapport aux différentes contributions. Effectivement pour un polymère en solution ce genre d'approche me paraît moins adaptée. Würger montra d'ailleurs récemment [35, 121, 122] qu'une approche hydrodynamique reste absolument nécessaire pour des systèmes complexes tant les effets purement hydrodynamiques apparaissent tôt.

Systèmes polaires Les choses deviennent plus compliquées pour des systèmes présentant des interactions spécifiques tels des polymères chargés dans des solvants polaires, typiquement aqueux. Comme communément admis, la plupart du temps le composé le plus lourd se déplace vers la région froide de façon privilégiée [115]. Cependant ici il fut aussi observé le comportement inverse [46, 54, 89], attribué aux interactions de types liaison hydrogène et association. Notons aussi qu'un changement de température peut faire s'inverser la tendance : dans le système PEO dans un solvant constitué d'un mélange eau-éthanol une augmentation de température

implique un changement de signe du coefficient de Soret à une température de 302 K. Enfin, contrairement aux systèmes neutres le coefficient de thermodiffusion décroît avec la longueur de chaîne dans le cas de systèmes chargés selon une loi d'échelle d'exposant -0.25 .

Effet de température Pour plus précisément décrire les effets de température dans les systèmes complexes la forme fonctionnelle suivante est utilisée [90] :

$$S_T = S_T^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{T^* - T}{T_0}\right) \right]$$

avec T la température moyenne à laquelle l'expérience est réalisée, T_0 le taux de croissance exponentiel du coefficient de Soret jusqu'à la valeur asymptotique S_T^∞ et enfin T^* la température en deçà de laquelle la particule présente un comportement « thermophile », à savoir va côté chaud. Nombre de systèmes en solution présentent

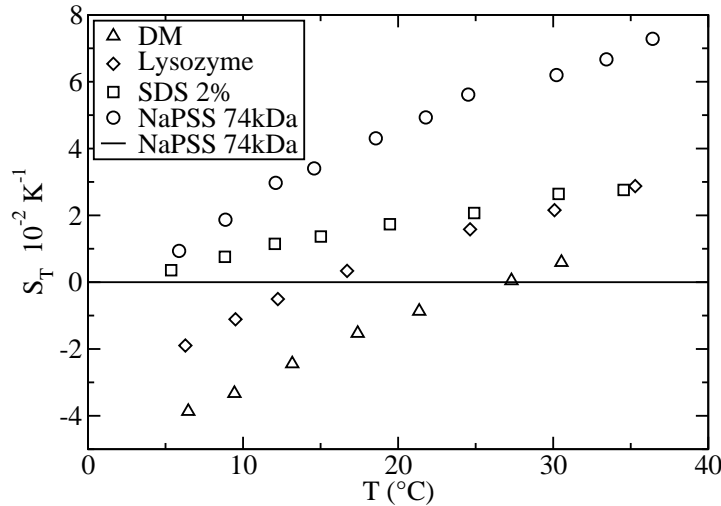


FIG. 2.6 – Coefficients de Soret de plusieurs colloïdes dans l'eau en fonction de la température.

une valeur commune de T^* coïncidant avec la température du maximum de densité de l'eau, mais ce n'est pas une loi générale puisque d'autres systèmes possèdent une valeur de T^* très différente comme cela peut être vu sur la figure 2.6.

Effet de taille Considérons à présent un pur effet de taille pour des systèmes complexes^{††}. Notons en remarque préliminaire que pour être certain de s'affranchir de tous les effets d'interaction qui apparaissent il suffit que la taille de la particule soit largement plus grande que l'ordre de grandeur caractéristique des interactions particule - solvant. Dans cette limite deux types de résultats ont été observés, les premiers pour lesquels une dépendance linéaire [95, 9] du coefficient de Soret avec la taille est observée, les seconds pour lesquels la dépendance serait quadratique [30, 31]. À ce jour, les différents groupes n'ont toujours pas conclu sur cette question quoique

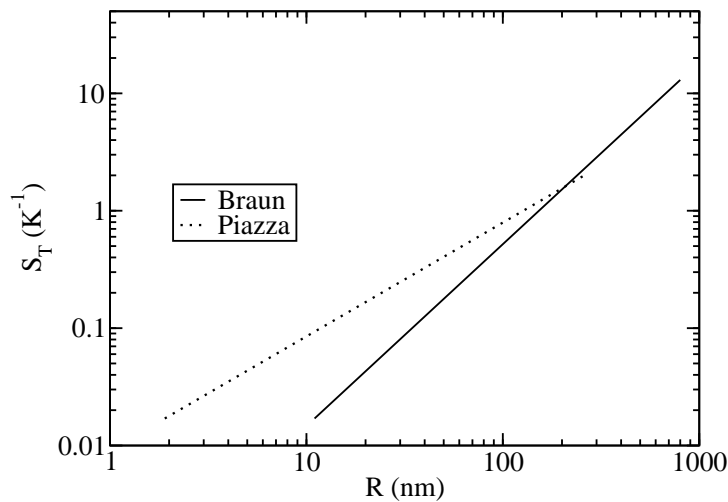


FIG. 2.7 – Coefficients de Soret de billes de polystyrène en fonction de leur taille obtenus par les groupes de Piazza [95, 9] et Braun [30, 31]

travaillant sur des systèmes très similaires si ce n'est identiques comme dans le cas du polystyrène présenté sur la figure 2.7.

2.3 Aspects théoriques

2.3.1 Généralités

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet Soret d'un point de vue théorique. Notons en particulier dans ce domaine les travaux fondateurs d'Onsager. Nous ferons ici la distinction entre trois grands types de théories^{††}. Les premières décrivent le

^{††}Il s'agit ici d'effet sur des particules très grandes, et de fait séparer un effet Soret des contributions hydrodynamiques reste délicat

^{‡‡}Notons ici que nous avons déjà particularisé le problème, en effet nous n'introduisons que des aspects relatifs aux fluides denses. Pour ce qui concerne les gaz nous renvoyons simplement à la

phénomène d'un point de vue mésoscopique à l'aide des équations hydrodynamiques. Un autre grand type de théorie qui pourrait être qualifiée de moléculaire thermodynamique se ramène à décrire l'effet Soret comme un effet qui serait caractérisé par l'état le plus probable du système. Enfin le dernier type de théorie que l'on peut détailler est une approche moléculaire mais dans le cadre de la théorie des processus activés.

2.3.2 Gros systèmes, colloïdes et ferrocolloïdes

Il existe encore à ce jour plusieurs zones d'ombres sur la façon adaptée à décrire ces types de systèmes d'un point de vue théorique. N'étant pas moi même spécialiste de toutes les subtilités mises en jeu, je me contenterai d'une liste de ce qui me semble être le plus lisible dans ce domaine. Il faut ainsi commencer par les travaux de Morozov [77, 78] sur les ferrocolloïdes stabilisés par des surfactants. Il prédit que les colloïdes doivent aller côté froid systématiquement, néanmoins aucune interaction colloïde colloïde n'est prise en compte dans ces travaux, dont la validité devra par défaut se restreindre aux solutions fortement diluées.

Une approche utilisant la théorie cinétique et le mouvement Brownien par Bringuier [107, 12, 10, 11] amène à une expression du coefficient de Soret mettant en jeu des paramètres purement thermodynamiques. Il est ainsi justifié d'avoir des colloïdes qui vont généralement côté froid. Une extension très intéressante fut tout dernièrement faite grâce au rapprochement proposé avec l'effet Seebeck qui se trouve être un phénomène de transport à température constante (induit par un champ électrique). Remarquons tout de même que cette approche par analogie occulte tout effet hydrodynamique dans le système.

Dans le domaines des colloïdes deux séries de travaux se rapprochent fortement : les contributions de Wurger [35, 121] et de Piazza [97, 54, 9]. La conclusion qui s'en dégage est que le traitement des effets d'interface entre les colloïdes et le fluide doivent explicitement être pris en compte pour une description précise du mouvement thermophorétique. Comme le remarquent les deux groupes, pour des systèmes aussi complexes une approche purement thermodynamique se révélera sûrement insuffisante car elle ne prendra pas en compte les contributions hydrodynamiques dans le système. À ma connaissance à ce jour il n'existe toutefois pas de résultat clair de séparation de toutes ces contributions.

Enfin récemment Dhont [28, 29] proposa une approche microscopique de la thermodiffusion en prenant en considération les interactions inter colloïdes *via* un potentiel

théorie de Chapman Enskog [26] basée sur une formulation mathématique de la théorie cinétique des gaz.

de force moyenne. La dépendance en température de ce potentiel semble permettre d'expliquer un changement de signe du coefficient de Soret.

2.3.3 Aspects moléculaires et thermodynamiques

Nous précisons ici les deux noms associés à ce type de théorie, tout d'abord Haase puis Kempers [64]. Plus dernièrement Kempers [65] montra qu'en fait une approche similaire mais écrite dans un référentiel différent permettait d'arriver à concilier les deux résultats. L'idée générale décrite par Kempers est de séparer le mélange dans deux sphères de même composition, même température et même volume comme présenté sur la figure 2.8. Dans une telle situation on chauffe légèrement

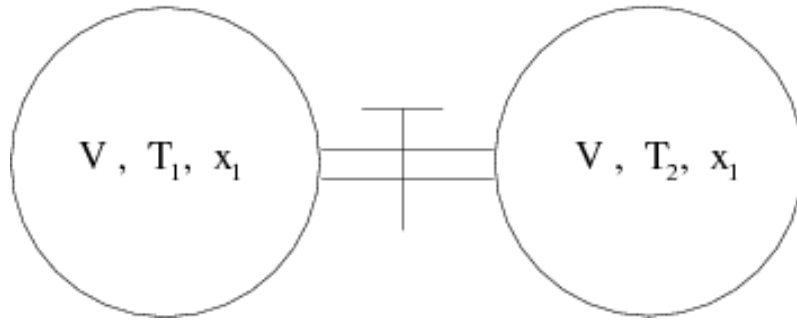


FIG. 2.8 – Schéma général de l'effet Soret dans l'approche de Kempers

l'une des deux sphères et l'on maintient sa température constante puis on effectue le lien entre les deux sphères. En se plaçant à temps infiniment long on peut avoir le coefficient de Soret par simple mesure de la différence de composition divisée par la différence de température (au facteur de normalisation près). Le système obtenu est décrit comme celui étant le plus probable on obtient le coefficient de Soret comme (selon que l'on se place dans le référentiel du centre de volume l'expression est appelée de Kempers, dans le référentiel du centre de masse il s'agit de l'expression de Haase) :

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

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

Dans ces expressions x_i désigne la fraction molaire de l'espèce i , v_i le volume molaire partiel de l'espèce i , h_i l'enthalpie molaire partielle de l'espèce i , μ le potentiel

chimique ^{§§}, M_i la masse molaire de l'espèce i . Les quantités molaires partielles z_i associées à une grandeur extensive Z sont définies comme :

$$z_i = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, j \neq i}$$

Notons néanmoins que les travaux historiques de Haase portaient plutôt d'une comparaison avec la barodiffusion. Kempers [65] compara son modèle théorique aux observations expérimentales, il trouve un accord qu'il qualifie de plutôt mauvais à plutôt bon selon les systèmes. Dans une étude que nous avons menée récemment qui s'apparente à une généralisation du travail de Kempers nous avons pu montrer que ce genre d'approche demanderait en fait d'avoir des précisions supplémentaires sur l'arrangement structural local du fluide en fonction de la température et que si la forme $z_1 - z_2$ est conservée la fonction thermodynamique Z à considérer est indéterminée simplement [34].

2.3.4 Aspects moléculaires et cinétiques

Les travaux que nous présenterons ici ont été initialement proposés par Wirtz [63, 48] pour des systèmes infiniment dilués, puis généralisés par Prigogine aux mélanges en toute proportion. Enfin, dans une suite d'articles, Drickamer (voir essentiellement la référence [74] qui conclue les travaux) finira de généraliser ces travaux pour des systèmes de tailles non identiques. Ces travaux, basés sur une approche activée des phénomènes de transport en milieu dense, furent finalement identifiés au formalisme classique de la théorie phénoménologique d'Onsager par Sieniutycz [105] quel que soit le type de phénomène hors équilibre mis en jeu. Nous reportons ici la relation donnée par Prigogine (le chapitre 6 de ce travail détaillant de façon beaucoup plus approfondie ce travail nous en présentons une version résumée ici). Le principe général est celui d'un flux de matière écrit dans le cadre d'un processus activé dans un gradient de température et on obtient la relation suivante :

$$S_T = \frac{q_2 - q_1}{RT^2}$$

avec q_i l'énergie d'activation associée au processus de diffusion dans un gradient de température. Drickamer suggèrera plus tard d'employer les enthalpies libres d'activation d'auto - diffusion pour tester cette théorie. Quoique très intéressantes, ces

^{§§}Il est utile de noter ici qu'en vertu de la relation de Gibbs-Duheim l'expression $x_i \partial_{x_i} \mu_i$ est indépendante de l'indice i et de fait non précisé dans les relations donnant le coefficient de Soret de Haase et de Kempers.

idées ne furent pas vraiment testées avant des développements récents de Firoozabadi [62] et Saghir [58, 88] qui écrivirent les quantités d'activations à partir de quantités thermodynamiques classiques et de paramètres ajustables (en suivant les idées classiques d'Eyring [36]) pour arriver à l'expression suivante :

$$S_{T,1}^F = -\frac{u_1/\tau_1 - u_2/\tau_2}{x \frac{\partial \mu}{\partial x} T} - \frac{(v_2 - v_1)(\sum_i x_i u_i / \tau_i)}{(\sum_i x_i v_i) x \frac{\partial \mu}{\partial x} T}$$

avec u_i l'énergie molaire partielle du constituant i ^{¶¶}, et avec le paramètre τ_i un paramètre ajustable ^{***} pris usuellement égal à 4. Les travaux récents de Saghir [58, 88] portent sur les valeurs de ces coefficients. Il utilisa plusieurs règles de mélanges pour les calculer mais dans tous les cas il eu recours à des équations d'état de type SAFT dont la précision à décrire les propriétés thermodynamiques restent très fortement dépendantes des systèmes et des conditions thermodynamiques dans lesquels on cherche à les calculer.

2.4 Aspects numériques

2.4.1 Généralités

Nous présenterons dans le chapitre suivant les différentes méthodes numériques qui furent mises en jeu dans l'étude du phénomène de thermodiffusion, ainsi nous focaliserons dans cette partie sur les aspects résultats. Nous effectuerons un découpage en trois parties : ce que les simulations sur les systèmes simples ont apporté, puis les développements relatifs aux systèmes complexes, et enfin nous parlerons d'effets non linéaires dans les fluides soumis à des gradients de température.

2.4.2 Systèmes simples

Il est assez surprenant de constater que l'étude des systèmes simples, hormis les mélanges très étudiés par rapport auxquels il était facile de se comparer, ont connu un intérêt assez limité excepté pour quelques groupes. De fait, un très grand nombre de résultats étaient déjà accessibles et connus mais finalement assez peu répandus,

^{¶¶}Remarquons en particulier ici que dans le cas de mélanges de fluides denses pour lesquels ce genre de modèles fut utilisé, c'est à dire des mélanges eau alcools ou similaires le terme Pv est négligeable devant les énergies caractéristiques mises en jeu, de fait on a quasiment l'égalité $h_i = u_i$. Ceci reste bien évidemment dans ce cadre. En ce qui concerne des fluides super critiques denses pour lesquels les pressions à appliquer pour obtenir des densités comparables à celle du point triple sont plusieurs ordres de grandeurs élevées et le terme Pv devient alors quantitativement comparable, voir éventuellement supérieur, au pur terme énergétique.

^{***}en particulier ce paramètre devrait dépendre de la fraction molaire

cet effet étant sans doute attribuable à des volontés de se diriger le plus vite possible vers des systèmes complexes, confinés ou encore des milieux biologiques. Ici nous resterons dans le cadre des mélanges simples pour essayer de dégager quelques grandes idées qui ressortent des résultats obtenus avant ceux présentés dans ce travail. Une fois la méthode choisie validée sur des systèmes standards plusieurs groupes se sont intéressés aux effets des différents paramètres de potentiels ou de masse sur le coefficient de Soret. Il est toutefois important de faire une remarque ici : la quasitotalité des résultats qui seront présentés ici ont été obtenus par différents groupes qui se sont placés dans le cadre de la loi des états correspondants. De fait, les résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus par les expérimentateurs qui eux se sont placés à une température moyenne et une pression puis ont fait varier la fraction molaire, ou alors à une fraction molaire donnée ont fait varier la température moyenne. De fait les effets précisés dans ce qui suit sont essentiellement des effets qui excluent toute contribution de l'état thermodynamique, mais ne peuvent pas se replacer dans un contexte d'approche de type thermodynamique puisque tous les paramètres physico chimiques varient en même temps.

Les premiers travaux que je souhaite introduire ici sont ceux de Hafskjold [67, 66]. Il s'est intéressé à des mélanges de sphères interagissants *via* des potentiels de Lennard-Jones :

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

avec r_{ij} la distance entre deux particules i et j , ε_{ij} le paramètre énergétique du potentiel de Lennard-Jones (correspondant au fond de puits) σ_{ij} la distance à laquelle ce potentiel est nul. En particulier les paramètres pour le mélange (indice 12) sont calculés à partir des règles de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} &= \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}} \\ \sigma_{12} &= \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \end{aligned}$$

Il a pu ainsi étudier en 1994 les effets de la fraction molaire, de la densité, du gradient de température, du nombre de particules. Il observe une indépendance du coefficient de Soret par rapport au gradient de température, ce qui valide bien un système hors équilibre dans un régime linéaire. De façon plus surprenante il observe que le coefficient de Soret est indépendant de la taille de la boîte dès 108 particules. Néanmoins il relativise ce manque d'effet par les larges barres d'erreurs de ses simulations. Il retrouve toutefois une dépendance très faible du coefficient de Soret avec la fraction molaire (attendue pour des mélanges de gaz rares). Par

ailleurs il observe une forte augmentation du coefficient de Soret avec la densité. Ceci conduit à un résultat important que le coefficient de Soret pour des faibles densités est quantitativement plus faible que pour les phases condensées. Par ailleurs il observe une croissance très similaire à celle de la théorie d'Enskog [26] lorsque le rapport de masse augmente.

Ces travaux, quoiqu'assez anciens et limités par les puissances de calculs, ont ouverts la porte à une série d'analyses beaucoup plus poussées. Notons en particulier les travaux de Galliero [17, 18, 42, 43, 39, 41, 40, 44] : sur des systèmes similaires (mélanges de sphères Lennard-Jones avec des interactions croisées modélisées par les règles de mélange de Lorentz-Berthelot, pris à l'équimolaire) il a pu étudier l'effet des différents paramètres du potentiel. Ce qui ressort de ces études est que pour des valeurs de paramètres relativement proches la décomposition additive^{†††} est retrouvée pour ces mélanges. Par contre pour de forts rapports de masse, de taille ou d'énergie, les effets deviennent plus complexes et l'additivité n'est sans doute plus respectée. De fait il proposera un développement plus complet lorsque les ratios commencent à devenir plus importants. Notons toutefois que ces études se placent dans le cadre d'une étude à l'équimolaire essentiellement.

D'autres travaux réalisés toujours sur des mélanges de sphères Lennard-Jones par Muller-Plathe [125, 80, 99, 7, 126] complètent de manière plus détaillée les travaux de Hafskjold. Il s'est intéressé en particulier à la reproductibilité du résultat selon les conditions numériques utilisées. Sans entrer trop dans le détail ici il a montré que les critères choisis par une large majorité de la communauté comme étant prudents mais pas exagérés en terme de temps de calculs sont tout à fait aptes à reproduire un coefficient de Soret de façon précise. En effet il préconise un rayon de coupure du potentiel à 2.5 fois la valeur du σ le plus grand et une taille de boîte qui influe peu sur le coefficient de Soret une fois la limite inférieure physiquement pertinente atteinte (on parle de 500 molécules minimum). Dans d'autres travaux moins méthodologiques il mit aussi en évidence des effets comparables à ceux déjà cités, mais aussi il propose sans l'étudier comme beaucoup d'autres auteurs le rôle clef des interactions et de la dépendance avec la fraction molaire.

2.4.3 Systèmes complexes

Les méthodes utilisées par les auteurs cités précédemment nécessitent un relativement grand nombre de particules pour obtenir un résultat quantitatif. De fait, être capable de reproduire des concentrations expérimentales d'un colloïde ou

^{†††}Il est fait référence ici à la décomposition additive des contributions de masse, de moment d'inertie et d'effet chimique détaillée par Köhler [13].

d'un polymère demande d'un point de vue numérique des boîtes avec un très très grand nombre de particules. Comme nous le verrons par la suite les simulations en question demandent des durées relativement longues, et par suite les calculs suggérés deviennent très chers. Ainsi on notera le travail de Muller-Plathe sur des alcanes [126]^{†††}, ou encore plus récemment le travail de Galliéro sur une très grosse bille Lennard-Jones dans une boîte de billes plus petites [44] (dilution infinie). En particulier il observe ce que l'on pourrait appeler un effet de concentration mais comme il n'a qu'une seule particule macroscopique dans sa boîte il s'agit sans doute plus d'un effet de taille finie. Nous discuterons plus loin de la méthode qui pourrait être adaptée pour ce genre de système.

2.4.4 Effets hydrodynamiques non linéaires

Un aspect qui n'a pas été trop évoqué jusque là est que les mélanges soumis à un gradient de température doivent voir apparaître une convection en présence de champ de gravitation et d'une viscosité non nulle. Il y a donc aussi de gros enjeux au niveau des aspects convectifs dans des mélanges et l'effet de la thermodiffusion couplée à cette convection. Ces simulations se placent à une échelle bien supérieure à celle de la molécule, et le fluide est traité selon les équations de l'hydrodynamique classique. Dans la mesure où notre travail reste à une échelle moléculaire il s'agissait juste ici de mentionner l'intérêt important de la compréhension de l'effet Soret à une échelle moléculaire pour être ensuite utilisée à une échelle hydrodynamique plus complexe. Seule une étroite collaboration entre ces différentes communautés pourra en effet permettre de mettre sur pieds une grande théorie du comportement d'un fluide soumis à une inhomogénéité de température.

2.5 Position de notre travail

Il s'agit dans cette partie de poser les grandes questions qui se dégagent des résultats présentés ci-dessus et de s'attacher à essayer de répondre à ces questions. Tout d'abord il semble bien apparaître, comme le soulignait Chapman, la thermodiffusion est « in its very nature on a particular molecular model ». Il apparaît par conséquent important d'essayer de s'attacher à :

- Expliquer la dépendance du coefficient en fonction de la fraction molaire : linéaire ou non
- Que signifie le changement de signe d'un point de vue physique

^{†††}qui de fait se ramène à l'étude de systèmes simples

- Comprendre l'origine des effets de masse et de sa répartition
- Comprendre le rôle des interactions entre les particules dans l'effet Soret
- Donner un mécanisme à l'échelle moléculaire du phénomène de thermodiffusion
- Existe-t-il une différence de physique entre les systèmes simples et complexes, si oui pourquoi
- Expliquer les comportements au voisinage de la transition vitreuse et du point critique
- Est-il possible de relier le coefficient de Soret à des quantités facilement accessibles et interprétables, comme par exemple une donnée thermodynamique à l'équilibre
- Enfin est-il possible de prédire quantitativement, autrement que par le biais d'une simulation directe, le coefficient de Soret d'un système donné dans des conditions données

Bien évidemment beaucoup de ces questions nécessiteraient beaucoup d'investigations, les chapitres de résultats s'attacheront à répondre à une partie de ces questions.

Chapitre 3

Méthodes de modélisations moléculaires

*Elles, très fières,
sur leurs escabeaux en l'air,
regards méprisants et laissant le vent tout faire
"Sous les jupes des filles"
Alain Souchon*

L'objectif de ce chapitre n'est surtout pas d'offrir une vue détaillée des méthodes de modélisation, il s'agit plutôt dans le cadre de ce travail de thèse d'expliquer les méthodes que nous avons utilisées, pourquoi elles ont été choisies, mais tout en gardant à l'esprit que ces choix sont essentiellement dictés par des notions d'échelles de taille et de temps. Nous présenterons aussi les méthodes numériques classiquement utilisées pour réaliser certains types de simulations propre à des travaux hors de l'équilibre.

3.1 Introduction à la modélisation

3.1.1 Généralités

Il est immédiat de constater un intérêt grandissant pour les simulations. Les raisons sont multiples. D'abord, même si cet aspect n'est jamais évoqué qu'à demi mot, les simulations ont l'avantage d'apporter des résultats à faible coût financier par rapport à certaines expériences*. Il serait néanmoins très restrictif de voir ces

*Par exemple, le calculateur dont nous disposons au laboratoire possède un ensemble d'une trentaine de « nœuds » de quatre ou huit coeurs chacun. Chaque nœud a un coût d'achat (qui comprend non seulement son prix mais aussi l'infrastructure qu'il nécessite) de l'ordre de 3000 euros.

résultats par ce seul prisme. En effet les simulations sont un outil très puissant pour résoudre de façon numérique ou semi analytique des problèmes théoriques entiers. Prenons un exemple simple : le modèle d'Ising à trois dimensions. Il n'existe pas à l'heure actuelle de solution analytique générale à ce problème alors qu'Onsager apporta à deux dimensions sa solution. Pourtant grâce aux simulations les comportements de ce système sont bien connus. Par ailleurs les simulations permettent d'avoir accès à des informations directement d'après les équations constitutives de la physique là où de nombreuses expériences apportent un résultat indirect. Nous présenterons les simulations vis à vis des différentes échelles de taille associées au système considéré, ces échelles de taille étant elles-mêmes couplées fortement aux échelles de temps caractéristiques mis en jeu. Puis nous détaillerons notre choix motivé par les besoins associés à la problématique considérée avant de faire un inventaire rapide des aspects méthodologiques pour fixer les idées même si à chaque fois nous renverrons à l'article ou à l'ouvrage de référence pour plus de détails. Il s'agit en effet plus de voir en quoi la méthode nous est utile que de voir les détails de la méthode elle-même.

3.1.2 Les différentes échelles

A mon sens, la première question à se poser pour étudier un phénomène est de savoir à quelle échelle il va être nécessaire de l'étudier. En effet quelles sont les équations les plus constitutives de la physique ?

- L'équation de Schrödinger :

$$i\frac{\hbar}{2\pi}\partial_t\psi(\vec{r},t) = \left[U(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \right] \psi(\vec{r},t)$$

- Le principe fondamental de la dynamique :

$$\sum_i F_i = m\gamma$$

- Les équations de Maxwell
- Les équations de la relativité
- L'équation de Navier-Stokes de l'hydrodynamique des écoulements
- etc...

Chacune de ces équations fait apparaître à la fois des dérivées temporelles et spatiales. En d'autres termes chacune de ces équations fait apparaître qu'un phénomène qu'elle est en mesure de décrire doit coupler les dépendances temporelles et spatiales associées. De fait se justifie le terme d'**échelle** car en fonction de l'objet ou du

système à étudier il sera nécessaire de lui associer une (ou plusieurs) équation physique fondamentale le décrivant et par conséquent les échelles de taille et de temps qui interviendront. Il est immédiat par suite que lorsque l'on parle d'une échelle il s'agit à la fois de préciser des ordres de grandeur caractéristiques de la taille et du temps mise en jeu et pas seulement l'un des deux. De façon plus imagée nous dirons que si un phénomène doit se placer à une échelle donnée, par exemple prenons le centimètre et la seconde, si l'on se place à une échelle très inférieure le phénomène n'aura pas lieu, et à une échelle très supérieure le phénomène sera complètement moyenné et invisible de façon directe. Par conséquent le choix de la méthode doit être directement donné par l'échelle de taille - temps mis en jeu. Nous ferons ici un rapide inventaire des méthodes associées aux échelles qu'elles permettent de sonder.

Méthodes quantiques : Ces méthodes sont très diverses et ont connu un développement considérable avec les puissances de calculs. Aptes à décrire un ensemble très complet de phénomènes, elles peuvent permettre en particulier l'optimisation de structure, la description statique ou dynamique des fonctions d'ondes électroniques en milieu peu dense ou non selon le niveau d'approximation considéré, mais aussi de prédire des spectres IR de molécules et bien d'autres. Citons par exemple les méthodes développées par Parrinello [16], il est évident que ces méthodes sont très répandues aujourd'hui. Ces méthodes, dont les plus répandues aujourd'hui sont dites *ab initio* portent ce nom car elles mettent en œuvre la résolution directe de l'équation de Schrödinger, c'est à dire l'équation la plus constitutive de tous les phénomènes physique. Maintenant il est assez évident que les phénomènes quantiques se manifestent pour des particules légères, comme l'électron, et sont beaucoup moins présents pour des objets plus massifs comme les noyaux[†]. Un rapide échantillonnage de la littérature permet de conclure que les simulations courantes dans ce domaine permettent d'atteindre une échelle allant de la femtoseconde et du femtomètre à quelques picosecondes et Angstroms.

Méthodes moléculaires et étendues : Les méthodes moléculaires et celles que je qualifierai d'étendues couvrent une très large gamme d'échelles de taille et de temps. Elles se placent à une échelle que nous pourrions qualifier de physique statistique à la limite thermodynamique classique. Utilisant des potentiels phéno-

[†]On comprend ainsi aisément pourquoi la méthode RPE donne des résultats sur des quantités extrêmement faible de produit alors que la RMN nécessite un échantillon relativement concentré. Ces deux méthodes sont rigoureusement identiques sur le principe mais si la première est liée à une description quantique du spin électronique qui sont des objets naturellement purement quantiques, la seconde applique les mêmes équations aux noyaux, objets plus massifs, et donc de nature beaucoup plus classique.

ménologiques optimisés de diverses façons (*cf* ci-après), ces méthodes s'attachent à décrire des phénomènes allant de l'échelle de la picoseconde et de l'angstrom à l'échelle du nanomètre et de la nanoseconde, voir même la milliseconde. Au final l'échelle atteinte lors de la simulation va dépendre du niveau de modélisation choisi. Plus l'opérateur cherchera à être précis plus il va restreindre, à temps de calcul égal, l'échelle à laquelle il pourra se placer. En particulier si une méthode décrivant explicitement tous les atomes d'une molécule peut être adaptée pour mesurer un coefficient de diffusion par exemple une méthode identique, atomique, sera inapte à mesurer ce même coefficient de diffusion d'un objet macromoléculaire comme une protéine de plusieurs centaines de résidus différents. Par contre la dynamique à temps court de cet objet pourra être réalisée par une dynamique à l'échelle atomique. Pour essayer de mesurer une dynamique d'un objet macromoléculaire, je dirai qu'il suffit de reprendre une de mes remarques précédentes : tous les phénomènes à une échelle plus faible seront moyennés et donc n'apparaîtront pas explicitement. De cela vient l'idée de construire des potentiels nivelés, gros grains[‡] (appelés coarse grained) ou par exemple un centre de force va représenter plusieurs atomes, voire même plusieurs groupes moléculaires dans le cas des polymères. Bien entendu pour tenir compte des degrés de liberté internes, les potentiels sont résolument beaucoup plus « mous » et il est nécessaire d'avoir une description brownienne. L'immense avantage de toutes ces méthodes est de pouvoir contrôler tous les paramètres de façon directe et donc de pouvoir en déterminer l'effet sur le phénomène considéré. Bien entendu un autre enjeu important est de pouvoir reproduire des résultats expérimentaux à partir de potentiels plus ou moins simples qui sont optimisés pour reproduire une grande gamme de propriétés[§] et d'avoir des indications structurales ou dynamiques auxquelles nous n'avons pas toujours accès expérimentalement.

Méthodes des milieux continus : On aborde ici les plus grandes échelles de tailles et de temps. La description du système se fait comme d'un milieu continu et est régie par les équations de l'hydrodynamique. Elles permettent de modéliser les écoulements, les aspects convectifs, et même avec une précision relativement

[‡]Plusieurs types de méthodologies peuvent être envisagées, citons par exemple la Dynamique de Particules Dissipatives utilisée au laboratoire [47, 71]

[§]Un autre enjeu considérable est ce que l'on appelle la transférabilité des paramètres permettant de décrire un objet donné, ainsi donc ces paramètres sont optimisés sur une propriété et peuvent servir à décrire d'autres propriétés sans avoir à optimiser de nouveau ces paramètres. On peut aussi chercher la transférabilité à différentes molécules. Ainsi un ensemble de paramètres déterminés pour décrire un groupement CH_3 terminal d'un alcane donné pourra être réutilisé dans un autre alcane, ou encore pour décrire l'extrémité d'une molécule de toluène, en prenant des charges partielles additives selon le cas considéré. Deux exemples de jeu de potentiels très utilisés : TRAPPE ou AUA4, ce dernier étant développé en partie au laboratoire.

correcte la météo sur quelques jours. Pour ce type de méthode il est évident que tous les aspects moléculaires ont été largement moyennés, et sont à considérer comme données d'entrées et non comme données de sorties.

3.1.3 Notre choix

Reposons le problème de la thermodiffusion par rapport au chapitre précédent. Il s'agit de comprendre comment un gradient de température va pouvoir induire un gradient de fraction molaire et quels sont les paramètres qui déterminent la valeur de ce gradient de fraction molaire. De fait il s'agit d'un phénomène qui se situe à des échelles de tailles et de temps associées à la diffusion d'un objet de taille moléculaire dans le système. Notre étude se restreignant à des fluides denses, on peut particulariser à des échelles de tailles et de temps associées à la diffusion d'un objet de taille moléculaire dans un fluide dense. Prenons par exemple un édifice moléculaire de quelques atomes, une taille caractéristique associée serait de l'ordre de quelques nanomètres. Pour étudier sa diffusion dans un milieu dense il est raisonnable de penser qu'il faut une échelle de taille de l'ordre d'une dizaine de fois sa taille au minimum. Cela représente aux environs de quelques centaines de nanomètres minimum. Pour un système usuel à température ambiante l'énergie thermique RT est de l'ordre de 2.5 kJ/mol soit en admettant qu'il s'agit purement d'énergie cinétique translationnelle d'un objet de masse moléculaire de l'ordre de grandeur de 50 g/mol cela correspond à des durées de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Par conséquent cela permet déjà d'éliminer de façon systématique toutes méthodes qui ne tombent pas dans ce domaine. Il reste par conséquent que les méthodes moléculaires sont les plus adaptées à la description du phénomène de thermodiffusion.

3.2 Échelle moléculaire

3.2.1 Modélisation moléculaire

Comme nous l'avons notifié il s'agit de définir les paramètres nécessaires à une description moléculaire des phénomènes. En particulier à une échelle de la physique statistique à la limite thermodynamique classique. Il est donc nécessaire de construire des potentiels d'interaction entre particules. Cette partie décrit les principes fondateurs d'une simulation à l'échelle de la modélisation moléculaire. Mon objectif n'étant en rien d'écrire un chapitre exhaustif de ces principes, pour une vision plus détaillée je conseillerai deux ouvrages de référence à mon sens : le Allen et Tildesley [79] et le Frenkel et Smit [19]. La toute première étape ici est de se placer dans le cadre

de potentiels d'interactions de paires et de négliger les effets d'ordres supérieurs. Certaines études montrent clairement sur des systèmes relativement simples que cette hypothèse n'est pas totalement dénuée de tout fondement. Néanmoins dans le cadre d'assemblées de molécules structurellement fortement corrélées on peut tout à fait imaginer que des potentiels à plusieurs corps soient nécessaires pour une description plus rigoureuse du système. La première question à se poser est de fait comment décrire ces interactions, quelles formes fonctionnelles donner aux interactions ?

Dispersion répulsion : Prenons par exemple un atome seul. Son nuage électronique fluctue autour d'une position moyenne créant ainsi un dipole instantané. Comme cet effet est à une échelle de temps très courte nous n'en garderons qu'un aspect moyenné. Cet aspect est donné par ce que l'on appelle interactions de Van der Waals qui prennent une forme analytique en r^{-6} (ou en r^{-7} si des effets quantiques sont pris en compte). Ces interactions, communément appelées « dispersion » du potentiel d'interaction sont la plupart du temps associées à la partie attractive du potentiel. La partie répulsive du potentiel est quant à elle décrite par une puissance plus élevée, en r^{-12} , correspondant au principe d'exclusion de Pauli. Comme proposé par Lennard-Jones nous avons utilisé un potentiel entre les particules i et j qui prend la forme suivante :

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

avec r_{ij} la distance entre les particules i et j , ε_{ij} l'énergie de fond de puits, σ_{ij} la distance entre particules pour laquelle le potentiel s'annule. Les paramètres du potentiel sont donc sa dimension caractéristique et l'énergie de fond de puits. Comment les déterminer ? Il y a plusieurs façon de procéder, mais pour les corps purs ces paramètres sont très souvent optimisés sur des quantités thermodynamiques expérimentalement connues comme par exemple les courbes d'équilibre liquide vapeur, ou encore sur des quantités théoriquement connues. On peut en particulier citer le second coefficient du Viriel par exemple. Dans le cas des mélanges il n'y a pas de théorie générale qui permet de décrire de façon systématique les paramètres d'interactions dans le mélange par rapport à ceux des corps purs. Il est communément admis d'utiliser des règles de mélanges. Citons les règles de Lorentz-Berthelot [61] par exemple qui donnent quels que soient i et j :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \end{aligned}$$

Effet de distribution de charge : Si l'on considère à présent une molécule comme l'eau il existe sur chaque atome en moyenne une densité de charge non nulle, usuellement notée δ . En simulation à l'échelle moléculaire il est tout à fait faisable de prendre en compte ces effets en ajoutant aux centres de forces (qui peuvent être des centres Lennard-Jones) des charges partielles interagissantes entre elles par le biais du potentiel d'interaction classique de Coulomb :

$$v(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

avec $q_{i,j}$ la charge partielle mentionnée plus haut, ϵ_0 la permittivité du vide et r_{ij} la distance entre les charges i et j .

Décompte des interactions : Supposons un fluide homogène isotrope. La sphère de rayon R centrée autour de la particule i_0 inclut pour un fluide de densité ρ un nombre de particules qui est égal à :

$$N_{part} = \frac{4}{3}\pi\rho R^3$$

De fait comme les interactions présentées possèdent une portée infinie cela va poser problème au niveau des algorithmes pour le calcul des interactions lorsque la distance augmente car le nombre de particules à considérer diverge comme la puissance troisième de la distance. Pour palier à ce problème on introduit un rayon de coupure au delà duquel les interactions ne sont plus calculées. Pour le cas des interactions de dispersion répulsion qui sont des puissances élevées de la distance une méthode très simple pour prendre en compte les interactions non calculées est d'ajouter à l'énergie totale une contribution donnée par simple intégration du potentiel d'interaction avec un poids de distribution qui reste le plus souvent pris égal à 1 si le rayon de coupure est pris égal à une valeur typique de deux fois et demi la taille du rayon Lennard-Jones le plus grand :

$$U_{r>2.5\sigma}/N = \rho \int_{2.5\sigma}^{\infty} d^3r v_{ij}(r)$$

Dans le cas des interactions électrostatiques (en r^{-1}) de portée bien plus grande le problème ne peut pas être traité de la même façon. En particulier la fonction inverse n'est pas intégrable sur tout intervalle du type $[a; \infty[$ et il est nécessaire de procéder autrement. Pour se faire on réalise ce que l'on appelle une sommation d'Ewald de l'énergie électrostatique du système. Le principe est le suivant, considérant l'énergie d'interaction électrostatique totale on la découpe en deux termes, le premier calculé par le potentiel de Coulomb dans l'espace réel et le second, de longue portée, qui

converge rapidement dans l'espace réciproque. Considérant la densité de charge du système

$$\rho(r) = \sum_k q_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$$

il apparaît que la contribution longue portée peut s'écrire comme pour une boîte de simulation de volume V_b :

$$U_{lp} = \frac{1}{V_b} \sum_{m_i} |TF(\rho)(k)|^2 TF(\phi_{elec})(k)$$

avec m_i des entiers relatifs, $TF(\cdot)$ la transformation de Fourier, $\vec{k} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i$ le vecteur réciproque, sachant que les \vec{b}_i sont définis par rapports aux vecteurs de la boîte de départ \vec{a}_i comme :

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{V_b} \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$$

et enfin ϕ le potentiel électrostatique. Cette somme converge rapidement pour une valeur de m_{max} de l'ordre de 10.

La mise en œuvre numérique de la sommation d'Ewald se fait de façon légèrement plus technique mais pour des raisons de simplicité de calcul (voir en particulier le développement donné dans la référence [79] pour plus de détails). Il s'agit d'entourer chaque charge d'une distribution gaussienne de signe opposée et de largeur κ . Les interactions électrostatiques sont alors écrantées. Pour conserver la valeur exacte de ces interactions il faut rajouter une distribution gaussienne opposée à celle utilisée pour écranter les charge. L'énergie d'interaction associée à cette dernière distribution est sommée dans l'espace réciproque par la relation déjà donnée. Il apparaît alors que l'énergie électrostatique se décompose en trois termes :

- Le premier correspond aux interactions écrantées calculées dans l'espace réel sur toutes les boîtes images $\vec{m} = m(L_x, L_y, L_z)$ par intégration des densités de charge :

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N,N} \left[\sum_{\vec{m} \neq 0} q_i q_j \frac{erfc(\kappa |\vec{r}_{ij} + \vec{m}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{m}|} \right]$$

avec $erfc$ la fonction erreur complémentaire.

- Le deuxième terme correspond à la sommation dans l'espace réciproque des gaussiennes ajoutées :

$$U_2 = \frac{1}{\pi V_{boite}} \sum_{i,j}^{N,N} \left[\sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} q_i q_j \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right) \cos\left(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}\right) \right]$$

- Enfin le dernier est une simple normalisation de l'énergie par rapport à la distance infinie[¶]. Il résulte de la sommation des gaussiennes et s'exprime comme :

$$U_3 = -\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3V_{boite}} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2$$

Le calcul du second terme est le plus long dû aux fonctions erreurs à estimer. Dans le cas de notre code parallélisé par exemple, sur 8 nœuds le temps passé à ce calcul représente la moitié du temps total de simulation dans le cas des mélanges eau-éthanol que nous avons étudiés.

Prise en charge de la taille finie Une revue de ce qui se fait en simulation pour des aspects moléculaires dans le cadre de la mesure de coefficients de transports montre que les simulations portent en général sur quelques centaines à quelques milliers de centre de force. Considérons à la limite dix milles particules à densité proche du point triple et de l'empilement compact misent dans une enceinte cubique, l'ordre de grandeur du nombre de particules le long d'une arête du cube est d'une vingtaine. De fait on est de suite confronté au problème de taille finie. La première difficulté à affronter est celle des interactions au voisinage des bords de boîtes. Cette difficulté peut être simplement dépassée en mettant en place des conditions périodiques aux limites comme schématisées sur la figure 3.1. Une particule en bord de boîte se retrouve donc à interagir avec ses voisines et avec les particules qui sont au bord opposé de la boîte.

Molécules : Lorsqu'un édifice moléculaire doit être modélisé plusieurs autres potentiels entrent en jeu pour décrire la structure de la molécule. Tout d'abord il peut être utile de décrire qu'une liaison voit sa longueur fluctuer autour d'une valeur moyenne. Dans ce cas un potentiel d'élongation est introduit comme un développement au second ordre^{||}

$$U_{liaison} = \frac{1}{2} k_l (l - l_{eq})^2$$

Notons néanmoins que pour des phénomènes à une échelle de temps relativement longue il peut être utile de conserver la distance constante entre les atomes comme

[¶]Lorsque deux distributions de charges interagissent l'énergie totale comporte un terme appelé d'énergie propre si ces distribution ne sont pas ponctuelles. Comme toute énergie est définie à une constante près et qu'il est commode de conserver comme référence les charges à distances infinies on ajoute ce dernier terme au calcul.

^{||}Étant entendu que la longueur moyenne de la liaison est une position d'équilibre stable du système le premier ordre du potentiel doit être quadratique, on s'arrête à cet ordre là très souvent.

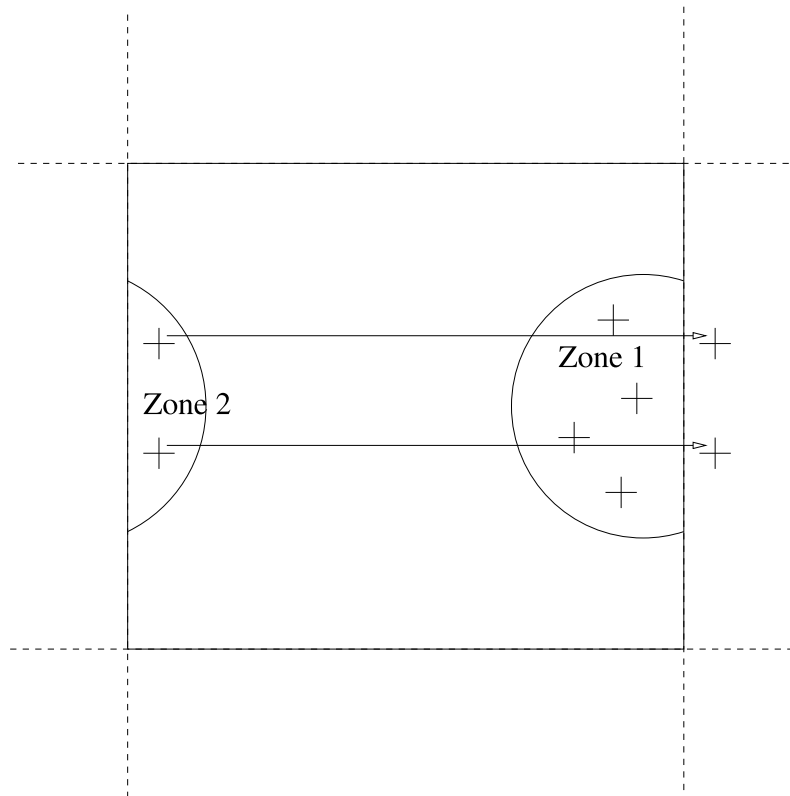


FIG. 3.1 – Schéma (ici à deux dimensions) des conditions périodiques aux limites

contrainte algorithmique. Pour une molécule de trois atomes minimum il convient de respecter l'angle formé par les deux liaisons autour de l'atome central, de fait on ajoute un potentiel du type pliage qui prend la forme :

$$U_{\text{pliage}} = \frac{1}{2}k_p(\theta - \theta_{eq})^2$$

Encore une fois il est possible de considérer cette valeur comme constante au cours de la simulation par contrainte. Enfin lorsque la molécule possède plus de quatre atomes en chaîne linéaire il est possible d'introduire un potentiel de torsion pour un angle dièdre ϕ du type :

$$U_{\text{torsion}} = \sum_{i=0}^8 a_i \cos^i \phi$$

Au final la somme de tous ces potentiels donne l'énergie potentielle totale du système dans la configuration donnée. Pour faire changer cette configuration deux solutions peuvent être envisagées, la méthode de Monte Carlo et la dynamique moléculaire que nous détaillons ci après.

3.2.2 Monte Carlo

Le principe de la méthode Monte Carlo est d'échantillonner l'espace des configurations de façon aléatoire et de n'accepter la nouvelle configuration que sous certaines conditions. En effet dans le cas d'un système statistique à la limite classique thermodynamique dans une situation canonique par exemple la fonction de partition totale Z peut se factoriser comme le produit de la contribution idéale purement cinétique et de l'intégrale configurationnelle qui fait intervenir tous les degrés de libertés dépendant des positions relatives des atomes, correspondant aux interactions détaillées ci-dessus entre particules :

$$Z = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_{V^N} d\vec{r}^N \exp[-\beta U(\{r_i\})]$$

Pour échantillonner l'intégrale configurationnelle il peut être commode étant donné une configuration initiale de déplacer par exemple aléatoirement les particules pour obtenir une nouvelle configuration. On appelle cela un mouvement Monte Carlo. Il en existe de différentes sortes pour accélérer la convergence des calculs mais nous présenterons ici seulement le principe du calcul. Plaçons-nous au pas i , l'énergie du système étant U_i . On réalise un mouvement aléatoire dans le système pour arriver à la configuration $i + 1$. La probabilité d'accepter cette nouvelle configuration est donnée par :

$$p(i \rightarrow i + 1) = \min[1, \exp -\beta (U_{i+1} - U_i)]$$

Tirant un nombre aléatoire entre 0 et 1 et en le comparant à la valeur de p il est décidé ou non d'accepter la nouvelle configuration. Bien entendu une situation où l'énergie du système est stabilisée par rapport à la configuration précédente est automatiquement acceptée au vu de la forme de la probabilité, par contre toutes les configurations qui défavorisent le système ne sont pas systématiquement rejetées, permettant un échantillonnage assez bon de l'espace des configurations. Ce qui apparaît néanmoins clairement dans cette méthode de simulation est que le temps n'est pas une variable qui a du sens au cours d'une simulation Monte Carlo. Or la connaissance des phénomènes de transport nécessite une connaissance à la fois des positions mais aussi des vitesses à tout instant. En particulier une méthode Monte Carlo donnerait sans doute des résultats qui occulteraient complètement un phénomène dû à des effets purement cinétiques.

3.2.3 Dynamique moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire est d'intégrer les équations du mouvement de Newton pour une espèce i :

$$m_i \ddot{\gamma}_i = \sum_j F_{j \rightarrow i}$$

avec $F_{j \rightarrow i}$ la force exercée par le champ j sur la particule i . Dans le cas déjà considéré d'une assemblée de particules interagissant selon des potentiels de paires nous avons :

$$F_{j \rightarrow i} = -\nabla v_{ij}$$

Pour réaliser l'intégration un développement de Taylor entre les instants t et $t + h$ est réalisé et on obtient en réalisant la différence avec ce même développement entre les instants $t - h$ et t :

$$\begin{aligned} r(t+h) &= r(t) + v(t)h + \frac{f(r(t))}{2m}h^2 + \frac{d^3r}{dt^3}h^3 + O(h^4) \\ r(t-h) &= r(t) - v(t)h + \frac{f(r(t))}{2m}h^2 - \frac{d^3r}{dt^3}h^3 + O(h^4) \\ r(t+h) + r(t-h) &= 2r(t) + \frac{f(r(t))}{m}h^2 + O(h^4) \\ v(t) &= \frac{r(t+h) - r(t-h)}{2h} + O(h^2) \end{aligned}$$

Cet algorithme s'appelle de Verlet, et est équivalent à un autre appelé leap frog où vitesses et positions sont connues à un demi intervalle de temps. L'avantage de cette méthode est de permettre la détermination à tout instant pour une assemblée de particules, positions et vitesses. De fait il est possible de calculer toutes les grandeurs que l'on souhaite puisque l'on a l'information totale du système. C'est cette dernière méthode que nous avons retenu.

3.3 Ensembles statistiques

La méthode de dynamique moléculaire telle que nous l'avons introduite dans la partie précédente permet de réaliser une simulation au cours de laquelle nous avons accès à la fois aux positions mais aussi aux vitesses de chaque particule à tout instant. Mais si l'on reprend les expressions données il saute aux yeux que cet algorithme ne permet tel quel de réaliser que des simulations à nombre de particule fixé, volume fixé et énergie totale fixée. En d'autres termes la dynamique moléculaire classique est adaptée à décrire telle quelle un ensemble micro canonique.

Or les expériences auxquelles nous devons nous comparer sont réalisées à pression et température fixées sur des systèmes fermés. Nous envisagerons dans une première partie comment construire un thermostat avant de préciser comment construire un barostat.

3.3.1 Thermostat et barostat

Dans un premier temps envisageons la question de la contrainte de la température. La méthode qui semble être très largement choisie aujourd'hui est d'utiliser un algorithme de Nosé-Hoover**. Il s'agit de rajouter un degré de liberté supplémentaire dans le système et de coupler ce degré de liberté aux équations de la dynamique pour contraindre la température. Les équations obtenues alors s'écrivent comme :

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= \vec{F}_i - \frac{p_\xi}{Q}\vec{p}_i \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{p_\xi}{Q} \\ \frac{dp_\xi}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - N_f k_B T\end{aligned}$$

Contraindre la pression n'est pas aisé *a priori*. Plusieurs méthodes ont été proposées comme la méthode de Nosé-Hoover, ou celle de Berendsen. Cette dernière, basée sur un principe de réajustement du volume, pose un problème majeur : elle détruit la dynamique et n'est pas conservative. Nosé et Hoover ont donc proposé une méthode d'introduction d'un degré de liberté fictif pour ajuster la pression. Cela est équivalent à une sorte de piston possédant une masse fictive qui agit jusqu'à comprimer le système à la pression voulue.

Dans le cas du barostat de Nosé-Hoover, il s'agit de modifier les équations du mouvement comme suit :

**Pour une vision générale des différentes méthodes voir la référence [75]. Les articles fondateurs de la méthode brièvement décrite ici étants [50, 104]

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{P_\varepsilon}{W}\vec{r}_i \\
\frac{d\vec{p}_i}{dt} &= \vec{F}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\varepsilon}{W}\vec{p}_i - \frac{p_\xi}{Q}\vec{p}_i \\
\frac{dV}{dt} &= \frac{dV p_\xi}{W} \\
\frac{dp_\varepsilon}{dt} &= dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} p_\varepsilon \\
\frac{d\xi}{dt} &= \frac{p_\xi}{Q} \\
\frac{dp_\xi}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (N_f + 1)k_B T
\end{aligned}$$

Avec P_{ext} la pression de consigne, P_{int} la pression interne du système, p_ε le moment associé au volume, W la « masse » du barostat. Les termes indicés en ξ correspondent aux mêmes quantités pour le thermostat. \vec{F}_i correspondant aux forces appliquées à la particule i , dérivant des potentiels d'interactions et d la dimensionalité du système.

3.3.2 Méthodes « time reversible »

Le principe des intégrateurs dits « time reversible » est de préciser un formalisme pour les équations du mouvement précisées ci-dessus. Le point de départ est que l'espace des phases est incompressible pour un système à l'équilibre (et qui de fait respecte le théorème de Liouville). Le Liouvillien total s'exprime comme :

$$i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_{NH} + i\mathcal{L}_p + i\mathcal{L}_r$$

avec les indices NH , p et r désignant respectivement les opérateurs de contraintes de Nosé Hoover, de mise à jour des moments cinétiques et de mise à jour des positions. Chacun de ces opérateurs ayant été décrit plus haut. En utilisant la formule de Trotter à l'ordre 1 :

$$e^{i\mathcal{L}h} = e^{i\mathcal{L}_{NH}\frac{h}{2}} e^{i\mathcal{L}_p\frac{h}{2}} e^{i\mathcal{L}_r h} e^{i\mathcal{L}_p\frac{h}{2}} e^{i\mathcal{L}_{NH}\frac{h}{2}}$$

ceci donnant un algorithme précis sur les positions et les vitesses sous contraintes (NVT ou NPT selon le cas) avec une précision de $\mathcal{O}(h^3)$. Une vision détaillée de ces intégrateurs est donnée dans la référence [75].

3.4 Coefficients de transport et équilibre

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer des coefficients de transport. Il est communément admis que la méthode de référence reste d'effectuer des simulations à l'équilibre et d'utiliser le formalisme de Green Kubo [96] pour mener à son terme la détermination des coefficients de transport. Nous montrerons dans ce qui suit le principe général puis nous traiterons le cas particulier de la viscosité et enfin nous parlerons de l'auto diffusion qui se place un peu à part mais est quand même calculée sur des simulations à l'équilibre.

3.4.1 Formalisme de Green Kubo

L'un des résultats les plus importants de la physique statistique à mon sens est l'inséparable trinité des fluctuations, dissipations et réponse linéaire autour de l'équilibre. De fait lorsque l'on cherche à modéliser un fluide au voisinage de l'équilibre, on constate des fluctuations qui sont caractéristiques d'une dissipation de la grandeur fluctuante. Le coefficient de proportionnalité associé, appelé susceptibilité généralisée est une caractéristique du système. Un phénomène de transport, s'il reste dans le cadre du régime linéaire, va aussi être caractérisé par un coefficient de proportionnalité caractéristique du système. Tout le principe de la méthode de Green Kubo est de ré-écrire les relations de fluctuations-dissipations dans le cas présent et de faire apparaître un coefficient de transport, ou coefficient phénoménologique comme l'intégrale d'une fonction de corrélation qui n'est autre que l'expression microscopique du flux local associé au transport considéré. Pour une vision plus précise du formalisme de Kubo nous renvoyons le lecteur à la référence suivante [96] chapitre 4 p 154.

3.4.2 Coefficient de Diffusion

Dans un système isotrope le coefficient d'autodiffusion peut être directement mesuré par autocorrélation du déplacement, à savoir le déplacement carré moyen, et considéré identique selon chaque direction et chaque sens (soit 6 possibilités), il est ainsi donné par la relation d'Einstein :

$$msd(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2$$

$$msd(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} 6Dt$$

Pour mesurer cette valeur nous réalisons des simulations dans l'ensemble canonique^{††} au cours desquelles les positions de tous les atomes sont enregistrées. Pour gagner en statistique nous nous limitons à une partie finie très inférieure à la durée totale de la simulation, appelée registre, qui doit correspondre au temps nécessaire pour atteindre la limite diffusive, puis nous réalisons une moyenne sur ce registre à l'aide de toutes les données disponibles ce qui accroît considérablement la statistique. La figure 3.2 présente en particulier pour un système d'argon super critique dense son déplacement carré moyen en fonction du temps sur un registre d'une centaine de picosecondes alors que la simulation totale a duré cent nanosecondes. Les barres d'erreur ne sont pas présentées car de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du trait. Une

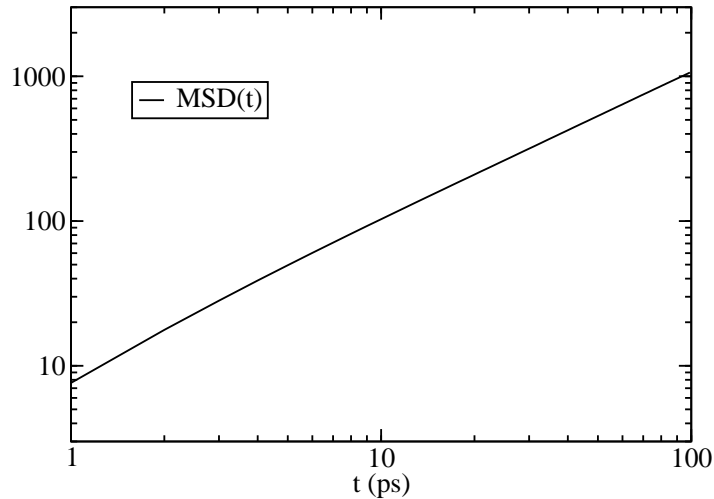


FIG. 3.2 – Déplacement carré moyen (en Angstrom carré) en fonction du temps pour un système d'argon super critique dense sur une durée de registre de 100 picosecondes pour une durée totale de production de 100 nanosecondes.

remarque importante doit être faite ici à propos des problèmes de taille finie de boîte de simulation. Il a pu être montré que la mesure du coefficient d'auto diffusion dans une boîte de simulation de taille finie nécessite une correction hydrodynamique [123] due au fait que le coefficient de diffusion converge vers sa valeur à taille infinie en L^{-1} où L est la taille de boîte, ce qui est une convergence lente. Il peut être alors

^{††}En particulier lorsque l'on souhaite réaliser des simulations dans l'ensemble isotherme isobare nous réalisons une première simulation au cours de laquelle nous mesurons la densité moyenne puis nous réalisons une simulation de production de données dans l'ensemble canonique à la densité correspondante.

montré que :

$$D_\infty = D_L + \frac{k_B T \xi}{6\pi\eta L}$$

avec $k_B T$ l'énergie thermique, ξ un paramètre qui ne dépend que de la topologie du système, η la viscosité du fluide et L la taille de boîte. En particulier il fut vérifié que la viscosité ne dépend pas de la taille de boîte^{‡‡}.

3.4.3 Viscosité

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, la viscosité [96] peut s'écrire comme l'intégrale de la fonction de corrélation du tenseur de contrainte :

$$\eta = \beta V \int_0^\infty dt \langle \delta\sigma_{xy}(t) \cdot \delta\sigma_{xy}(0) \rangle$$

avec $\delta\sigma_{xy}$ la déviation d'une des valeurs hors diagonale du tenseur de contrainte par rapport à sa valeur moyenne (nulle dans le cas d'un système à l'équilibre). La figure 3.3 présente pour un fluide de billes Lennard-Jones super critique dense la valeur de l'intégrale sur une durée de registre donnée sur une durée totale de simulation de 100 nanosecondes. La valeur moyenne est là encore faite sur un registre bien plus petit que la durée totale, et le début du registre est décalé à chaque étape pour améliorer la statistique.

3.5 Méthodes hors équilibre

3.5.1 Généralités

Il existe une autre méthode pour déterminer des coefficients de transport : réaliser des simulations hors de l'équilibre. Elles se divisent en deux ensembles :

- Les méthodes dites synthétiques dans lesquelles les équations du mouvement sont modifiées au sein même de la dynamique selon le type de perturbation hors de l'équilibre que l'on souhaite créer. En réalisant plusieurs simulations en diminuant petit à petit l'intensité de la perturbation il est possible de calculer

^{‡‡}Naturellement ceci est à mettre en relief avec le fait que les systèmes testés dans la référence [123] sont simples, de l'eau et un fluide d'argon loin de la transition vitreuse, de fait avec des corrélations spatiales de faible envergure. Il n'en serait peut être pas de même lorsque l'on s'approche de points singuliers du fluide où les corrélations spatiales ou temporelles divergent (point critique, transition vitreuse) pour lesquels les phénomènes collectifs se produisent à une bien plus grande échelle. Dans ce cas on imagine possible que la viscosité, coefficient de transport directement associé à la cohésion du fluide, puisse dépendre de la taille du système simulé. Nos systèmes n'étant pas du tout dans ces situations nous avons admis une totale indépendance de la viscosité par rapport aux problèmes de dimensions finies

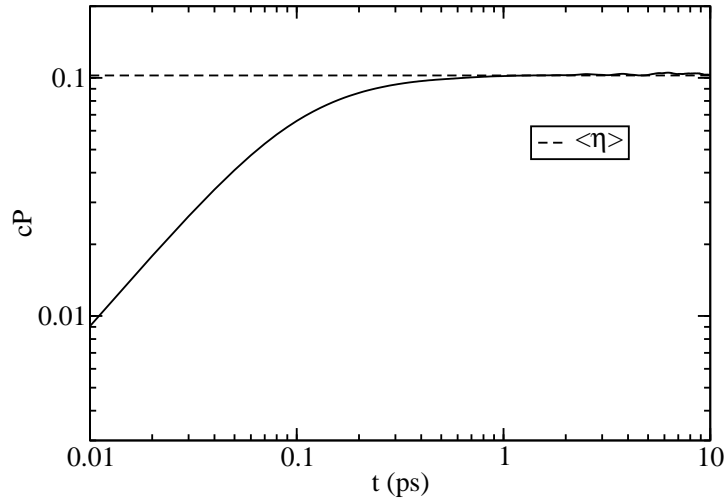


FIG. 3.3 – Valeur de l’intégrale de la fonction de corrélation du tenseur de contrainte en cP (la valeur de plateau correspond à la viscosité du fluide) en fonction du temps sur un registre donné.

les coefficients de transport, ou tout du moins les coefficients phénoménologiques L_{ij} .

- Les méthodes de hors équilibre directes au cours desquelles le phénomène est reproduit de façon identique à l’expérience induisant le flux moteur de ce phénomène. Le résultat est une mesure directe du coefficient de transport sans passer par les coefficients phénoménologiques.

De ces deux méthodes retenons surtout qu’elles permettent dans le premier cas d’accéder aux coefficients phénoménologiques et dans le second un accès direct au coefficient expérimental. Revenons plus précisément à la thermodiffusion : je réécris ici le flux tel qu’il a été obtenu dans le chapitre précédent

$$\vec{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - L_{11} \frac{1}{T} \left[1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right] \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \nabla n_1$$

dans lequel nous voyons explicitement apparaître des quantités thermodynamiques caractéristiques du système. En particulier en formalisme de Kubo [96], si nous souhaitons mesurer le coefficient de diffusion mutuel ou le coefficient de diffusion thermique il nous faudrait avoir accès au courant de chaleur instantané pour en calculer sa fonction d’autocorrélation et l’intégrer^{§§}. De fait il faut avoir accès à ces

^{§§}Une étude systématique (à ma connaissance la seule pour le phénomène de thermodiffusion) fut réalisée en comparant les différentes méthodes, voir la référence [2]. La conclusion de cette étude

propriétés thermodynamiques en moyenne mais de façon instantanée, ce qui pose un problème formel d'ergodicité^{¶¶}. Pour ce qui est de la méthode hors équilibre synthétique elle donne accès aux coefficients phénoménologiques et de fait nécessite aussi la connaissance des propriétés thermodynamiques du système. Pour le hors équilibre direct l'accès au coefficient de Soret est direct. Une étude comparative de ces méthodes est faite dans la référence [2]. Notons que nous avons choisi pour ces travaux la méthode de hors équilibre direct proposée par Hafkjold que nous détaillons ci après.

3.5.2 Méthodes directes

Nous avons choisi d'utiliser la méthode connue sous le nom de HeX [49] (Heat Exchange)^{***}. Lors d'une simulation HeX une direction est choisie, par exemple la direction z . Le long de cet axe la boîte voit sa taille doublée par rapport aux directions x et y . Une fois la boîte donnée on la découpe par la pensée en couches puis on effectue un échange d'énergie cinétique entre la double couche centrale et les deux couches externes pour créer le gradient de température. De fait cette méthode ne brise pas les conditions périodiques aux limites. Pour ce faire écrivons la vitesse après ajout^{†††} d'énergie cinétique pour la particule i :

$$\vec{v}_i^{ap} = (1 + \alpha)\vec{v}_i^{av} + \vec{\beta}$$

Le paramètre β est introduit pour assurer que le moment total de la boîte de simulation reste nul pour ne pas induire un mouvement global. Ce paramètre vaut :

$$\vec{\beta} = -\frac{\sum_i m_i \vec{v}_i^{av}}{\sum_i m_i}$$

est qu'il n'y a pas de méthode quantitativement plus précise qu'une autre toute chose étant égale par ailleurs. Par contre la méthode de hors équilibre direct ne nécessitant pas la connaissance des propriétés thermodynamiques « instantanées » elle est de fait une méthode de choix.

^{¶¶}En thermodynamique classique la notion de moyenne s'oppose naturellement à celle d'instantanée du fait de l'ergodicité. En formalisme de Kubo, tout coefficient phénoménologique peut s'écrire comme l'intégrale d'une fonction d'autocorrélation du flux instantané représentant le phénomène à étudier. Hors le courant de chaleur défini dans le chapitre précédent fait apparaître des quantités purement thermodynamiques. Il faudrait par conséquent pour calculer la fonction de corrélation savoir ce que vaut une telle propriété de façon instantanée. C'est en celà que je parle de problème d'ergodicité.

^{***}Il existe un autre algorithme développé par Muller-Plathe présenté dans la référence [80]. Ces deux méthodes sont très similaires. Notre choix s'est porté sur l'algorithme HeX car c'est celui qui avait été validé au laboratoire [2]

^{†††}l'exposant ap désigne après changement alors que l'exposant av désigne avant ce changement

De fait la variation d'énergie cinétique dans la région chaude par exemple est alors donnée par :

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_{\text{Particules}} m_i \left\{ \left[(1 + \alpha) \vec{v}_i^{\text{av}} + \vec{\beta} \right]^2 - \vec{v}_i^{\text{av}2} \right\}$$

Pratiquement on impose la valeur de ΔU , on en déduit la valeur de la nouvelle vitesse (par le biais du paramètre α) et on procède au changement à tous les pas de simulations^{‡‡‡}. Après un certain temps le gradient linéaire de température s'installe, puis la densité se stabilise aussi en gradient linéaire et enfin la fraction molaire adopte un profil linéaire. Ces quantités sont déterminées dans chaque couche de la boîte. La figure 3.4 présente pour un mélange de sphères Lennard-Jones l'allure des profils de température et de fraction molaire soumis à cet algorithme. Comme nous

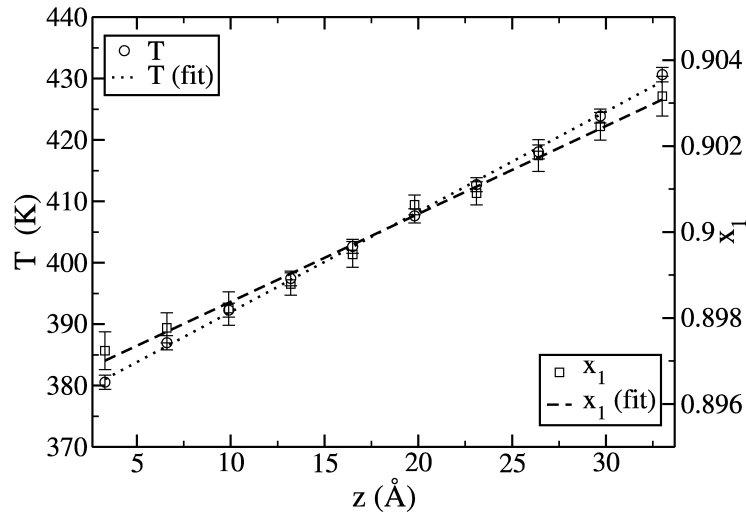


FIG. 3.4 – Profils de température et de fraction molaire d'un mélange Lennard-Jones dans le cas d'une simulation hors de l'équilibre utilisant la méthode HeX.

le constatons les profils sont linéaires aux incertitudes près (calculée en découpant la simulation en bloc de données). Notons quand même que pour arriver à avoir une courbe « propre » le gradient de température est ici de l'ordre de 15K/nm. Cette valeur, quoique gigantesque, ne soumet pas le système à des conditions hors de la linéarité, de fait l'approche reste valable. Une fois la température locale et la composition locale déterminées par couche, les gradients peuvent être déduits et le

^{‡‡‡}Remarquons que si la région chaude compte moins de deux particules ou si toutes les particules ont la même vitesse alors le changement d'énergie cinétique avec la contrainte de moment nul ne peut être vérifiée (discriminant de l'équation de degré deux négatif), ceci n'est jamais vérifié dans les simulations que nous avons effectuée sur des systèmes variés.

coefficient de Soret est alors directement calculé à partir de sa définition :

$$S_{T,i} = -\frac{1}{x_1 x_2} \frac{\nabla x_i}{\nabla T}$$

La figure 3.5 présente la convergence du coefficient de Soret calculé à l'aide de moyenne par bloc en fonction du temps total de simulation pour un mélange de sphères Lennard-Jones super critique dense à l'aide de la méthode Hex de durée totale de simulation égale à 80 nanosecondes. Comme cette figure le laisse suggérer

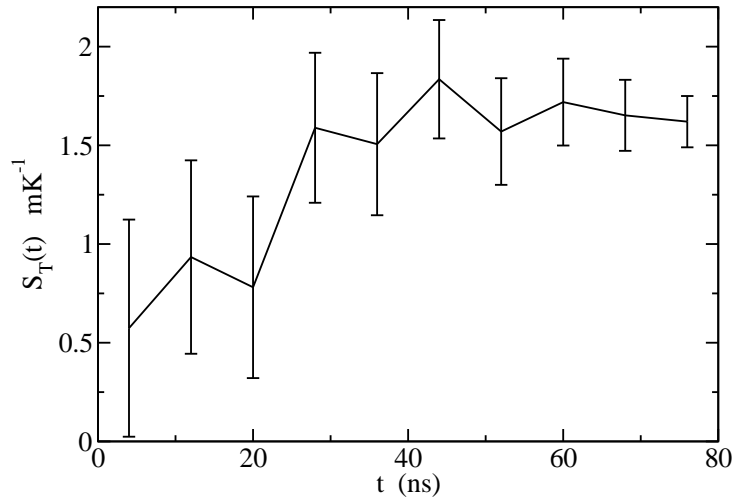


FIG. 3.5 – Coefficient de Soret calculé par bloc en fonction de la durée totale de simulation

une durée de simulation hors équilibre de 50 nanosecondes semble minimale pour calculer un coefficient de Soret. Ces simulations ayant été effectuées sur des systèmes de 1000 particules le coût en temps de calcul est relativement prohibitif. Néanmoins cette méthode a été validée sur différents systèmes, en particulier le mélange eau éthanol et même utilisée de façon prédictive sur des systèmes pour lesquels les données expérimentales n'existaient pas comme le mélange eau DMSO [81] par exemple.

3.6 Gestion et optimisation des codes de simulation

Gestion des codes : Un code de simulation est souvent utilisé par plusieurs personnes et à des fins diverses. Le génie logiciel, en très grande partie assurée au laboratoire de chimie physique par Jean-Marie Teuler permet de gérer les différentes étapes de la vie d'un code de simulation :

- La conception préalable
- Le développement
- Les tests
- La documentation
- L'optimisation
- La mise en service
- La gestion des évolutions

Une fois le code écrit, on constate un certain nombre d'erreurs. Les bugs, le nom qui leur est donné, font partie de la vie normale d'un logiciel (analogie avec les erreurs dans les documents écrits). Pour des logiciels comme ceux du LCP, la preuve formelle de la validité des programmes est impossible. Donc on emploie une stratégie défensive :

- Rendre le code le plus débogable possible.
- Bien maîtriser les outils de débogage.
- Collecter et effectuer des tests intensifs à chaque nouvelle version (et notamment des tests dits de non-régression).
- Être très réactif vis-à-vis des rapport de bug une fois que la nouvelle version a été diffusée.

Parallélisation : Une partie des simulations à effectuer dans ce travail est relativement chronophage, particulièrement celles menées pour la détermination des coefficients de Soret, ou encore les calculs de coefficients de diffusion de façon très précise. Comme nous avons accès à des machines de calcul multi-processeurs, nous avons choisi de paralléliser le code de dynamique, en utilisant le langage open-MP. Cette parallélisation a été réalisée par Jean-Marie Teuler. En premier lieu, un « profiling » a permis d'identifier la routine la plus consommatrice en ressources de calcul, en l'occurrence la boucle de calcul des interactions intermoléculaires.

La parallélisation avec open-MP consiste à distribuer le calcul des interactions sur les cœurs disponibles des processeurs. Il est nécessaire de s'assurer que deux calculs d'interactions exécutés en parallèle ne tentent pas d'avoir accès simultanément aux

mêmes variables, ce qui pourrait déclencher des conflits. Il est ainsi important de traiter rigoureusement les variables dites de réduction comme l'énergie.

Une parallélisation efficace nécessite par ailleurs un bon équilibrage de la charge entre les différentes tâches de calcul. La principale boucle parallélisée, celle de calcul des forces, était à la base une boucle triangulaire. Une fois cette boucle linéarisée la répartition des charges sur les coeurs de calculs peut se faire beaucoup plus simplement. Le code une fois optimisé a été testé sur les systèmes les plus complexes étudiés dans cette thèse, des mélanges eau éthanol avec des centres de force chargés, soit un total de 4000 centres de force dans un régime dense et en présence de calculs électrostatiques. Le résultat final est que sur la durée de restitution des résultats, la moitié du temps est passée à calculer des exponentielles, ce qui dénote d'une réelle efficacité. La figure 3.6 présente l'efficacité du code en fonction du nombre de coeurs sur lequel il est utilisé. Cette efficacité est définie comme le ratio entre le temps de restitution sur monoprocesseur et le temps de restitution sur un nombre de processeurs donné multiplié par ce nombre de processeurs. Une efficacité de 95% signifie que 5% du temps de calcul est perdu. Nous avons utilisé le code de dynamique à l'IDRIS et en local sur des nombres de processeurs allant de 4 à 32 en conservant une efficacité de plus de 90% ce qui est une très bonne parallélisation.

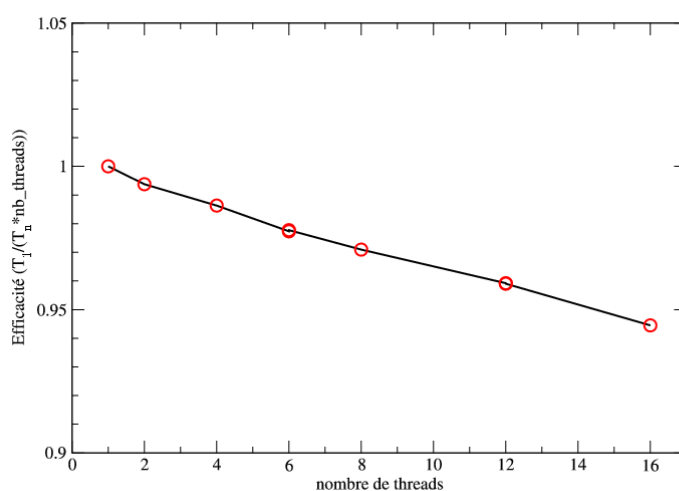


FIG. 3.6 – Efficacité du code de dynamique moléculaire *Newton* utilisé au cours de cette thèse

Chapitre 4

Simulations hors de l'équilibre : Mécanisme moléculaire

*Elle a prit une corne de gazelle
et s'est servie un pimm's à l'eau.
Comme il n'aimait pas le jazz,
Elle a demandé qu'on mette un slow
"Casablanca"
Alain Souchon*

4.1 Position du problème

Comme nous l'avons montré, beaucoup de résultats ont déjà été obtenus mais il n'existe pas à ce jour une vision mécanistique moléculaire du phénomène de thermodiffusion. Dans cette partie nous présenterons des résultats obtenus à l'aide de simulations hors de l'équilibre. Nous montrerons comment l'étude de systèmes relativement simples nous a permis de comprendre à une échelle moléculaire les moteurs de l'effet Soret et quelles quantités sont réellement déterminantes pour sa prédiction. Par la suite nous présenterons une application de nos résultats à un système réaliste : le mélange eau-éthanol.

4.2 Étude systématique de systèmes simples

4.2.1 Présentation des systèmes

S'il est vrai que de nombreux résultats ont déjà été obtenus, nous avons souhaité travailler sur des systèmes simples tant il était délicat d'obtenir une analyse phy-

sique de ces résultats. Nous nous sommes donc intéressés aux mélanges de sphères interagissantes *via* des potentiels de Lennard-Jones. Considérons deux particules i et j , le potentiel d'interaction entre ces deux particules s'exprime comme suit :

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

avec ε_{ij} l'énergie de fond de puits du potentiel, σ_{ij} sa longueur caractéristique et r_{ij} la distance entre les deux particules. Dans le cas d'un corps pur, les différents paramètres du potentiel sont optimisés sur des quantités thermodynamiques comme les courbes d'équilibre liquide vapeur, ou le second coefficient du Viriel [3]. Toute la difficulté dans un mélange est d'attribuer des paramètres au potentiel d'interaction entre particules de types différents (interaction « croisée »). La solution la plus communément utilisée est d'attribuer des paramètres croisés qui dépendent des paramètres des corps purs. Un exemple très courant est celui des règles de Lorentz-Berthelot [79] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \end{aligned}$$

Nous avons souhaité étudier la dépendance du coefficient de Soret en fonction des différents paramètres de potentiels. Ceci pose la question de savoir lesquels faire varier, dans quelles proportions et sous quelles conditions thermodynamiques. Pour des raisons de simplicité nous nous sommes intéressés au paramètre énergétique du potentiel (en effet pour un corps pur de type Lennard-Jones [79] $U \propto \varepsilon\sigma^3$). De fait nous avons imposé (pour toutes les simulations de type Lennard-Jones qui suivront) les paramètres de potentiel de la particule de type 1 à ceux caractéristiques de l'Argon (*cf* tableau 4.1), la particule de type 2 quant à elle se trouve avoir les mêmes paramètres de masse et de taille, par contre son paramètre énergétique varie. Nous définissons (afin de nous affranchir de valeurs dimensionnées) un paramètre d'interaction relative, ou paramètre d'interaction direct (dans le sens qu'il présente la valeur de l'énergie d'interaction entre deux particules de type 2 par rapport à la valeur de l'interaction entre deux particules de type 1). Ce paramètre s'exprime comme :

$$\psi_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}}$$

Les valeurs choisies pour ce paramètre vont de 1 à 1.8.

$\varepsilon_{\text{Ar-Ar}}$	1 kJ/mol
$\sigma_{\text{Ar-Ar}}$	3.405 Å
M	40 g/mol

TAB. 4.1 – Valeurs des différents paramètres du potentiel Lennard-Jones pour l'argon

Pour évaluer les effets des interactions intermoléculaires nous avons introduit un autre paramètre d'interaction qui concerne les interactions entre particules de types différents. Pour ce faire nous prenons une règle de mélange modifiée :

$$\varepsilon_{12} = k_{12} \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}}$$

avec k_{12} le paramètre d'interactions croisées. Il faut définir les valeurs à choisir pour ce paramètre. Notre objectif est de conserver des liquides miscibles en toute proportion. Une condition intuitive suffisante serait que (toutes les tailles étant identiques) l'énergie du potentiel croisé soit plus grande que la plus grande des énergies directe, ce faisant toutes les particules auraient toujours plus intérêt à se mélanger avec les particules de l'autre type plutôt que de rester avec elles-même. Cette condition peut se mettre en équation selon :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} &> \varepsilon_{22} \\ k_{12} \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}} &> \varepsilon_{22} \\ k_{12} &> \sqrt{\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}}} \\ k_{12} &> \sqrt{\psi_\varepsilon} \end{aligned}$$

Par ailleurs la plus grande valeur de ψ_ε étant de 1.8 et $\sqrt{1.8} = 1.34$ nous avons choisi des valeurs de k_{12} de 1.35 à 1.75.

Une fois tout ceci posé, il reste à définir les conditions thermodynamiques dans lesquelles réaliser nos simulations, à savoir l'état thermodynamique. Lors de nombreuses études précédentes sur des systèmes similaires les auteurs ont très souvent réalisé des mélanges équimolaires, ou s'il faisait changer la fraction molaire, ils tâchaient de rester toujours dans le même état thermodynamique. Notre volonté a plutôt été de reproduire des conditions proches des modes opératoires expérimentaux, à savoir une seule pression et une seule température moyenne pour toutes les fractions molaires. Comme nous souhaitons tout de même avoir des systèmes dans des conditions assez voisines nous avons donc imposé l'état thermodynamique du mélange équimolaire (une fois les paramètres d'interactions fixés) et appliqué pour toutes les fractions

molaires (de ce même jeu de paramètre) des conditions thermodynamiques similaires. Ces conditions sont :

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_c} \Big|_{x=0.5} &= 1.5 \\ \frac{\rho}{\rho_c} \Big|_{x=0.5} &= 2.0 \end{aligned}$$

l'indice c désignant le point critique. Ceci correspond à un système super critique dense mais pas trop dense *. Pour calculer la densité et la température critique de notre mélange équimolaire nous utilisons l'approximation de Van der Waals à un fluide [60] : le principe de cette approximation est de déterminer des paramètres $\varepsilon_{\text{éq}}$ et $\sigma_{\text{éq}}$ tels que le mélange soit équivalent à un corps pur ayant ces paramètres. Ils sont définis comme :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{éq}} &= \sum_{i=1}^N x_i \sigma_{ii} \\ \varepsilon_{\text{éq}} \sigma_{\text{éq}}^3 &= \sum_{i=1}^N x_i \sigma_{ii} \varepsilon_{ii} \end{aligned}$$

avec N le nombre de types de sphères Lennard-Jones différent. Ensuite nous utilisons les coordonnées du point critique pour le corps pur (en coordonnées réduites[†]) :

$$\begin{aligned} T_c^* &= 1.316 \\ \rho_c^* &= 0.304 \end{aligned}$$

Notons que toutes les tailles étant identiques pour tous nos potentiels, la valeur de $\sigma_{\text{éq}}$ est toujours la même, par conséquent la densité critique sera la même pour tous nos systèmes, d'une valeur de 510.75 kg/m^3 , seule la température critique

*À titre de comparaison pour un corps pur de sphères Lennard - Jones la densité du point triple est de l'ordre de trois fois celle du point critique [60].

[†]les coordonnées réduites sont définies comme :

$$\begin{aligned} \rho^* &= \rho \frac{\sigma^3}{N} \\ T^* &= T \frac{k_B}{\varepsilon} \end{aligned}$$

changera. Le tableau 4.2 donne les valeurs des températures critiques pour les différents paramètres.

$k_{12} \psi_\varepsilon$	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
1.35	185.2	203.2	220.5	237.0	253.1
1.50	197.1	216.2	234.5	252.0	269.0
1.75	216.9	237.8	257.8	276.9	295.4

TAB. 4.2 – Valeurs des températures critiques données en K en fonction des paramètres d'interaction du système

4.2.2 Résultats de dynamique moléculaire hors équilibre

Effet du paramètre d'interactions directes Nous présentons [85] sur la figure 4.1 l'ensemble des coefficients de Soret obtenus pour chaque fraction molaire pour trois valeurs de ψ_ε (pour ne pas surcharger la courbe, des résultats similaires sont présentés pour les autres valeurs de paramètres en annexe).

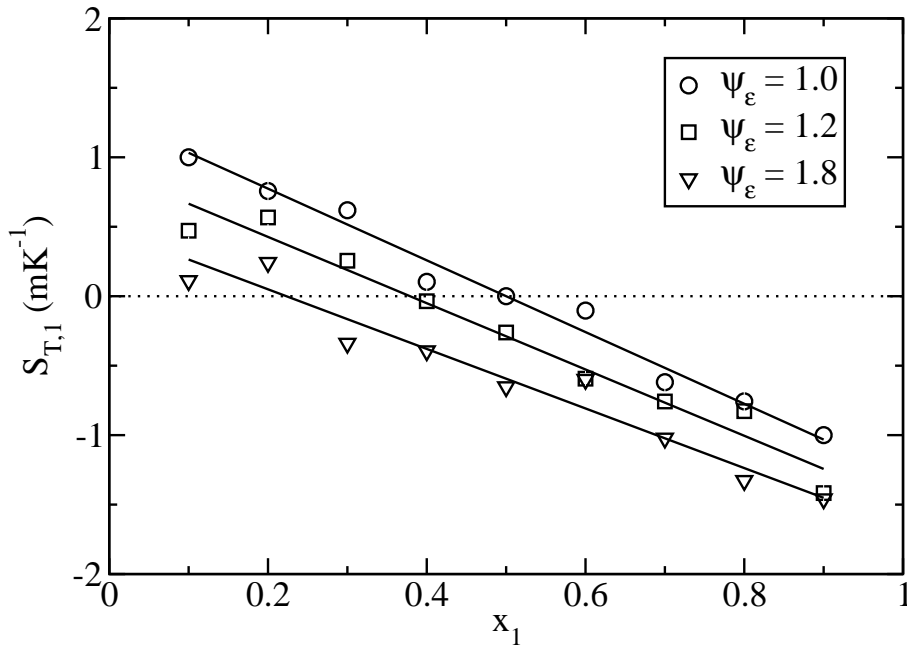


FIG. 4.1 – Coefficients de Soret de l'espèce 1 en fonction de la fraction molaire de l'espèce 1 dans le mélange pour différentes valeurs du coefficient d'interactions direct à k_{12} fixé égal à 1.35.

Nous constatons que le coefficient de Soret est dans tous les cas linéaire avec la fraction molaire. Remarquons en particulier que pour $\psi_\varepsilon = 1$ (mélange symétrique [‡]), le coefficient se devant d'être antisymétrique par rapport à la fraction équimolaire nous avons bien que $S_{T,1}(x) = -S_{T,1}(1-x)$. Par ailleurs il présente un changement de signe dont la position varie avec la valeur du paramètre d'interaction direct. Mise à part la dispersion des points (relativement importante mais notons tout de même les très faibles valeurs du coefficient de Soret obtenues) il apparaît que changer l'intensité des interactions directes n'affecte pas la pente du coefficient de Soret mais seulement sa valeur à dilution infinie. Par ailleurs notons un effet important que nous discuterons par la suite : le composé 1 va toujours préférentiellement côté froid à faible fraction molaire.

Effet du paramètre d'interactions croisées La figure 4.2 présente [85] les différents coefficients de Soret obtenus pour trois valeurs du paramètre d'interaction croisé k_{12} pour une valeur constante du paramètre d'interactions directe fixé à 1 (ce qui correspondrait à un mélange Argon - Argon mais où les deux types d'Argon différents ne se « voient » pas comme tels).

Nous constatons à nouveau une dépendance linéaire du coefficient de Soret avec la fraction molaire. Son signe change pour toutes les courbes (à la dispersion des points près) pour le mélange équimolaire. Cet effet est dû à la grande symétrie du système présenté. Des courbes tout à fait similaires peuvent être observées pour d'autres valeurs du coefficient d'interaction directe et sont présentées en annexe de ce travail. Il apparaît clairement que lorsque le coefficient d'interactions croisées augmente la séparation augmente elle aussi (ce qui se traduit par une augmentation de la valeur absolue de la pente du coefficient de Soret). En conclusion il semble que l'effet de la fraction molaire sur le coefficient de Soret est essentiellement dû à la nature des interactions croisées. Par ailleurs comme dans le cas précédent le coefficient de Soret de l'espèce 1 est toujours positif à faible fraction molaire ; ainsi les particules 1 vont toujours de façon privilégiée côté froid à faible fraction molaire.

[‡]Dans ce cas particulier, étant donné x , le système pour lequel la fraction molaire est égale à $1-x$ est rigoureusement le même à ceci près que les indices 1 et 2 se doivent d'être échangés. Par ailleurs par définition du coefficient de Soret nous avons pour toute fraction molaire x :

$$S_{T,1}(x) + S_{T,2}(x) = 0$$

étant donné la remarque sur la symétrie du système nous obtenons :

$$S_{T,1}(x) + S_{T,1}(1-x) = 0$$

soit encore ce que nous observons sur la figure 4.1

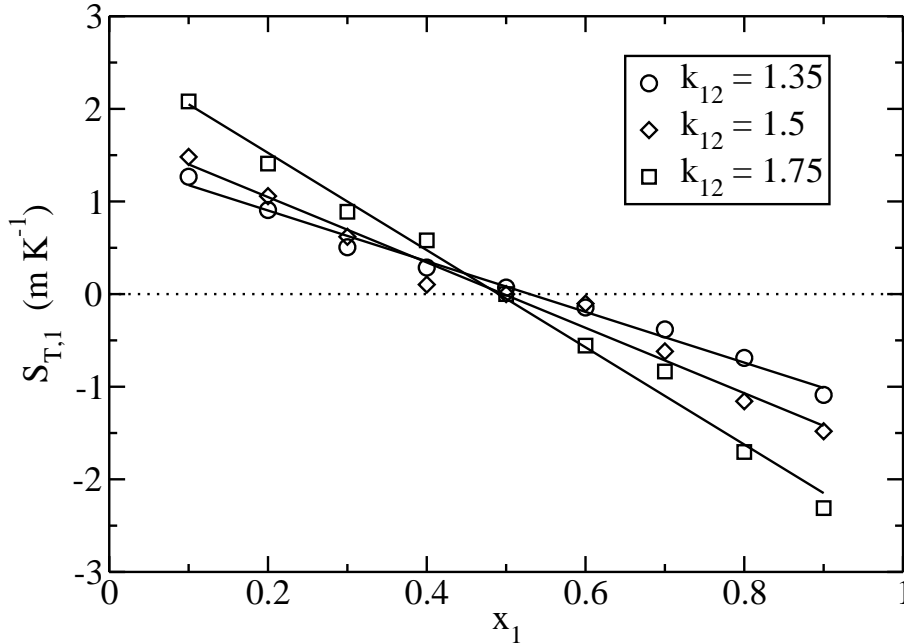


FIG. 4.2 – Coefficients de Soret de l'espèce 1 en fonction de la fraction molaire de l'espèce 1 dans le mélange pour différentes valeurs du coefficient d'interactions croisé à ψ_ε fixé égal à 1.

4.3 Mécanisme microscopique de l'effet Soret

De ces résultats présentés sur les figures 4.1 et 4.2 nous pouvons tirer une image mécanistique moléculaire du phénomène de thermodiffusion. En effet nous constatons sur ces deux figures que le coefficient de Soret de l'espèce 1 est toujours positif à faible fraction molaire, c'est à dire que cette espèce va toujours côté froid à faible fraction molaire. Le côté froid est le plus dense du système, de fait c'est aussi la zone où les sphères Lennard-Jones interagissent de la façon la plus intense [§]. Imaginons nous à dilution infinie ($x_1 \rightarrow 0$) : une seule particule de type 1 dans un fluide de particules de type 2. Toutes les particules ont intérêt d'un point de vue énergétique à aller dans la région froide. Néanmoins la seule raison qui peut justifier que la particule 1 aille côté froid de façon privilégiée est due au fait que l'interaction 1 – 2 est toujours plus grande que l'interaction 2 – 2. La « force » thermodynamique

[§]Étant donné la densité la distance moyenne entre deux particules est de l'ordre de 1.2σ c'est à dire que les particules explorent de façon privilégiée les parties attractives du potentiel d'interactions. De fait la région froide est bien la zone la plus attractive énergétiquement puisque la densité moyenne ne correspond pas à la partie répulsive du potentiel d'interaction entre particules.

qui détermine le sens de la séparation est ainsi donné par le signe de la différence $\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22}$, soit aussi le signe de $k_{12} - \sqrt{\psi_\varepsilon}$. Tant que cette valeur est positive, le coefficient de Soret de l'espèce 1 sera positif à faible fraction molaire. C'est toujours le cas pour nos systèmes puisque c'est la condition suffisante de non démixion que nous avons choisi. Plaçons nous dans le cas limite :

$$\begin{aligned} k_{12} &= 1.35 \\ \psi_\varepsilon &= 1.8 \\ \sqrt{\psi_\varepsilon} &= 1.34 \end{aligned}$$

Nous constatons pour ce système que le coefficient de Soret est quasiment nul pour une fraction molaire de 0.1 (cf figure 4.1). Une analyse complètement similaire peut être menée à dilution infinie $x_1 \rightarrow 1$ mais il faudrait considérer le signe de la différence $k_{12} - \sqrt{1/\psi_\varepsilon}$. Ceci nous donne une image microscopique du processus physico - chimique mis en jeu : c'est bien de la nature et de la « force » des interactions croisées dont va dépendre le signe ainsi que la valeur du coefficient de Soret dans ces systèmes. Toutes choses étant égales par ailleurs, nous pouvons conclure par extension qu'une raison nécessaire et suffisante pour qu'un coefficient de Soret change de signe en balayant la gamme de fractions molaires accessibles implique que les interactions croisées soient plus fortes que toutes les interactions directes dans le système. Cette hypothèse n'étant sans doute que rarement justifiée (en effet le mélange de deux espèces est la plupart du temps du à faibles fractions molaires au pur effet entropique) et il est naturel de se poser la question du changement de signe pour des systèmes comme le mélange eau-éthanol [115, 4, 86]. Comme nous le verrons par la suite, et comme celà a pu être mis en évidence par le passé, le coefficient de Soret dépend de la différence de masse entre les deux objets, ce qui induit généralement un déplacement vertical sans effet sur la pente (qui elle est contrôlée par la nature des interactions croisées comme nous venons de le voir). Le changement de signe du coefficient de Soret apparaît alors comme un effet double : celui des interactions du système qui donne une pente non nulle plus un déplacement vertical de la courbe par rapport à ce qu'elle serait s'il n'y avait qu'un pur effet chimique. Ceci est démontré par les expériences de Köhler [13]. Cette hypothèse devra néanmoins être raffinée par la suite.

4.4 Mélange « réaliste » eau-éthanol

Au cours de notre travail nous avons souvent étudié le système eau-éthanol qui présente l'avantage d'avoir connu beaucoup d'investigations sur tous les points par le passé. Il s'agit aussi un des systèmes de référence pour l'effet Soret dont les valeurs des coefficients furent controversées mais à présent semblent être bien éprouvées [115]. Notre objectif ici n'était nullement de reproduire une courbe expérimentale du coefficient de Soret pour ce système car cela a déjà été fait dans ce même groupe par le passé [81]. Nous avons plutôt souhaité nous confronter à un système singulier, présentant une variété très étendue de comportements, et de caractériser sur ce système notre modèle et schéma microscopique de l'effet Soret. Or ce dernier fut établi pour des particules de même masse, ce qui n'est pas le cas ici. Pour tenter de vérifier que, pour un système dont les interactions croisées entre particules de nature différente sont moins favorable qu'au moins une de celle observées dans les corps pur, le coefficient de Soret ne change pas de signe si les particules sont de masse identique, nous avons mis au point un modèle d'eau « très lourde » mélangé à de l'éthanol modélisé de façon standard.

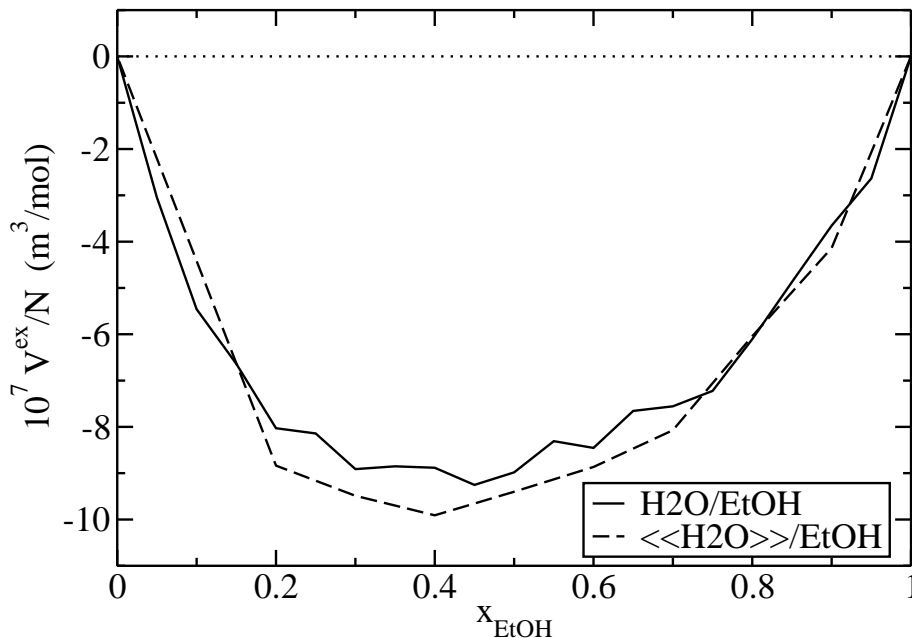


FIG. 4.3 – Comparaison entre le volume d'excès du mélange eau-éthanol obtenu à l'aide des potentiels usuels TIP45(2005) et OPLS et pour le modèle d'eau très lourde

Le potentiel choisi pour l'éthanol est le potentiel OPLS [120] bien optimisé pour des utilisations à température ambiante et peu coûteux en nombre de degrés de liberté. Le potentiel de l'eau a été modifié de la façon suivante : nous conservons le modèle TIP4P(2005) [59] pour les différents paramètres exceptés pour la masse que nous modifions de telle sorte qu'un des hydrogènes de l'eau ait une masse équivalente à un groupement éthyl (CH_3CH_2). La raison pour laquelle nous n'avons pas juste augmenté la masse de façon homogène est que plusieurs études laissent penser que la répartition de la masse de l'objet a une influence sur son coefficient de Soret dans un mélange donné. De fait, les deux objets modélisés ont une masse identique et une inertie plus proche l'une de l'autre que si nous avions conservé un modèle tout à fait symétrique pour l'eau. Nous avons comparé le volume (cf figure 4.3) et l'enthalpie (cf figure 4.4) entre les modèles classiques et notre modèle d'eau très lourde. nous constatons que les courbes sont tout à fait concordantes, à savoir que la masse n'est pas un paramètre thermodynamique pertinent (en particulier le décalage du minimum de l'enthalpie d'excès semble être un artéfact visuel du fait du nombre de fractions molaires testées pour le système d'eau très lourde deux fois plus petits que pour l'eau usuelle).

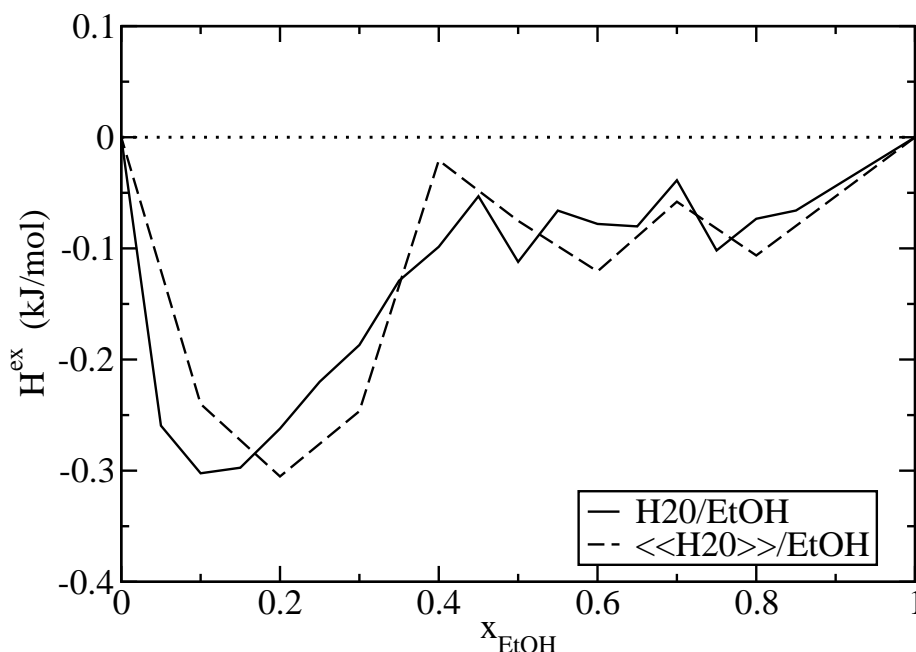


FIG. 4.4 – Comparaison entre l'enthalpie d'excès du mélange eau-éthanol obtenue à l'aide des potentiels usuels TIP45(2005) et OPLS et pour le modèle d'eau très lourde

Les quantités d'excès d'une grandeur Z sont définies par (voir par exemple [52]) :

$$Z^{ex} = Z - \sum_{i=1}^{N_{\text{const}}} x_i Z_i^*$$

avec x_i la fraction molaire en i , N_{const} le nombre de constituants dans le mélange et Z_i^* la valeur de Z pour l'espèce i dans son corps pur. Le mélange est idéal (par rapport à la quantité Z) si Z^{ex} est nul. Dans le cas contraire le mélange n'est pas idéal et on appelle aussi régulièrement Z^{ex} la quantité de mélange, *ie* ce qui est en plus du mélange idéal. Par la suite nous préférons l'appellation « excès » à celle de « mélange » car elle traduit plus de notre point de vue un écart à l'idéalité, et que c'est bien cet écart à l'idéalité qu'il nous faut quantifier pour caractériser l'effet des interactions croisées dans le phénomène de thermodiffusion.

Les simulations hors équilibres ont été effectuées sur des systèmes préalablement équilibrés à température et pression ambiantes (300 K et 1 bar) puis les configurations obtenues sont soumises à l'algorithme de dynamique moléculaire hors équilibre pour une durée d'une centaine de nano secondes de production. Notons au passage que ces simulations furent réalisées à l'IDRIS, au CRI d'Orsay et sur notre serveur de calcul local sur une durée totale d'environ une année pour une consommation en terme d'heures de calcul ramenées à un monoprocesseur de 20000 heures par fraction molaire (soit deux ans et trois mois). Nous présentons les résultats ainsi obtenus sur la figure 4.5.

Nous constatons que le coefficient de Soret de l'eau « très lourde » dans ce système présente un comportement général très similaire à celui du coefficient de Soret de l'eau dans le mélange eau-éthanol normal à ceci près que son signe reste toujours négatif. Le changement de signe du coefficient de Soret dans ce système a été souvent attribué à l'effondrement du réseau de liaison hydrogène de l'eau. Or ce dernier ne peut être inclu que dans des termes d'interactions, et de fait d'après nos études sur les mélanges de sphères Lennard-Jones, à la pente du coefficient de Soret. Donc, notre système modèle étant le plus proche d'un pur effet d'interaction cette hypothèse doit être rejetée. Le changement de signe ne peut être qu'un effet combiné d'une différence de masse entre les objets et d'une pente due aux interactions entre l'eau et l'éthanol.

Un commentaire important trouve sa place ici : nous observons pour nos sphères Lennard-Jones un comportement purement linéaire du coefficient de Soret avec la fraction molaire et nous avons conclu que la pente était contrôlée par les interactions croisées. Or pour un système comme eau-éthanol la pente n'est pas constante et le coefficient de Soret est non linéaire. Par contraposée il nous apparaît donc que

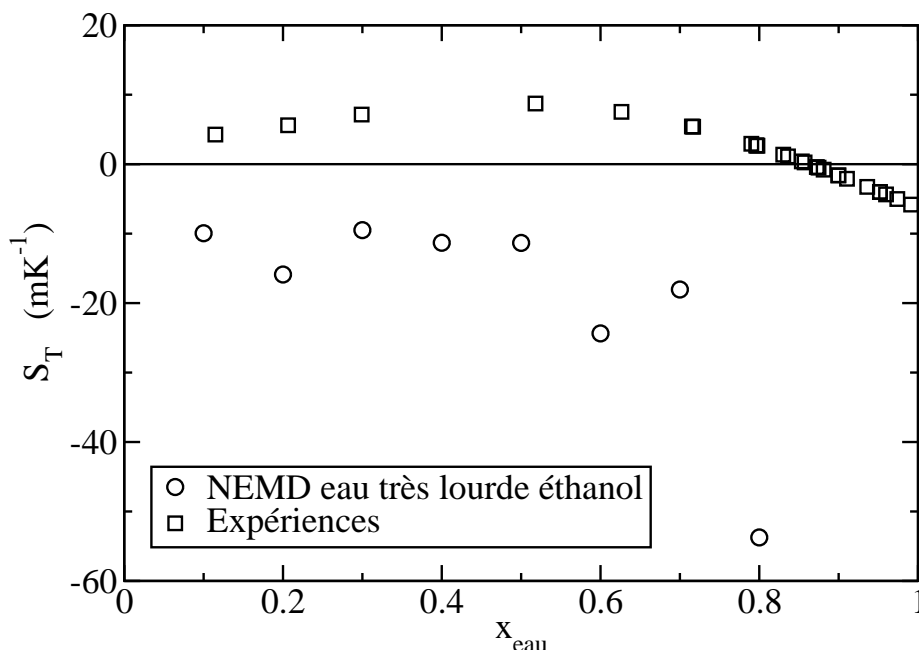


FIG. 4.5 – Coefficient de Soret de l'eau « très lourde » dans le mélange eau-éthanol

la nature des interactions entre l'eau et l'éthanol doit changer quand la fraction molaire change. Par ailleurs nous avons pris des potentiels très standards pour ce système, et des règles de mélange classique de Lorentz - Berthelot, ce qui signifie que nous n'avons pas modifié les potentiels croisés en fonction de la fraction molaire. Par conséquent ces résultats traduisent selon toute vraisemblance l'apparition d'hétérogénéités structurales dans le mélange dont la nature change avec la fraction molaire, seule hypothèse compatible avec nos résultats de hors équilibre. Une image simple que nous pourrions donner serait qu'à faible fraction molaire en éthanol l'eau conserve son propre réseau de liaison hydrogène et peut solvater des petits cluster d'éthanol. Puis à un certain point, ce réseau est brisé et l'eau se voit contrainte de partager son réseau avec l'éthanol, changeant radicalement la façon dont est solvate cette molécule. Il n'existe pas à l'heure actuelle de preuve systématique de cette hypothèse même si elle semble se répandre. En particulier des études dielectriques qui ont permis d'obtenir les propriétés d'activations pour des processus à l'échelle de quelques picosecondes [¶] semblent corroborer cette analyse de façon précise [108].

[¶]En particulier à cette échelle une molécule d'eau ou d'éthanol n'a pas réellement le temps de diffuser sur de longues distances, par conséquent les processus mis en jeu à cette échelle de temps sont plutôt des réorganisations structurales dans le fluide. De fait les résultats montrent

Par conséquent nous proposons comme valeur de la fraction molaire pour laquelle le réseau de liaison hydrogène s'effondre la valeur correspondant au changement de pente du coefficient de Soret, soit environ $x_{eau} = 0.6$.

4.5 Un système test

4.5.1 Principe du système test

Comme nous l'avons vu sur le mélange eau-éthanol, un coefficient de Soret dont la pente varie avec la fraction molaire montre que les interactions entre particules différentes changent avec la fraction molaire. Notre objectif a été de créer un système Lennard-Jones dont les particules sont identiques mais dont les interactions croisées évoluent en fonction de la fraction molaire. Nous avons choisi de reproduire une allure générale de courbe de l'enthalpie de mélange qui serait similaire à celle du mélange eau-éthanol. Nous décrirons ici la méthode générale mais nous reviendrons beaucoup plus dans le détail dans le chapitre suivant qui concerne plus directement la caractérisation des propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés. La courbe d'enthalpie du mélange eau éthanol présente un minimum et un point d'inflexion. Pour reproduire un tel comportement à l'aide d'un mélange de Lennard-Jones considérons l'expression de l'enthalpie :

$$H = U + PV$$

Pour un fluide Lennard-Jones supercritique dense, nous considérerons que le terme PV est à peu près constant quel que soit x . Une approximation simple similaire à celle du modèle de Bragg-Williams (répartition aléatoire des particules) donne alors (de nombreux ouvrages parlent de ce sujet, nous retiendrons celui qui nous apparaît être le plus complet et qui aborde le plus profondément les concepts comme l'ouvrage de Prigogine [52])

$$H \propto x_1^2 \varepsilon_{11} + 2x_1 x_2 \varepsilon_{12} + x_2^2 \varepsilon_{22}$$

En remplaçant par les valeurs données nous obtenons :

$$H \propto [2x_1^2(1 - k_{12}) - 2x_1(1 - k_{12}) + 1] \varepsilon_{11}$$

des hétérogénéités structurales. Nous pouvons conclure qu'elles sont générales dans le fluide qui en masse (par principe ergodique) ne devraient pas l'être.

En choisissant k_{12} une fonction polynomiale d'ordre 4 nous pouvons imposer les valeurs aux extrémités identiques, un minimum et un point d'inflexion, ainsi que le signe (négatif pour conserver un mélange miscible). La figure 4.6 présente les valeurs du paramètre d'interactions croisées obtenues en fonction de la fraction molaire. Nous constatons que ces valeurs restent dans la gamme des valeurs déjà utilisées.

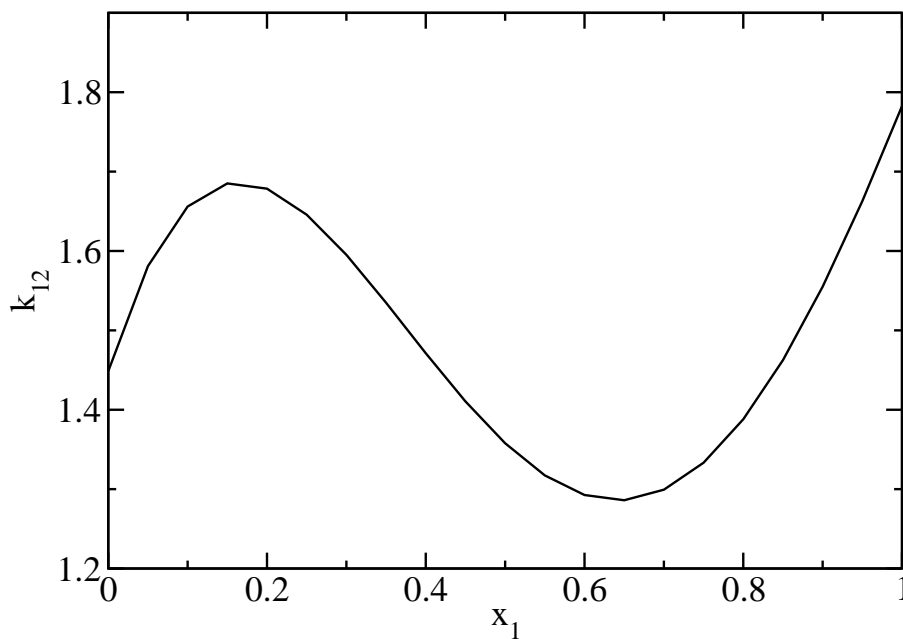


FIG. 4.6 – Représentation des valeurs du coefficient d'interactions croisées pour notre système Lennard-Jones test en fonction de la fraction molaire.

4.5.2 Coefficient de Soret

Nous avons réalisé les simulations hors équilibre du mélange de sphères Lennard-Jones interagissantes par le biais du coefficient présenté précédemment. L'état thermodynamique est choisi comme pour les autres systèmes pour l'équimolaire (à l'aide d'une approximation à un fluide de Van der Waals [60]) :

$$\left. \frac{T}{T_c} \right|_{x=0.5} = 1.5$$

$$\left. \frac{\rho}{\rho_c} \right|_{x=0.5} = 2.0$$

La figure 4.7 présente les résultats obtenus.

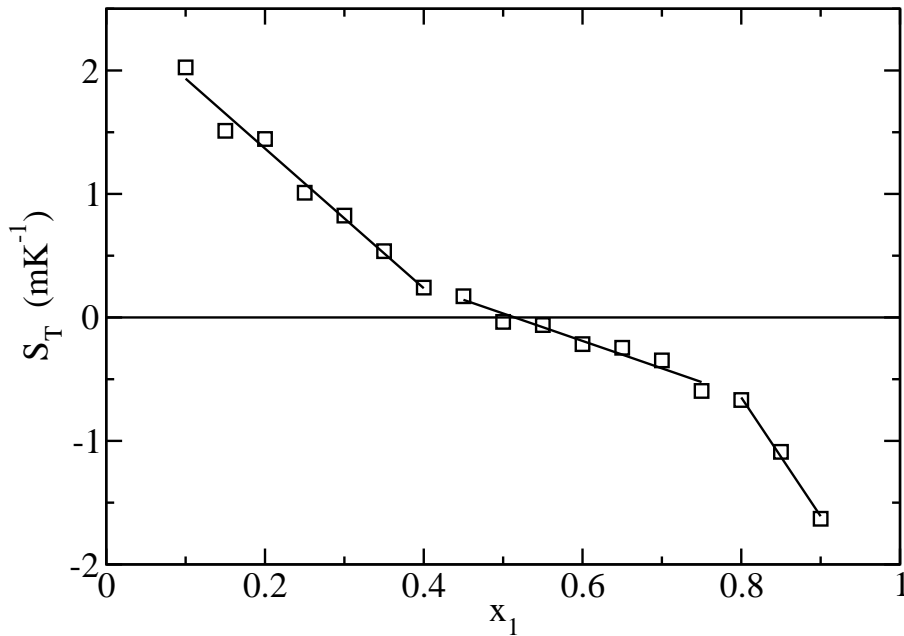


FIG. 4.7 – Coefficient de Soret de l'espèce 1 en fonction de la fraction molaire en 1 pour le système à coefficient d'interactions croisées non constant.

Ce système présente des similarités très grandes avec le mélange eau-éthanol : une phase où le coefficient de Soret paraît linéaire (gauche de la courbe) puis une phase où la pente change et s'applatit. À ce niveau il ne nous est pas possible d'interpréter le comportement à fortes valeurs de x_1 mais nous procéderons à une étude plus approfondie dans le chapitre suivant. Ces résultats corroborent notre hypothèse d'un contrôle de la pente par les interactions croisées et qu'un changement de pente peut être interprété par un changement de nature des interactions croisées entre les différentes particules du système.

4.6 Conclusions

En conclusion de nos études de systèmes simples hors de l'équilibre nous pouvons noter quelques résultats qui nous paraissent déterminants :

- L'effet « chimique » introduit par Köhler peut lui même se découper en deux contributions : un terme dû aux interactions directes qui se comporte comme un effet de différence de masse entre les objets, et un terme d'interactions croisées qui contrôle complètement la pente du coefficient de Soret en fonction de la fraction molaire. La valeur relative de ces deux quantités est à l'origine du comportement à dilution infinie et est caractérisé par un mécanisme moléculaire simple. En effet la valeur à dilution infinie est donnée par l'importance relative des interactions croisées et directes, sachant qu'une particule essaiera de minimiser l'énergie du fluide elle ira nécessairement vers le plus dense (côté froid) et la sélection se fera en fonction des interactions les plus favorables.
- Un changement de signe du coefficient de Soret ne saurait être simplement interprété par une simple modification des interactions du fluide ^{||} : tous les paramètres influent sur sa valeur et c'est un effet collectif qui induit un changement de signe du coefficient de Soret
- Ces études suggère de façon indirecte l'existence d'hétérogénéités au sein d'un fluide comme le mélange eau-éthanol.

De toutes ces conclusions il apparaît clairement que la caractérisations quantitative des interactions croisées, ainsi que des propriétés thermodynamiques du fluide à l'équilibre devraient permettre de comprendre de façon plus précise les différents effets moteurs sur le phénomène de thermodiffusion et plus précisément sur la partie « chimique ».

^{||}Pour un système dans lequel les masses sont différentes, ce qui est fréquent pour tout système réaliste comme le mélange eau-éthanol.

Chapitre 5

Simulation à l'équilibre : Interprétation thermodynamique

*C'était plus fort que moi.
Même si je sens là l'effroi
envahir tout mon être
je te rejoindrai peut être
"Beyond my control"
Mylène Farmer*

5.1 Propriétés d'excès : Quelles quantités ?

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent les interactions croisées entre particules différentes contrôlent la pente du coefficient de Soret. Nous avons donc décidé de quantifier leurs effets au delà d'une vision microscopique caractérisée par des paramètres moléculaires. Pour se faire il convient de déterminer la grandeur adaptée. Les résultats qui suivent ont pour but de caractériser de façon quantitative ces propriétés, ils ont été obtenus sur les mêmes systèmes que précédemment mais à l'équilibre.

5.1.1 Enthalpie ou enthalpie libre ?

Les expériences de thermodiffusion sont souvent réalisées à pression constante, atmosphérique le plus souvent, mais il commence à être courant de réaliser des expériences sous pression (voir par exemple [87]). Quelle que soit la situation étudiée la volonté de compréhension et d'interprétation des résultats connus nous a très naturellement poussé à étudier nos systèmes à pression constante. Dans ces

conditions, le potentiel thermodynamique associé est l'enthalpie libre. Cette quantité caractérise l'état d'équilibre du système *. Cet équilibre se caractérise par une contrainte imposée au système lui-même baigné dans un thermostat. Or nous avons identifié que le mécanisme moléculaire de l'effet Soret était dû à une compétition d'interactions directes et croisées. De fait après plusieurs essais sur des systèmes simples nous avons décidé de nous intéresser aux termes enthalpiques.

5.1.2 Effets de mélange

Enthalpie de mélange Il existe plusieurs façons de quantifier des effets de mélanges que l'on nomme aussi propriétés d'excès †. Une méthode très utilisée est de calculer l'enthalpie de mélange, ou enthalpie d'excès H^{ex} selon la méthode suivante :

$$H^{ex} = H - \sum_{i=1}^{N_{\text{const}}} x_i H_i^*$$

avec N_{const} le nombre de constituants du système, x_i la fraction molaire de l'espèce i et H_i^* l'enthalpie du corps pur i obtenue dans les mêmes conditions thermodynamiques. Cette quantité H^{ex} est nulle quand l'enthalpie est égale à la somme des quantités de corps pur pondérées par la fraction molaire. En d'autre terme quand il n'y a *aucune* interaction entre espèces différentes outre les chocs élastiques. Le mélange correspond alors à un mélange purement idéal. Une enthalpie d'excès négative correspond à une stabilisation énergétique du système par rapport au pur mélange idéal et réciproquement.

Enthalpies molaires partielles Pour caractériser la contribution de chaque entité dans le mélange il est très utile de définir des quantités molaires partielles comme le volume molaire partiel, le potentiel chimique ou encore dans notre cas l'enthalpie molaire partielle associée à l'espèce i notée h_i qui est égale à :

$$h_i = \left. \frac{\partial H}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_j, j \neq i}$$

Cette quantité est très utile pour connaître l'importance relative à l'enthalpie totale de chaque entité *via* la relation d'Euler :

$$H = \sum_{i=1}^{N_{\text{const}}} N_i h_i$$

*De très nombreux ouvrages présentent ces aspects de façon précise, citons par exemple [53]

†Nous présenterons ici quelques aspects de thermodynamique des mélanges. Pour une vision complète de la question le lecteur peut se référer à l'ouvrage de Prigogine [52]

Différence d'enthalpies molaires partielles Une dernière quantité que nous avons beaucoup utilisée nous apparaît particulièrement utile mais rarement employée [‡], il s'agit de la dérivée de l'enthalpie par rapport à la fraction molaire. En effet cette quantité présente un grand nombre d'avantages : il s'agit du nombre dérivé de l'enthalpie en chaque point, donc plus il sera grand plus l'enthalpie variera vite avec la fraction molaire. Par ailleurs sauf cas extrême symbolisé sur la figure 5.1, plus ce nombre dérivé est éloigné de $H_1^* - H_2^*$ moins le mélange sera idéal. Notons

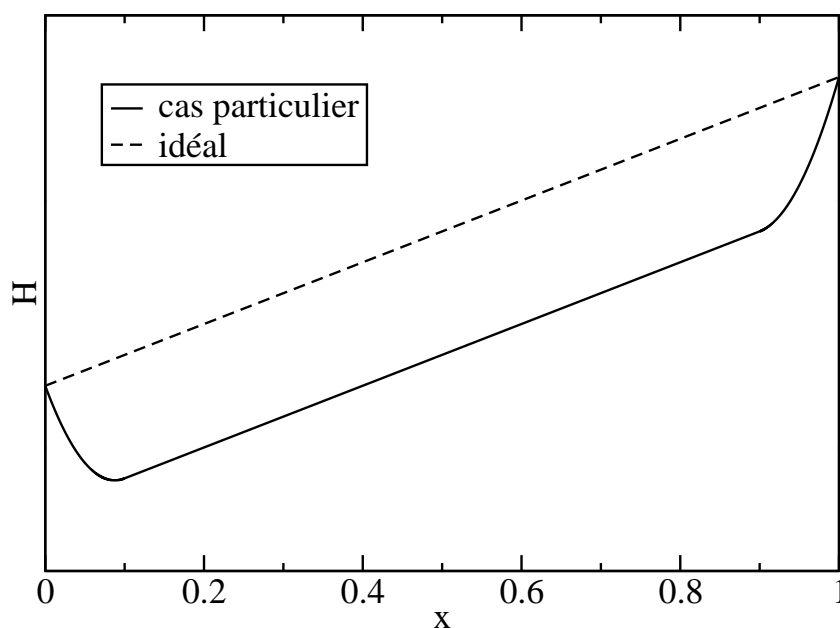


FIG. 5.1 – Représentation du cas où la dérivée de l'enthalpie par rapport à la fraction molaire n'est pas pertinente.

que le cas présenté sur la figure 5.1 est un cas purement théorique qui présente des propriétés d'excès mais où la dérivée de l'enthalpie ne permet pas de le prévoir réellement. En effet comme sur une large gamme de fraction molaire l'enthalpie est parallèle à l'enthalpie idéale sa dérivée donnerait la même valeur et les propriétés d'excès qui existent, puisque les deux courbes ne sont pas confondues, ne seraient pas apparentes.

L'enthalpie est par transformation de Legendre de l'énergie interne une fonction du

[‡]Notons ici que la référence [113] montre un usage de cette quantité. Nous considérons l'analyse faite dans cette référence comme cruciale pour la compréhension moléculaire des phénomènes de mélange, et nous présenterons dans la suite cette approche.

nombre de particules de chaque espèce et non de la fraction molaire en elle-même. En écrivant la dérivée par rapport à la fraction molaire en fonction des dérivées par rapport à chaque nombre de particules (pour un binaire par exemple ici) nous pouvons interpréter cette quantité de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial x_1} &= \frac{\partial H}{\partial N_1} \frac{\partial N_1}{\partial x_1} + \frac{\partial H}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial x_1} \\
&= \frac{\partial H}{\partial N_1} \frac{1}{\frac{\partial x_1}{\partial N_1}} + \frac{\partial H}{\partial N_2} \frac{1}{\frac{\partial x_1}{\partial N_2}} \\
&= \frac{\partial H}{\partial N_1} \frac{1}{\frac{\partial x_1}{\partial N_1}} - \frac{\partial H}{\partial N_2} \frac{1}{\frac{\partial x_2}{\partial N_2}} \\
&= \frac{1}{N} \frac{\partial H}{\partial N_1} - \frac{1}{N} \frac{\partial H}{\partial N_2} \\
&= \frac{1}{N} (h_1 - h_2) \\
&= \frac{1}{N} \Delta h
\end{aligned}$$

Nous voyons donc qu'à un facteur $1/N$ près la dérivée de l'enthalpie en fonction de la fraction molaire n'est autre que la différence des deux enthalpies molaires partielles (notée par la suite Δh).

Exemple de propriétés d'excès Nous avons représenté sur la figure 5.2 les différentes quantités présentées ci-dessus pour un système Lennard-Jones donné : $k_{12} = 1,5$ et $\psi_\varepsilon = 1,4$. Nous constatons que Δh est linéaire avec la fraction molaire, ce qui implique que l'enthalpie est parabolique. Notons par ailleurs que dans ce cas particulier Δh semble avoir des propriétés similaires au coefficient de Soret (changement de signe et linéarité). Pour vérifier cette hypothèse nous présentons sur la figure 5.3 la comparaison entre la valeur de la fraction molaire pour laquelle le coefficient de Soret et Δh s'annulent pour nos systèmes Lennard-Jones. Constatons qu'à la dispersion des points près pour le coefficient de Soret il existe une corrélation systématique entre les deux. Ces résultats semblent montrer une réelle corrélation entre les propriétés thermodynamiques des fluides et le comportement que ces derniers vont présenter s'ils sont soumis à un gradient de température. Par la suite nous caractériserons de façon systématique les propriétés d'excès des fluides que nous avons déjà étudiés en hors équilibre.

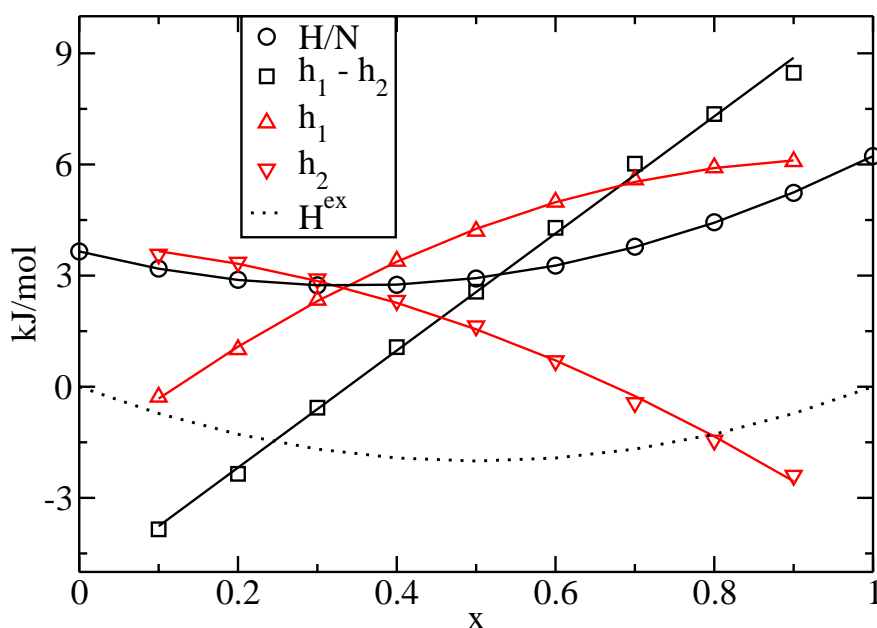


FIG. 5.2 – Présentation des différentes propriétés enthalpiques introduites

5.2 Calculs des propriétés d'excès

Obtenir des propriétés d'excès constitue un enjeu majeur tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique et numérique. Des approches très variées peuvent être envisagées pour nous permettre ces mesures [§]. La première et la plus simple serait de mesurer l'enthalpie pour une vaste gamme de fractions molaires et d'effectuer une dérivation numérique. L'inconvénient majeur de cette méthode est de nécessiter un très grand nombre de points pour être précise. Si nous n'avons besoin que de la valeur en un point unique ce ne sera pas économique en terme de temps de calcul. Nous présenterons ici de façon succincte les méthodes qui nous apparaissent comme les plus répandues.

[§]Nous ferons ici la distinction entre les deux grandes familles de méthodes. Les premières sont basées sur ce qui pourraient être appelé des méthodes de travail mise en jeu lors d'une transformation, les suivantes seraient plutôt des méthodes qui seraient plus basées sur les densités d'état. La discussion générale entre ces propriétés a été très bien réalisée par une série d'articles de Kofke [25, 22, 23, 24, 21]. Nous ne présenterons ici que les méthodes basées sur le calcul d'un travail lors d'une transformation. Pour plus de détails, le lecteur pourra trouver des compléments sur les méthodes à densité d'état dans les références [22, 23]

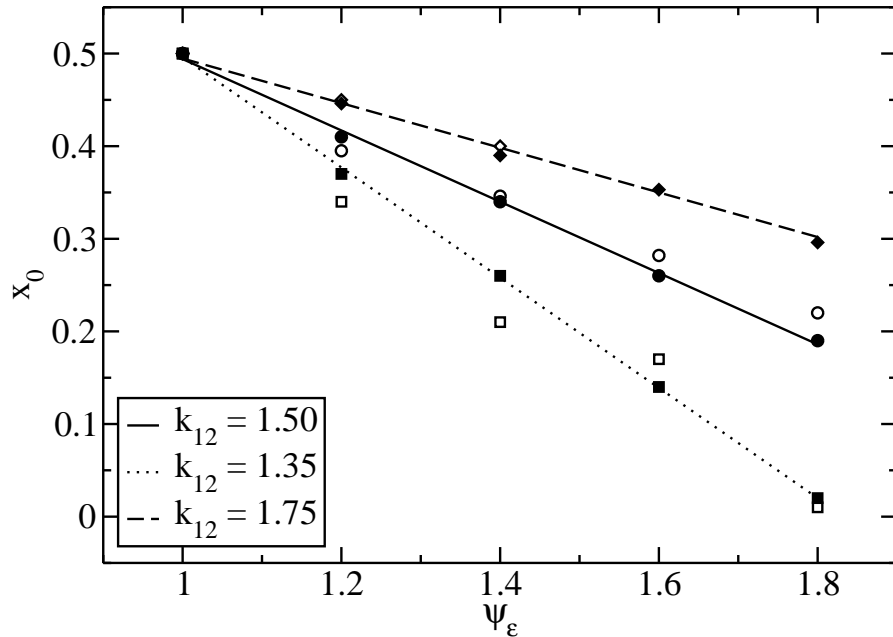


FIG. 5.3 – Valeur de la fraction molaire pour laquelle le coefficient de Soret et le Δh s'annulent pour différentes valeurs des paramètres d'interactions. Les symboles pleins correspondent aux valeurs du Δh et les symboles vides aux valeurs du coefficient de Soret.

5.2.1 Méthodes semi analytiques

Approche directe Le principe des méthodes semi - analytiques est très simple. À partir de la connaissance de la fonction de distribution radiale toute propriété thermodynamique peut être obtenue. Considérons la fonction de distribution des configurations de toutes les particules du fluide, $P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ définie comme (voir par exemple [61] pages 90 - 95) :

$$P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp[-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]}{\int_{V^N} dr^N \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]}$$

Cette fonction est la densité de probabilité de trouver l'ensemble des particules aux positions $\{r_i\}$. Nous pouvons écrire cette probabilité à n'importe quel ordre inférieur à N de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
P_h(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \int_{V^{N-h}} dr^{N-h} P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
&= \frac{\int_{V^{N-h}} dr^{N-h} \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]}{\int_{V^N} dr^N \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]}
\end{aligned}$$

La fonction de distribution radiale (pour un système que nous considérerons comme homogène et isotrope) est alors la densité de probabilité aux deuxième ordre renormalisée :

$$g(r) = V^2 P_2$$

De la définition des densités de probabilité nous obtenons directement que la valeur moyenne de toute grandeur Z n'impliquant au plus que deux particules à la fois est :

$$\langle Z \rangle = \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty dr r^2 g(r) z(r)$$

Cette expression a une interprétation évidente : dans un corps pur la moyenne de l'énergie d'interaction s'obtient en choisissant une particule et en sommant son interaction avec toutes les autres, réparties dans l'espace selon la fonction g .

Dans le cas d'un mélange nous pouvons définir de la même façon des fonctions de distribution radiales entre tous types de particules $g_{i,j}(\vec{r}_{i,j})$. Le problème premier de cette approche est de réussir à décomposer en plusieurs termes l'expression de l'énergie interne moyenne par exemple. Plusieurs possibilités s'offrent à nous, mais dans le cas de systèmes de tailles très similaires l'approximation à un fluide reste pertinente et nous obtenons par application immédiate de l'expression ci-dessus l'énergie d'excès comme :

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \left[\sum_{i,j} x_i x_j g_{ij}(r) v_{ij}(r) \right]$$

Les fonctions de distribution radiales peuvent être obtenues lors d'une simulation numérique par simple histogramme des particules à une distance r d'une particule. En utilisant cette méthode, obtenir les propriétés du système est tout à fait simple. L'inconvénient majeur est que le calcul des fonctions de distribution radiales nécessitant une simulation moléculaire l'information sur les propriétés thermodynamiques du système est connue par simple calcul des valeurs moyennes au cours de la simula-

tion. Par contre dans le cas d'une transférabilité des fonctions de distribution radiale à d'autres systèmes une seule simulation suffirait.

Approche indirecte Ce que nous appelons ici l'approche indirecte reprend les quantités introduites ci-dessus mais selon les relations détaillées par Kirkwood [¶]. Posons :

$$G_{ij} = \int_0^\infty d^3r [g_{ij}(r) - 1]$$

Il est aisé de relier les propriétés thermodynamiques du système à ces quantités de façon exacte et l'on obtient par exemple pour le potentiel chimique :

$$\beta x_2 \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right|_{T,P} = 1 + \frac{2x_1x_2 [G_{12} - \frac{1}{2}(G_{11} + G_{22})]}{1/\rho - 2x_1x_2 [G_{12} - \frac{1}{2}(G_{11} + G_{22})]}$$

De la connaissance de l'ensemble des fonctions de distribution radiales entre tous types de particules dans le système découle l'ensemble des propriétés thermodynamique. Cette approche quoique très intéressante ne fut que peu utilisée par le passé. En effet elle nécessite la connaissance de grandeurs qu'il est aisé d'obtenir par l'intermédiaire de simulations numériques, et ce faisant l'information souhaitée est obtenue directement. J'ai quand même souhaité résumer ici ces différents points car à l'époque où Kirkwood et d'autres auteurs ont mis en place ces développements ils étaient nécessaires car les simulations ne pouvaient être conduites. Par ailleurs, plus que de simples astuces, il s'agit d'avoir formalisé de façon assez poussée les liens entre le microscopique et le macroscopique qui reste l'élément clef de toutes les modélisations de type moléculaire aujourd'hui. De fait saluer ces travaux m'est apparu comme indispensable tant notre vision moléculaire est fortement issue de ces théories.

5.2.2 Méthodes intégrales

Les méthodes intégrales utilisent des relations simples de la thermodynamique. Par exemple l'énergie d'un système peut s'exprimer comme :

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}N\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty dr 4\pi r^2 g_{ij}(r_{ij}) v_{ij}(r_{ij})$$

[¶]Une excellente revue des différents articles clef pour ces questions a été rassemblée dans la référence [57]

Comme nous l'avons vu les fonctions de distribution radiales peuvent être obtenues à partir de simulations [19]. Nous pouvons aussi utiliser une forme fonctionnelle lorsque le système est relativement simple, comme celles introduites par Mansoori par exemple [76]. Ces méthodes donnent de très bons résultats par rapports à des simulations numériques et ne nécessitent qu'un faible investissement en temps de calcul. L'inconvénient est que la forme fonctionnelle choisie ne laisse en rien transparaître la réalité de la structuration du fluide et ses origines physiques. Par ailleurs, hormis les cas très simples pour lesquels les fonctions de distribution radiales sont déjà connues, cette méthode ne sera pas applicable. L'autre façon de procéder serait de calculer directement les fonctions de distributions radiales à partir d'une équation de type équation de Kirkwood [57] :

$$\ln [g_{ij}(r, \xi)] = -\xi\beta v_{ij}(r) - \rho \int_0^\xi d\xi' \int_V d^3r' v_{ij}(r') g_{ij}(r', \xi') [g(|\vec{r}' - \vec{r}|, \xi') - 1]$$

Cette équation pour la fonction de distribution radiale est intégrale et non linéaire. Son intégration est délicate et dépend d'un paramètre ξ qui doit être pris égal à 1 en fin de calcul. Une fois $g_{ij}(r, \xi)$ connue pour toutes les valeurs de ξ il est alors possible de faire tendre ξ vers 1, cette valeur étant la seule à avoir un sens physique.

5.2.3 Méthodes perturbatives

Les méthodes perturbatives présentent un avantage certain : les solutions au problème des quantités d'excès sont quasi analytiques et peuvent être obtenues à l'aide d'un simple logiciel de calcul sans avoir recours à de grands moyens informatiques. De nombreux ouvrages traitent de ces méthodes, citons par exemple celui qui m'apparaît être comme une référence de précisions et de détails comme le livre de Mc Donald et Hansen [61]. Les étapes essentielles sont rappelées ici. Le potentiel est choisi comme la somme de deux termes, un terme de référence et une perturbation. Prenons par exemple le cas ou :

$$v(r) = v_0(r) + \lambda w(r)$$

avec λ un paramètre d'intégration variant de 0 à 1. L'énergie libre du système s'écrit comme :

$$\beta F = \beta F_0 + \int_0^1 d\lambda \beta \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle$$

avec F_0 l'énergie libre du système de référence. Si la perturbation est constituée de potentiels de paires additifs alors on obtient directement :

$$\beta F/N = \beta F_0/N + \frac{1}{2}\beta\rho \int_0^1 d\lambda \int d^3r g_0(r)w(r)$$

l'indice 0 faisant toujours référence au système de référence choisi. En utilisant pour les potentiels de Lennard - Jones une décomposition de type sphère dure attractive ^{||} par exemple le calcul peut être mené de façon semi analytique en utilisant pour fonction de distribution radiale la relation de Percus-Yevick. Le mélange peut être introduit soit par une approximation à un fluide soit de façon explicite. Le défaut de ces méthodes est de donner au final des équations d'état du système. Dans les cas que nous avons étudiés à relativement haute température et à des densités pas trop élevées ces méthodes perturbatives donneraient sans doute d'excellents résultats mais nous les avons éliminées car elles masquent complètement la physique du système et les dépendances analytiques finalement assez simples, comme nous le montrerons par la suite.

5.2.4 Méthodes de Widom

Le principe des méthodes qui peuvent être qualifiées de méthodes de Widom est de calculer les propriétés de mélange directement à partir de leur définition. Le potentiel chimique est défini comme :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_j, j \neq i}$$

De fait ajouter ou retrancher une particule au fluide permet d'obtenir le potentiel chimique. Nous reprenons ici le formalisme dans l'ensemble isotherme isobare [112]. Dans un mélange (supposé binaire) ne mettant en jeu que des potentiels de paires l'énergie du système s'écrit comme :

$$U(N_1, N_2) = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq j}^{N_1, N_2} v_{ij}(r_{ij})$$

La fonction de partition se déduit donc comme :

$$Z(N_1, N_2) = \left(\frac{2\pi m_1}{h^2\beta} \right)^{3N_1/2} \left(\frac{2\pi m_2}{h^2\beta} \right)^{3N_2/2} \frac{1}{N_1!N_2!} \int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) \\ * \int_{V^N} dr^N \exp -\beta U(N_1, N_2)$$

^{||}D'autres modèles peuvent être envisagés pour la décomposition, ils sont présentés dans la référence [61] pages 180-183. Le résultat final est plus précis mais l'idée générale reste la même.

Supposons le système dans une configuration donnée et le même système dans lequel nous aurions retranché une particule de type 1 toutes choses égales par ailleurs. Le ratio des deux fonctions de partition ainsi obtenues donne :

$$\frac{Z(N_1, N_2)}{Z(N_1 - 1, N_2)} = \frac{1}{N_1} \left(\frac{2\pi m_1}{h^2 \beta} \right)^{3/2} * \frac{\int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) \int_{V^N} dr^N \exp(-\beta U(N_1, N_2))}{\int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) V^{-1} \int_{V^N} dr^N \exp(-\beta U(N_1, N_2) + \beta \Delta U^{N_1-1})}$$

avec ΔU^{N_1-1} correspondant à la différence d'énergie entre la situation précédente et celle où nous avons supprimé une particule, toutes choses étant égales par ailleurs. Cette expression peut être réécrite comme :

$$\frac{Z(N_1 - 1, N_2)}{Z(N_1, N_2)} = \langle V^{-1} \exp(\beta \Delta U^{N_1-1}) \rangle_{N_1, N_2}$$

D'après la définition du potentiel chimique nous obtenons :

$$\begin{aligned} \beta \mu_1 &= \partial_{N_1} \ln \left(\frac{Z(N_1 - 1, N_2)}{Z_{N_1, N_2}} \right) \\ &= \ln \langle V^{-1} \exp(\beta \Delta U^{N_1-1}) \rangle_{N_1, N_2} \end{aligned}$$

Toutes les autres propriétés d'excès pouvant se déduire directement de ce calcul en utilisant les relations usuelles de la thermodynamique comme la relation de Gibbs Helmholtz pour obtenir l'enthalpie par exemple.

L'inconvénient majeur de ces méthodes, comme le souligne Kofke [25], c'est que lorsque le système est assez dense, l'insertion d'une particule crée localement un point de densité très élevée, beaucoup trop élevée par rapport à ce qui serait représentatif dans un fluide, de fait l'échantillonnage de l'espace des configurations se fait mal et le résultat n'est pas correct sinon sur des temps infinis. Une remarque similaire peut être énoncée pour la suppression d'une particule dans un fluide dense laissant un vide trop important par rapport à ce qui correspondrait à une situation d'équilibre. Ce qui est même intéressant c'est que ces deux méthodes ne convergent pas systématiquement vers la même valeur. En conclusion ces méthodes de Widom ne sont pas adaptées à la détermination de propriétés d'excès dans le cas de fluides denses.

5.2.5 Méthodes d'intégration thermodynamique

Pour palier aux problèmes des méthodes de Widom nous pouvons imaginer réaliser la même opération d'insertion mais qui se déroulerait en plusieurs étapes au lieu de se faire brutalement. Considérons un paramètre arbitraire λ qui sera pris égal à 1 en fin de calcul. Toute grandeur Z devient fonction de ce paramètre, nous avons la relation simple, issue de la fonction de partition dépendant de λ [19, 79] :

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$$

Si la situation $\lambda = 0$ correspond au fluide constitué de N_1 particules de type 1 et de N_2 particules de type 2 et que la situation $\lambda = 1$ correspond à la situation précédente avec une particule de type 1 supplémentaire dans le fluide alors la variation d'énergie libre correspond bien au potentiel chimique de la particule 1. L'avantage de cette méthode est qu'elle insère progressivement une particule dans le fluide, donc les difficultés posées par le fait qu'une insertion dans un fluide dense est délicate deviennent caduques. Par contre il est fondamental de très bien réaliser l'intégration, ce qui demande un très grand nombre de valeurs du paramètre λ à tester, et multiplie d'autant le nombre de simulations à réaliser. Nous verrons par la suite que pour nos systèmes cette méthode n'est pas la plus efficace.

5.2.6 Méthode de Zindzinger *et al* [112, 113]

Cette méthode pourrait être vue comme une double opération de suppression et d'insertion de Widom en une seule étape. L'avantage dans les fluides denses est qu'on ne crée pas de trou ou de zone à très forte densité dans le fluide par cette opération à condition que les deux objets que l'on échange soient de tailles similaires. Pour les mélanges Lennard-Jones de taille identiques cette méthode se révèle donc très performante pour un temps de simulation donné. En reprenant le formalisme développé pour les méthodes de Widom dans l'ensemble isotherme isobare nous obtenons que :

$$\frac{Z(N_1 + 1, N_2 - 1)}{Z(N_1, N_2)} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} \frac{N_2}{N_1 + 1} \left\langle \exp(-\beta \Delta U^{N_1+1, N_2-1}) \right\rangle_{N_1, N_2}$$

avec $\Delta U^{N_1+1, N_2-1}$ la différence entre l'énergie du système initial et du système où l'on a transformé fictivement une particule 2 en particule 1 toutes choses étant égales par ailleurs. Cette méthode ne donne pas directement le potentiel chimique d'une espèce mais la différence entre les deux potentiels chimiques des deux espèces. Nous

avons alors :

$$\beta(\mu_2 - \mu_1) = \ln \langle \exp(-\beta \Delta U^{N_1+1, N_2-1}) \rangle_{N_1, N_2}$$

De cette relation nous pouvons tirer toutes les autres propriétés thermodynamiques à partir de relations usuelles. En particulier, comme nous présenterons régulièrement par la suite des résultats obtenus par cette méthode nous avons :

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

Cette méthode permet lorsque les tailles des objets sont voisines d'obtenir de très bons résultats avec un temps de simulation relativement court (de l'ordre de quelques nanosecondes). Naturellement lorsque les tailles des objets vont être très différentes les remarques que nous avons faites pour les méthodes de Widom sont valables ici aussi. Par contre cette méthode est réellement efficace dans le cadre des systèmes que nous avons choisis.

5.3 Caractérisations des propriétés d'excès des systèmes simples

5.3.1 Étude générale sur un système

Revenons plus en détail sur les courbes de la figure 5.2. Comme nous l'avons déjà précisé la courbe d'enthalpie est parabolique et donc sa dérivée est linéaire. Ceci constitue déjà un résultat particulier. En effet une enthalpie parabolique avec la fraction molaire est caractéristique du modèle de Bragg - Williams. Ce modèle simple (voir par exemple le chapitre 3 de la référence [52]) est le fruit d'un calcul sur réseau indéformable. Il met en jeu des paramètres d'interaction ε_{11} , ε_{22} et ε_{12} . Un simple calcul variationnel (qui correspond à une répartition aléatoire des deux types d'espèces sur le réseau) donne accès à une enthalpie d'excès parabolique avec la fraction molaire et une entropie d'excès nulle, ce qui est pertinent au vu du fait que la répartition sur le réseau est aléatoire. Ce modèle, quoique simple et basé sur une approximation de champ moyen totalement analogue à celle de Van der Waals pour les fluides réels, permet de prédire des phénomènes comme la démixion ou l'existence d'une température critique dans des mélanges binaires. Il permet aussi de montrer qu'il y a toujours miscibilité partielle quelles que soient les deux espèces mélangées aux faibles fractions molaires. En effet le terme de mélange aléatoire

purement entropique a la forme d'un $x \ln x$, donc avec une pente verticale à l'origine alors que le terme d'enthalpie d'excès lui, parabolique, a une pente finie et même s'il « l'emporte » aux fractions molaires intermédiaires il est mathématiquement plus faible aux très fortes (et très faibles) fractions molaires. Une différence notable doit tout de même être précisée : dans ce modèle sur réseau il n'est pas question de volume d'excès ou de pression puisqu'il n'existe pas de fluctuations de volume possible. Dans ce modèle tous les effets d'excès proviennent des effets d'interactions car la répartition des particules sur le réseau est considérée comme aléatoire. En conséquence toutes les propriétés d'excès sont purement enthalpiques et s'expriment comme :

$$H^{ex} = N_{part} \alpha RT x_1 x_2$$

Le paramètre α étant proportionnel au paramètre d'interactions qui quantifie la stabilisation du mélange :

$$\alpha \propto \varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$$

Vis à vis de nos systèmes Lennard-Jones cela correspondrait à :

$$\alpha \propto k_{12} \sqrt{\psi_\varepsilon} - \frac{1}{2} (1 + \psi_\varepsilon)$$

Pour tester la validité de cette interprétation simple nous avons testé plusieurs valeurs de k_{12} et ψ_ε . Les différentes enthalpies d'excès obtenues pour ces différents systèmes sont présentées sur la figure 5.4.

Nous avons mesuré le minimum de l'enthalpie d'excès et reporté en fonction de le modèle Bragg - Williams sur la figure 5.5. Nous constatons une réelle corrélation qui montre bien que l'enthalpie d'excès de ce système peut être interprétée par un simple modèle sur réseau. Notons néanmoins que nos systèmes présentent des propriétés d'excès de volumes qui ne peuvent être interprétées par un tel modèle puisque par définition d'un réseau rigide il n'y a pas de volume d'excès. Notre intérêt fut essentiellement sur l'interprétation des propriétés d'excès liées aux interactions croisées entre particules. De fait, il existe de nombreux modèles pour interpréter les propriétés d'excès de volume ou d'entropie du système. Notons parmi les plus simples celle développées dans l'ouvrage de Prigogine où il montre comment modifier le modèle de Bragg - Williams dans un premier temps en considérant une répartition non aléatoire des particules sur un réseau déformable puis en considérant un réseau dont la distance entre deux particules peut varier [52].

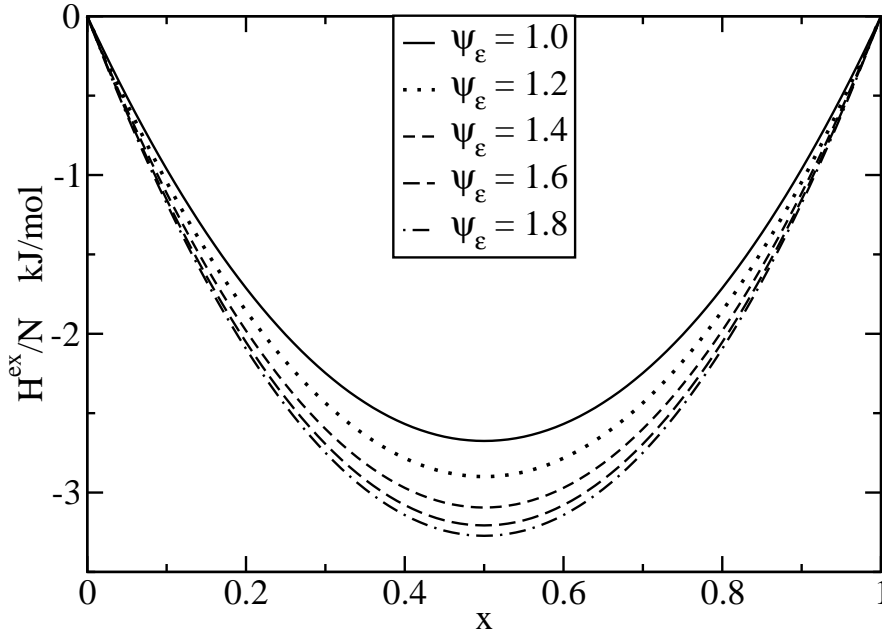


FIG. 5.4 – Enthalpies d'excès de différents systèmes pour plusieurs valeurs de ψ_ε

Une autre façon de modéliser ces systèmes pourrait être de façon semi-analytique en utilisant une méthode perturbative. Néanmoins ce genre de méthodes, quoique très précises et efficaces pour des systèmes à assez haute température et pas trop dense, masque la physique finalement simple des propriétés enthalpiques de mélange.

5.3.2 Effet du paramètre d'interactions croisées

Comme nous l'avons fait pour les simulations hors équilibres dans les systèmes Lennard-Jones nous allons caractériser l'effet des différents paramètres d'interactions sur les propriétés d'excès du système. Nous représentons sur la figure 5.6 les différentes courbes de Δh obtenues pour différentes valeurs du paramètre d'interactions croisées k_{12} pour des systèmes à l'équilibre dans les mêmes conditions moyennes que les simulations hors de l'équilibre [85].

Nous constatons pour la fonction Δh un comportement totalement similaire à celui du coefficient de Soret. Notons qu'il y a un point invariant pour toutes les valeurs de Δh pour l'équimolaire : comme l'état thermodynamique est déterminé pour cette fraction molaire spécifique tous les Δh se recourent à cette valeur. Nous avons présenté ici les résultats pour $\psi_\varepsilon = 1.4$ mais les résultats sont similaires pour

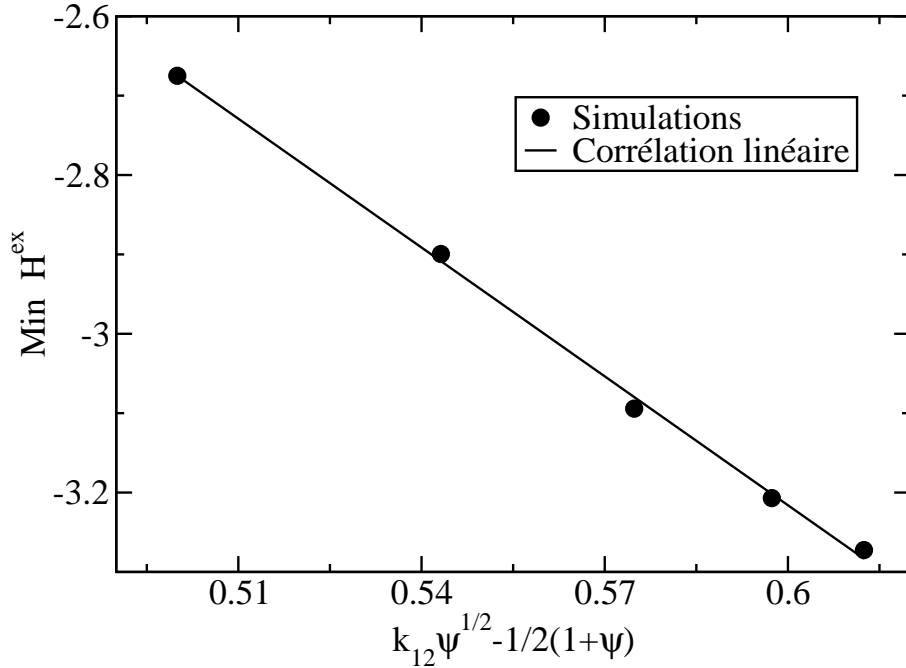


FIG. 5.5 – Minimum de l'enthalpie d'excès pour plusieurs paramètres k_{12} et ψ_ε en fonction de la corrélation Bragg - Williams

toutes les valeurs de ψ_ε comme présentés en annexe. Plus le paramètre d'interactions croisées augmente plus les propriétés énergétiques d'excès sont exacerbées, ce qui est tout à fait cohérent. De fait comme la pente du coefficient de Soret avec la fraction molaire est directement donnée par ces interactions croisées, la fonction Δh que nous avons étudié semble être la propriété tout à fait adaptée à décrire de façon quantitative ces effets d'interactions sur le coefficient de Soret.

5.3.3 Effet du paramètre d'interactions directes

Regardons à présent le comportement du Δh pour différentes valeurs de ψ_ε à $k_{12} = 1.5$ par exemple comme présenté sur la figure 5.7 [85].

Une fois encore nous constatons un comportement similaire pour la fonction Δh et le coefficient de Soret. Les différentes courbes sont à peu près parallèles entre-elles. Au vu de la précision que nous avons pour ces quantités thermodynamiques nous pouvons même interpréter le léger changement de pente. Ce dernier provient de la façon dont nous avons défini les interactions croisées : en effet ces dernières dépendent aussi du coefficient d'interactions directes mais de façon très « lente » :

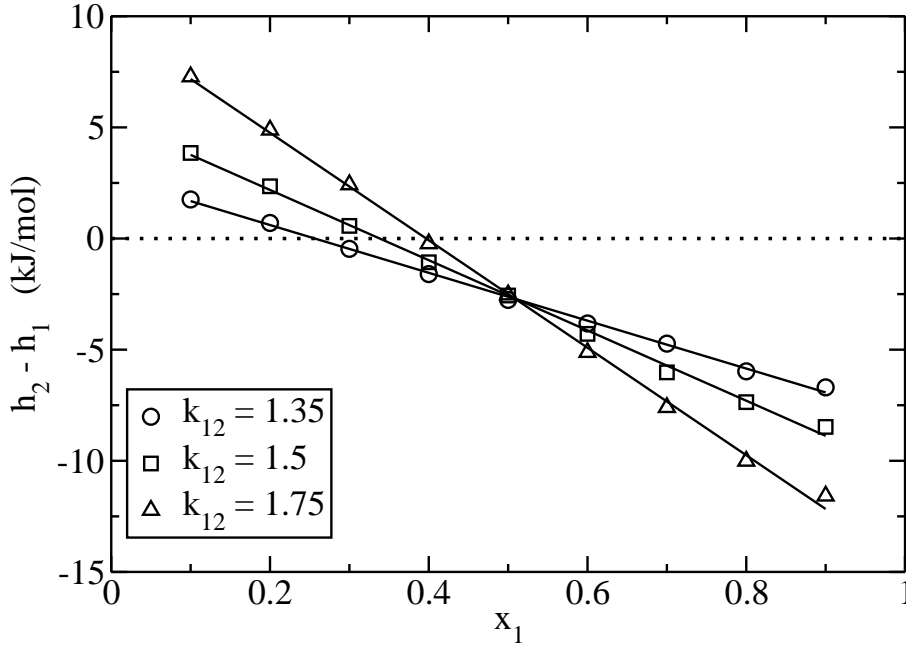


FIG. 5.6 – Courbes de Δh en fonction de la fraction molaire pour différentes valeurs de k_{12} pour $\psi_\varepsilon = 1.4$

$$\varepsilon_{12} = k_{12} \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}} = k_{12} \varepsilon_{11} \sqrt{\psi_\varepsilon}$$

Néanmoins la fonction racine carré écrasant majoritairement l'effet du paramètre d'interactions directes dans les interactions croisées cela ne remet pas en cause notre analyse précédente. Il apparaît donc que les interactions directes n'ont pas d'effet sur la pente du Δh mais uniquement un effet sur la valeur à dilution infinie (même si dans nos simulations elles interviennent, c'est un effet dû à la paramétrisation). Une fois encore nous constatons que le Δh s'avère être la quantité thermodynamique utile pour quantifier et interpréter la dépendance en fraction molaire du phénomène de thermodiffusion.

5.4 Lien avec le coefficient de Soret

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la pente du coefficient de Soret est directement donnée par les interactions croisées entre les différentes espèces du mélange. Nous pouvons quantifier ces effets de façon systématique par le calcul de

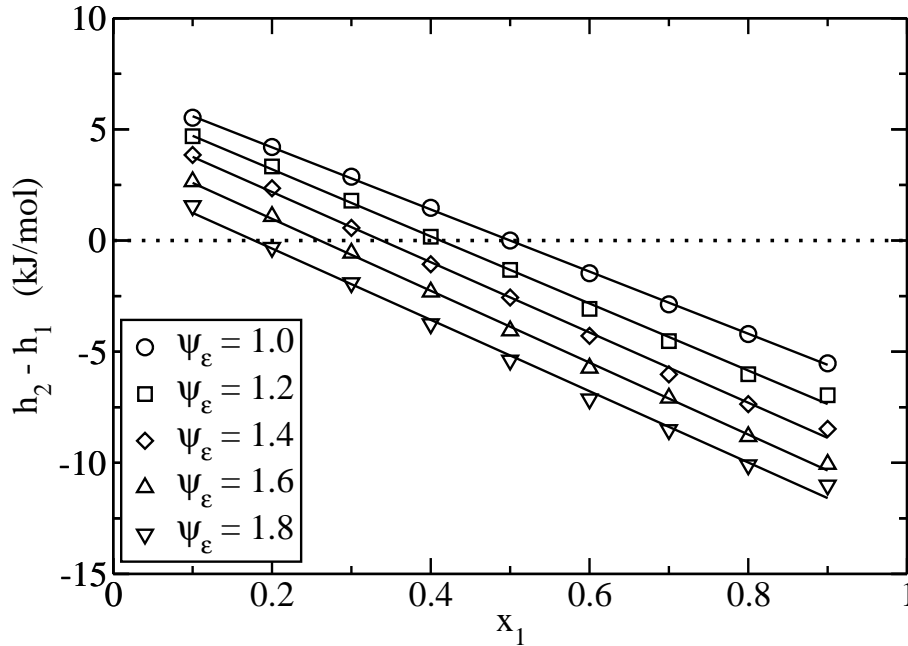


FIG. 5.7 – Courbes de Δh en fonction de la fraction molaire pour différentes valeurs de ψ_ε pour $k_{12} = 1.5$

la courbe de Δh qui donne un aspect macroscopique précis de ces effets. Nous avons pu ainsi corréler le coefficient de Soret pour nos systèmes simples à une quantité thermodynamique. En particulier pour nos systèmes Lennard-Jones nous constatons des propriétés d'excès interprétables par un modèle simple sur réseau. Ces analyses permettent de comprendre et d'expliquer un résultat bien connu du phénomène de thermodiffusion : la valeur absolue du coefficient de Soret tend à baisser lorsque la température moyenne augmente [115, 86]. Nous pouvons le comprendre comme le fait qu'à plus haute température la distribution de Boltzmann tend à faire que les particules échantillonnent moins les fonds de puits de potentiels comme schématisé sur la figure 5.8 pour un potentiel de Lennard-Jones**. À plus haute température les états accessibles sont beaucoup plus nombreux et ne se limitent plus au seul

**Il s'agit bien entendu d'une façon imagée de présenter une réalité bien plus complexe. Étant donné un fluide dense, l'hypersurface d'énergie potentielle accessible au système est constituée d'un très grand nombre de minima locaux qui caractérisent l'équilibre. La vision présentée ici reste schématique mais tout à fait pertinente à la compréhension de la physique mise en jeu. C'est en particulier un argument similaire qui se comprend aisément qu'alors que le coefficient de diffusion augmente avec la température le coefficient de thermodiffusion quant à lui reste à peu près constant et de fait la valeur absolue du coefficient de Soret (rapport de ces deux quantités) décroît lorsque la température augmente

fond de puit du potentiel. De fait les propriétés d'excès dues aux interactions sont « écrasées » par l'augmentation de température ou réciproquement exaltées par une baisse de la température moyenne.

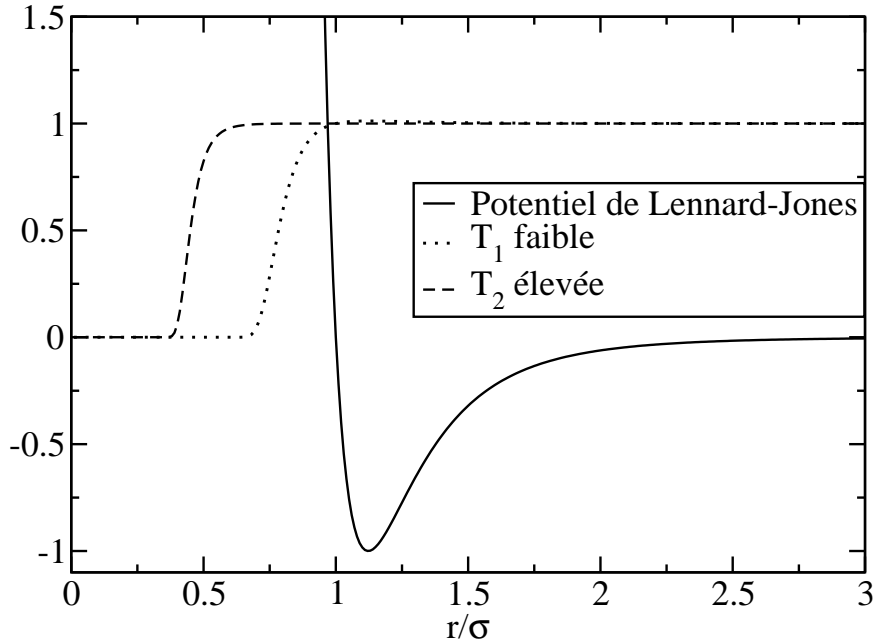


FIG. 5.8 – Potentiel de Lennard-Jones et poids de Boltzmann associés à deux températures différentes

Nous retrouvons bien sur cette figure que lorsque la température est plus élevée les effets d'interactions deviennent moins importants puisque le nombre d'états accessibles au système sont plus nombreux, autorisés par une température plus élevée. De fait ceci est tout à fait en accord avec ce que nous avons constaté que la pente du coefficient de Soret est directement contrôlée par les interactions croisées. Lorsque la température moyenne augmente alors les effets d'excès entrent moins en ligne de compte.

5.5 Mélange à k_{12} variable

Comme nous l'avons montré ci-dessus il existe une corrélation directe entre les propriétés thermodynamiques et le comportement du coefficient de Soret avec la fraction molaire. Suite à nos études sur le mélange eau-éthanol nous avons décidé d'optimiser un mélange de sphères Lennard-Jones tel qu'il ait un comportement

vis à vis de ses propriétés d'excès qui soit non linéaire avec la fraction molaire. En particulier nous avons montré que nos systèmes avaient une simple relation de proportionnalité avec la fonction Δh . De fait nous avons imaginé un système qui aurait deux annulations de cette fonction pour essayer d'obtenir deux changements de signe du coefficient de Soret. Ce qui nous a conduit à ajuster un paramètre k_{12} en fonction de la fraction molaire, et ce dans la ligne d'idée que pour qu'un mélange soit structuralement hétérogène, la nature de ses interactions intermoléculaires doit changer avec la fraction molaire. Pour prédire l'allure de l'enthalpie d'excès nous avons eu recours à une simple approximation sur réseau car nous avons vu qu'elle fonctionnait très bien pour ces systèmes. Nous avons choisi un système avec un minimum et un point d'inflexion à dérivée nulle pour l'enthalpie d'excès. En considérant un mélange « argon - argon » pour lequel seul k_{12} varie nous obtenons pour l'énergie :

$$\begin{aligned} U &\propto x_1^2 \varepsilon_{11} + x_2^2 \varepsilon_{22} + 2x_1 x_2 \varepsilon_{12} \\ &\propto x_1^2 + x_2^2 \psi_\varepsilon + 2x_1 x_2 k_{12}(x_1) \sqrt{\psi_\varepsilon} \end{aligned}$$

Les conditions étant que l'énergie soit la même aux extrémités, que cette énergie admette un minimum (choisi en $x = 0.25$ arbitrairement), un point d'inflexion (choisi en $x = 0.75$), une valeur négative, cela conduit à un polynôme de degré 5 pour $k_{12}(x)$. Cette fonction peut être visualisée sur la figure 4.6. Nous faisons implicitement l'approximation que le terme PV est à peu près constant et nous obtenons les résultats de simulations présentés sur la figure 5.9.

Nous constatons que l'enthalpie d'excès obtenue possède l'allure recherchée et se rapproche de celle du mélange eau-éthanol à basse température (voir figure 5.11). Nous nous serions attendu en premier lieu à deux annulations du coefficient de Soret puisque le Δh associé à cette enthalpie s'annule deux fois. Or la figure 4.7 ne présente qu'une seule annulation du coefficient de Soret pour ce système, et de plus ni pour la valeur $x = 0.25$ ni pour $x = 0.75$. Nous pouvons interpréter ce phénomène en remarquant sur la courbe de l'enthalpie d'excès de ce système qu'il apparaît possible de réaliser une construction de Maxwell. Certes il faudrait le faire sur la courbe d'enthalpie libre. Nous proposons ici le cas limite pour lequel le terme entropique serait maximal, à savoir le mélange idéal :

$$-T\Delta S = RT [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

Certes l'entropie d'excès ne saurait être égale à cette quantité mais nous pouvons quoiqu'il en soit dire qu'elle est comprise entre une valeur nulle qui redonnerait

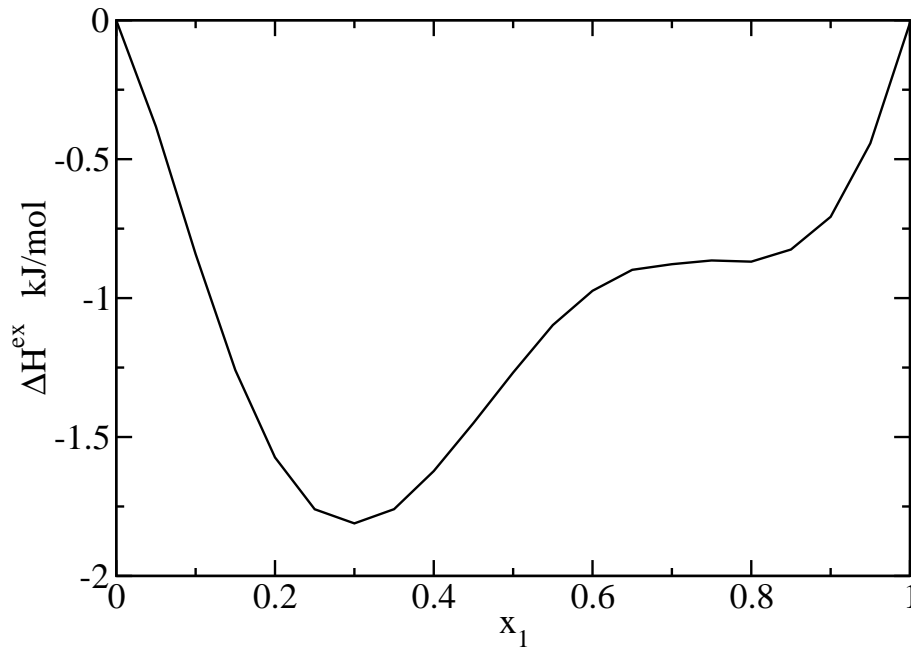


FIG. 5.9 – Enthalpie d'excès obtenue pour le mélange à k_{12} fonction de la fraction molaire par simulation numérique.

l'enthalpie d'excès et le terme purement idéal donné ci-dessus. Nous savons que dans le premier cas il y a un palier de Maxwell. Si nous l'obtenons aussi dans le second cas, alors il existera toujours mais la véritable courbe se situe entre les deux ^{††}. Le cas extrême est présenté sur la figure 5.10 et nous constatons qu'il présente aussi une construction d'un palier de Maxwell. Par conséquent ce système, quoique miscible en toute proportion du fait que nous imposons à k_{12} une certaine valeur pour chaque fraction molaire, valeur qui reste constante tout au long de la simulation, devrait en réalité démixer. La conclusion est que nous avons créé le cas modèle d'un mélange qui ne devrait pas thermodynamiquement exister et qui ne présente qu'une seule annulation du coefficient de Soret au lieu des deux attendues. La frustration à la demixion n'est pas ici due au coût énergétique d'une interface à créer mais à une contrainte numérique. Il est possible de voir ce résultat comme le cas extrême d'un mélange fortement hétérogène mais numériquement contraint d'exister tel quel et qui reproduit tout à fait les résultats qui peuvent être observés sur des mélanges eau-éthanol par exemple.

^{††}La référence [61] explique même que la courbe réelle est la plupart du temps plus proche de la courbe enthalpique que du cas du mélange aléatoire.

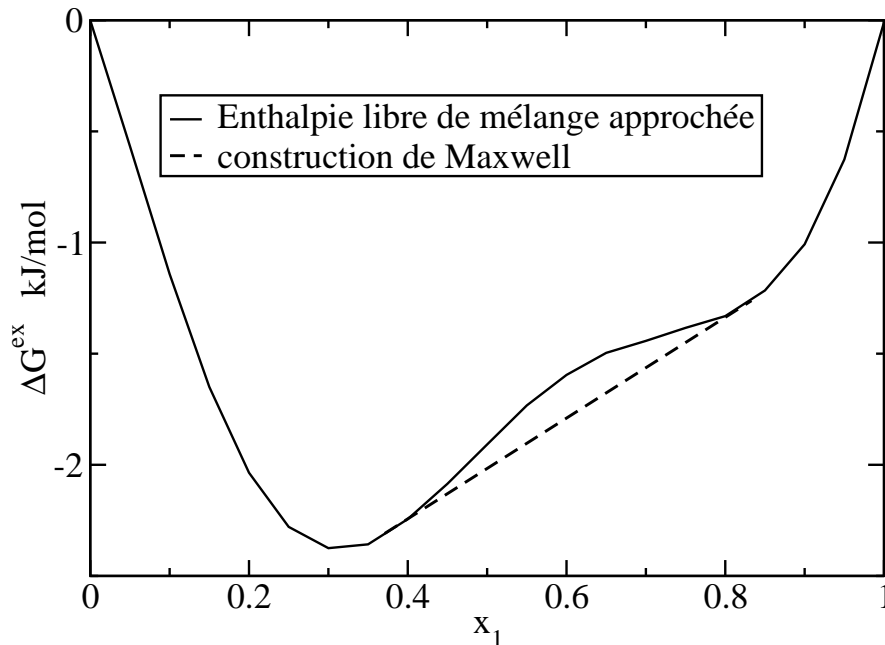


FIG. 5.10 – Enthalpie libre d'excès obtenue pour le mélange à k_{12} fonction de la fraction molaire avec l'enthalpie d'excès obtenue par simulation numérique et l'entropie d'excès prise égale à l'entropie du mélange aléatoire.

5.6 Mélange eau-éthanol

Nous nous intéressons ici au comportement thermodynamique dans le mélange eau-éthanol. Ce mélange est connu pour posséder des propriétés d'excès, en particulier un volume d'excès important. Nous nous sommes plus focalisés sur les quantités enthalpiques en lien avec notre étude du coefficient de Soret. La figure 5.11 présente les résultats expérimentaux pour ce mélange à différentes températures.

Notons que ce système présente des propriétés d'excès très particulières. Tout d'abord la première remarque à faire est que d'un pur point de vue enthalpique elles ne sont pas très grandes (seulement quelques centaines de joules par mole à comparer à plusieurs kilojoules par mole pour les systèmes Lennard-Jones étudiés plus haut). Mais cette remarque ne vaut que pour les propriétés enthalpiques, et non pour le volume ou l'entropie d'excès. Par ailleurs la variété de comportement est très singulière : dans un premier temps à basse température l'enthalpie d'excès présente un minimum, elle est toujours négative (ce qui signifie un mélange enthalpiquement favorisé par rapport aux corps purs) puis l'enthalpie d'excès est alternativement

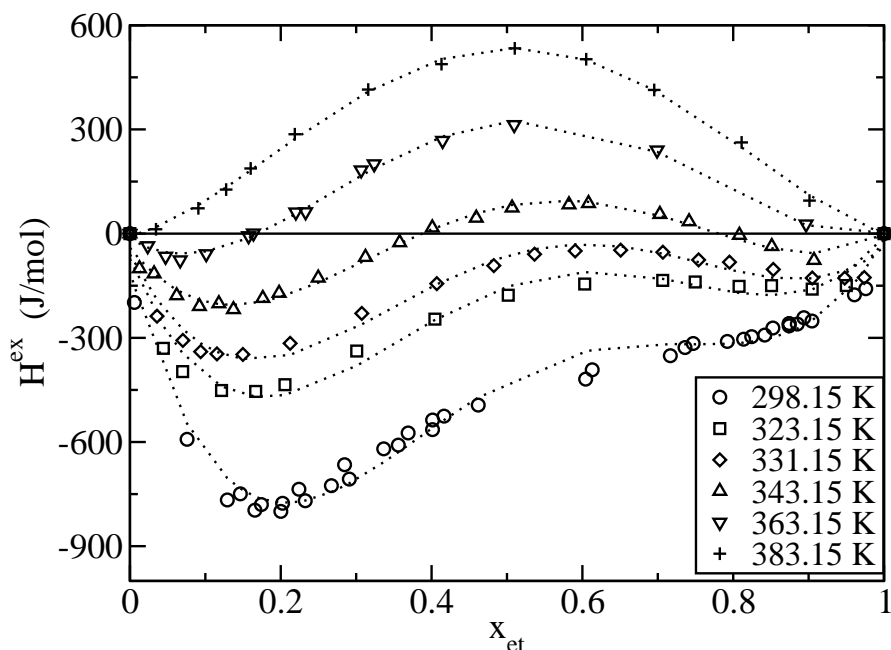


FIG. 5.11 – Courbes d'enthalpies d'excès du mélange eau-éthanol à différentes températures obtenues expérimentalement

négative et positive passant par deux extrema, et enfin à haute température par être tout le temps positive. Une telle richesse de comportement s'inscrit tout à fait dans les conclusions que nous avons obtenues au chapitre précédent sur le fait que ce fluide semble être caractérisé par des distributions inhomogènes. En effet comment interpréter le fait qu'un mélange passe d'une situation de mélange favorable à un état défavorable sinon par le fait qu'à basse température le système doit sans doute être inhomogène pour se « clusteriser » alors qu'à plus haute température, là où le mélange est beaucoup plus homogénéisé par l'énergie thermique nous constatons qu'il serait défavorable d'un point de vue énergétique. De fait, un mélange à haute température présente moins d'hétérogénéités structurales : l'eau est sans doute beaucoup plus en contact avec la partie hydrophobe de l'éthanol et donc l'enthalpie d'excès qui caractérise le mélange devient positive. Dans cette partie nous nous attacherons surtout à montrer que ces propriétés peuvent être reproduites en simulation numérique. La difficulté est de trouver des potentiels suffisamment précis pour visualiser des effets enthalpiques relativement fins. La figure 5.12 présente les propriétés d'excès du mélange eau-éthanol obtenues avec les potentiels utilisés dans nos simulations NEMD à trois températures différentes : 260, 300 et 340K

(le modèle TIP4P 2005 a un point de fusion à environ 253K et est donc liquide à 260K [59]) Nous constatons que ces potentiels sont tout à fait capables de reproduire les comportements expérimentaux : l'ordre de grandeur et les phénomènes physiques semblent essentiellement bien reproduits, mais avec une amplitude plus faible que celle observée expérimentalement.

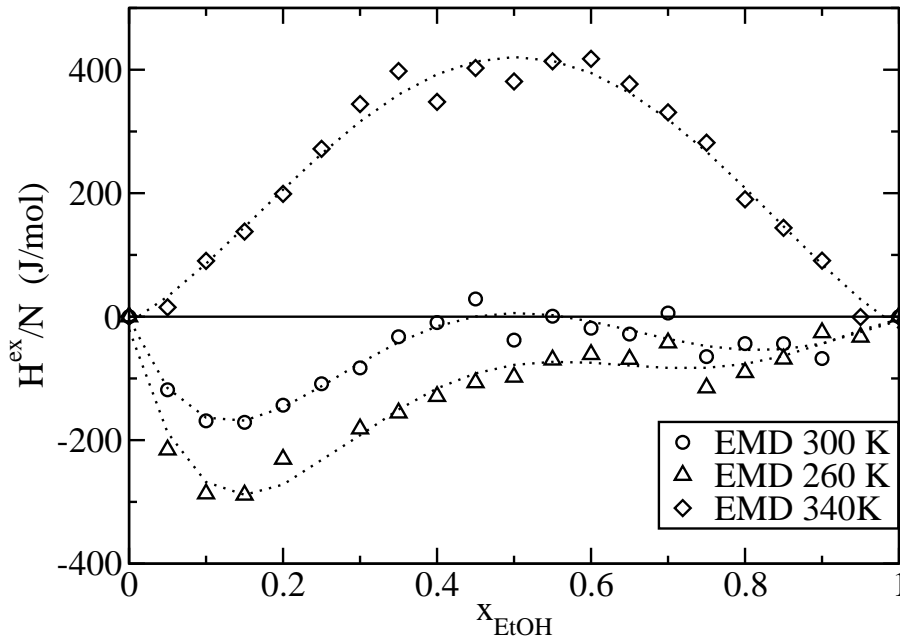


FIG. 5.12 – Courbes d'enthalpies d'excès du mélange eau-éthanol à différentes températures obtenues par simulation numérique

Ces résultats montrent bien que la thermodynamique de ce système peut être décrite, au moins de façon qualitative par l'emploi de potentiels simples. Toutefois on s'attendra à avoir un comportement du coefficient de Soret sans doute plus « lisse » car les propriétés d'excès sont légèrement « écrasées » par rapport aux situations expérimentales. Notons pour finir que de nombreuses études fleurissent sur les hétérogénéités dynamiques et structurales^{††} dans les mélanges [27], et en particulier dans le mélange eau-éthanol [108]. Nous apportons ici un support thermodynamique pour l'étude de ces phénomènes. Il reste bien entendu à caractériser ces hétérogénéités, ce qui reste problématique : taille et composition des clusters, durée de vie etc... Pour

^{††}Sans faire une revue exhaustive du domaine, qui touche autant les propriétés à l'équilibre qu'au voisinage de la transition vitreuse par exemple, nous conseillons ici au lecteur de se référer par exemple à [6]

le moment nous menons des études sur ce sujet pour essayer de les caractériser de façon quantitative.

5.7 Modèles thermodynamiques

Il convient à ce stade de discuter les modèles thermodynamiques du phénomène de thermodiffusion. Nous parlerons essentiellement des modèles de Haase et Kempers [65], et même s'il en existe d'autres les conclusions que nous allons tirer sur ces deux modèles sont suffisamment générales pour les écarter ^{§§}. Kempers fit un grand travail à ce sujet et montra l'équivalence de son modèle avec celui de Haase qui s'exprime dans un référentiel différent ^{¶¶}. Au final l'approximation faite dans ces modèles est que le phénomène de thermodiffusion serait uniquement dû à la probabilité d'obtenir une certaine distribution le long du gradient de température. En particulier on néglige tous les effets dynamiques pour ne conserver que les effets thermodynamiques. Selon le référentiel choisi (centre de masse ou centre de volume) on obtient les deux relations de Haase et Kempers :

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

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

avec v_i le volume molaire partiel de l'espèce i , h_i l'enthalpie molaire partielle de l'espèce i , M_i la masse molaire de l'espèce i . D'après ce que nous avons déjà vu sur les mélanges de Lennard-Jones ces modèles ne semblent pas totalement dépourvus de sens puisqu'ils font intervenir (à masses identiques par exemple pour le modèle de Haase) la quantité Δh dont nous avons vu que le coefficient de Soret semble directement linéaire. La figure 5.13 présente les résultats de ces modèles pour un système donné : $k_{12} = 1.5$, $\psi_\varepsilon = 1.4$ et masses identiques. Nous constatons que ces modèles surestiment grandement le coefficient de Soret par rapport aux points obtenus en simulation hors équilibre [85].

Ce qu'il apparaît clairement est que ces modèles thermodynamiques, qui sont capables par exemple de prédire la fraction molaire de changement de signe du coefficient de Soret sont inefficace à prédire quantitativement sa valeur et ne donnent

^{§§}Lors d'une récente étude nous avons pu montrer qu'il faudrait avoir accès à des propriétés structurales dépendantes du temps et obtenues hors de l'équilibre pour calculer la quantité thermodynamique adaptée à ce type de modèle [34].

^{¶¶}Nous renvoyons ici le lecteur au chapitre 3 de ce travail pour plus de détail

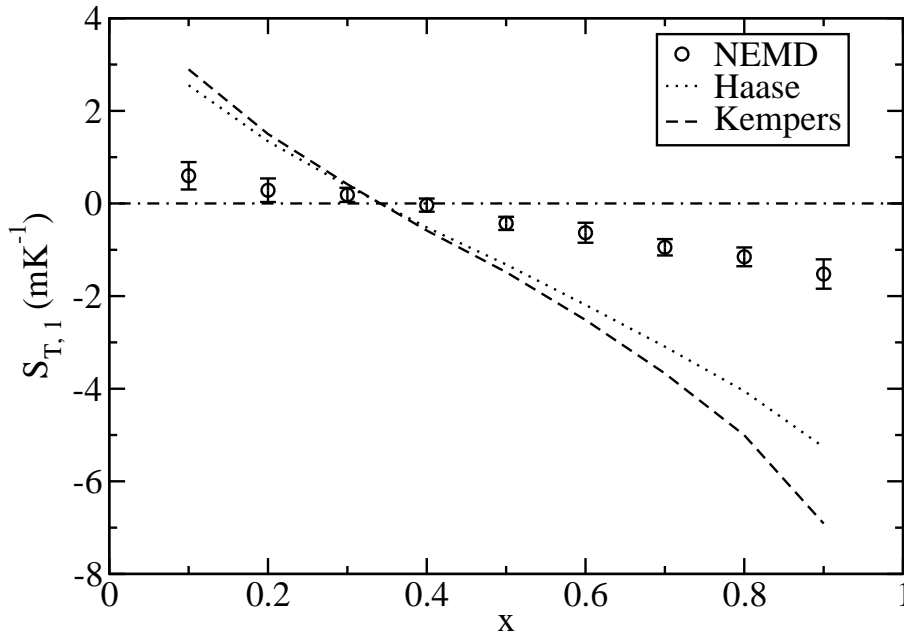


FIG. 5.13 – Comparaison entre les résultats NEMD et les modèles de Kempers et de Haase pour un mélange de sphères Lennard-Jones tel que $k_{12} = 1.5$, et $\psi_\varepsilon = 1.4$ à l'aide des données thermodynamiques obtenues en simulations à l'équilibre

qu'un comportement au mieux qualitatif sur des systèmes simples. On ne s'attend par conséquent pas à les voir précis sur des systèmes plus complexes, à savoir simplement déjà les systèmes aqueux ou de façon plus générale les systèmes présentant une association forte. On peut donc conclure de ces modèles purement thermodynamiques qu'ils seront au mieux qualitativement corrects car ils font entrer en ligne de compte des quantités similaires à celles que nous avons mise en évidence pour l'interprétation macroscopique du coefficient de Soret. Par contre ils sont incomplets et ne peuvent pas prédire de façon quantitative la valeur de la séparation lors d'un processus de thermodiffusion.

5.8 Conclusions

En conclusion sur les travaux que nous avons mené dans le cadre de l'interprétation thermodynamique des effets interactionnel mis en jeu lors du phénomène de thermodiffusion plusieurs résultats importants se dégagent :

- Tout d'abord le fait que la partie interactionnelle du potentiel thermodynamique suffit à l'interprétation des propriétés physico-chimiques dans la variation du coefficient de Soret pour les systèmes Lennard-Jones.
- La fonction Δh est une grandeur fondamentale dans la détermination des propriétés d'excès car elle a un comportement très proche de celui du coefficient de Soret pour les mélanges simples.
- Nous avons réussi à reproduire les comportements des courbes d'excès du mélange eau-éthanol à l'aide de potentiels simples même si nous sous estimons ces propriétés. En annexe est présentée une comparaison avec un autre potentiel.
- Nous avons montré que les modèles purement thermodynamiques sont inefficaces pour la prédiction quantitative du coefficient de Soret même s'ils mettent en jeu les quantités thermodynamiques adaptées.
- Il apparaît que la prédictibilité du phénomène de thermodiffusion ne peut passer que par un modèle dans lequel les aspect dynamiques ne sont pas négligés comme c'est le cas des modèles purement thermodynamiques.

Chapitre 6

Vers un modèle théorique : approches à la Prigogine

*Regarde moi
nul autre n'a
l'envie de toi.
Comme j'ai besoin de toi!
"Peut être toi"
Mylène Farmer*

Comme il a été présenté dans les chapitres 2 et 5 de nombreux auteurs ont cherché à formaliser le phénomène de thermodiffusion pour obtenir une expression prédictive pour le coefficient de Soret. Comme nous l'avons montré cependant les modèles purement thermodynamiques que nous avons étudiés dans le chapitre précédent sont non quantitatifs. Nous présentons dans ce chapitre un ensemble de modèles qui mettent en jeu un formalisme de processus activés. Nous verrons en détail la contribution de Prigogine puis nous montrerons comment nous l'avons étendu.

6.1 Modèle historique de Prigogine

Nous présentons ici le modèle de Prigogine tel qu'il fut initialement introduit [93, 94] ce dernier ayant généralisé l'approche de Wirtz [63, 48]. Dans un premier temps considérons la diffusion isotherme d'un mélange de particules de tailles similaires. La diffusion selon z est donnée par l'échange de deux particules (arbitrairement labellées 1 et 2) le long d'un axe z . Si l'on admet que les particules 1 et 2 sont en positions $z - dz/2$ et $z + dz/2$, le flux d'échange entre les deux particules peut s'écrire comme :

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

avec J le flux dans la direction z , $\Delta G^\#$ l'enthalpie libre d'activation du processus de diffusion. soit encore :

$$J_1 \propto \exp\left(\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \frac{\partial x_1}{\partial z}$$

À ce niveau, il est utile de ré - écrire cette expression d'une façon différente mais rigoureusement identique, utile pour la suite du calcul pour un mélange binaire :

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

En décomposant l'enthalpie libre d'activation comme une partie associée à chaque particule :

$$\Delta G^\# = \Delta G_1^\# + \Delta G_2^\#$$

chacune des enthalpies libres associées à chaque particule correspondant à l'enthalpie libre d'activation du processus de diffusion de l'espèce considérée dans le mélange à une fraction molaire imposée. Supposons à présent que le système est plongé dans un gradient de température et que les positions $z - dz/2$ et $z + dz/2$ se retrouvent aux températures respectives $T - dT/2$ et $T + dT/2$. Nous écrirons alors les flux dans les directions des z croissants et décroissants par déduction directe de l'expression ci - dessus :

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

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

Le flux total de matière quant à lui n'est autre que la différence des deux contributions (ou la somme réorientée selon la direction des z croissants) :

$$J_1 = J_1^+ - J_1^-$$

En développant au premier ordre les expressions précédentes :

$$\begin{aligned}
x_1(z - dz/2)x_2(z + dz/2) &= x_1x_2 - \frac{1}{2}\nabla x_1 \\
\exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{R(T - dT/2)}\right) &= \left(1 - \frac{\Delta G_1^\#}{2RT^2}dT\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{RT}\right) \\
\exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{R(T + dT/2)}\right) &= \left(1 + \frac{\Delta G_2^\#}{2RT^2}dT\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{RT}\right)
\end{aligned}$$

nous pouvons alors calculer le flux total en ne retenant que les termes au premier ordre. En remarquant qu'à l'état stationnaire ce flux est nul nous avons :

$$S_{T,1} = -\frac{1}{x_1x_2} \frac{\nabla x_1}{\nabla T} = \frac{\Delta G_2^\# - \Delta G_1^\#}{RT^2}$$

Une expression similaire peut être obtenue pour le composé 2. Cette approche à partir des flux microscopiques est totalement équivalente à une approche plus « classique » par les expressions du formalisme d'Onsager comme ont pu le montrer Drickamer [74] pour la thermodiffusion en particulier ou bien Sieniutycz [105] plus récemment mais de façon plus générale pour tous les processus irréversibles. Nous le présentons ici d'après le formalisme de Prigogine car il montre de façon très claire et très physique que le phénomène de thermodiffusion est à l'origine un phénomène qui va essentiellement dépendre de données d'activation de diffusion, ces données étant pour l'essentiel gouvernées par les propriétés de la cage de solvation de chaque particule, et donc au propriétés thermodynamique de mélange. Nous allons voir dans la suite comment quantifier ces quantités et ce que donne le modèle de Prigogine sur certains systèmes.

6.2 Applications du modèle de Prigogine

Pour tester le modèle de Prigogine nous avons choisi dans un premier temps de le confronter aux résultats de nos simulations hors équilibre, pour le système $k_{12} = 1.5$ et $\psi_\varepsilon = 1.4$. Pour évaluer les quantités d'activation nous avons décidé de procéder selon la méthode suggérée par Drickamer : mesurer les coefficients de diffusion de chaque espèce dans le mélange en fonction de la température et en déduire par le biais d'une relation de type Eyring [36] les enthalpies libre d'activation :

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

Ainsi donc nous avons mesuré les coefficients de diffusion à partir du déplacement carré moyen de chaque particule à plusieurs températures lors de simulations moléculaire à l'équilibre, en partant de la température déterminée par le choix de l'état thermodynamique du système ($T/T_c = 1.5$ pour l'équimolaire) puis nous avons choisi les températures $T - 4$, $T - 2$, T , $T + 2$ et $T + 4$, la température et les nombres 2 et 4 étant pris ici en K. La figure 6.1 présente un exemple de déplacement carré moyen pour un type de particule à plusieurs températures.

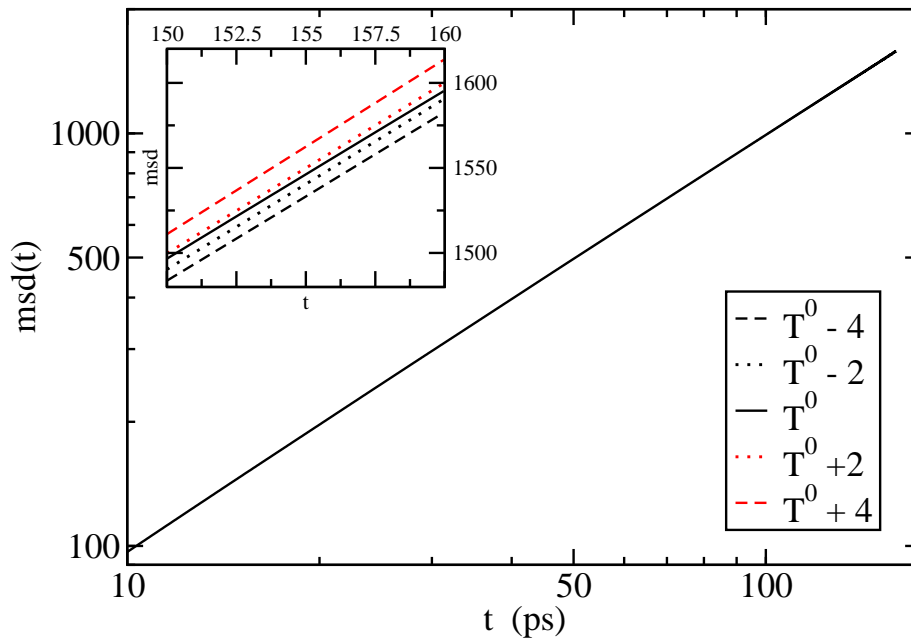


FIG. 6.1 – Exemple de déplacement carré moyen pour une particule dans un mélange à plusieurs températures. Les températures testées étant très proches les unes des autres les courbes se superposent.

Une fois ces données obtenues nous déterminons l'enthalpie libre d'activation par détermination de la pente du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température. La figure 6.2 présente un exemple de ces courbes. Nous constatons en effet un comportement linéaire.

Notons que ces calculs nécessitent une très bonne statistique pour réussir à avoir des enthalpies d'activation de diffusion avec une bonne précision. À partir de ces données nous pouvons appliquer le modèle de Prigogine à ce système. La figure 6.3 montre la comparaison entre les points obtenus en simulation numérique hors de

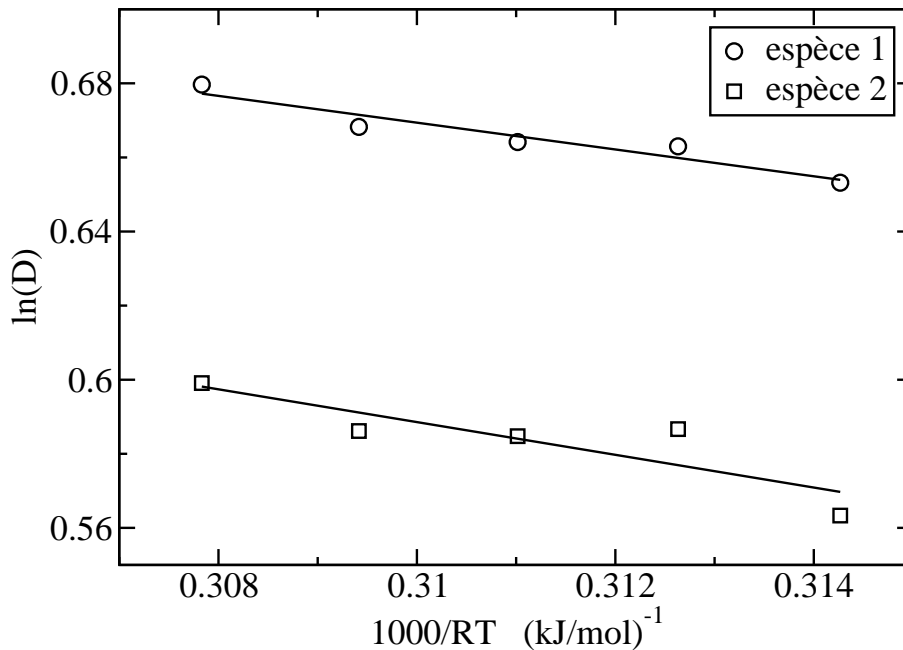


FIG. 6.2 – Exemple de courbe permettant le calcul des enthalpies d'activation de diffusion

l'équilibre et l'application du modèle avec les quantités déterminées par simulation à l'équilibre.

Il apparaît une très nette corrélation entre le modèle et les résultats de simulation hors équilibre. Le modèle de Prigogine prédit non seulement la valeur de la fraction molaire pour laquelle nous observons le changement de signe du coefficient de Soret mais aussi sa pente, ce qui fait de ce modèle le modèle prédictif le plus précis que nous avons étudié. Il reste néanmoins une situation que ce modèle ne peut pas prédire : nous avons signalé que la différence de masse entre deux objets jouait un rôle dans la valeur du coefficient de Soret. Or le modèle de Prigogine tel que nous l'avons présenté ne dépend que de quantités thermodynamiques d'activation, donc indépendantes de la masse des objets. Ce modèle s'avère adapté sur le système que nous avons présenté car les deux sphères Lennard-Jones du mélange avaient la même masse par contre il ne peut pas tenir compte par nature même de tout effet de différence de masse entre les constituants.

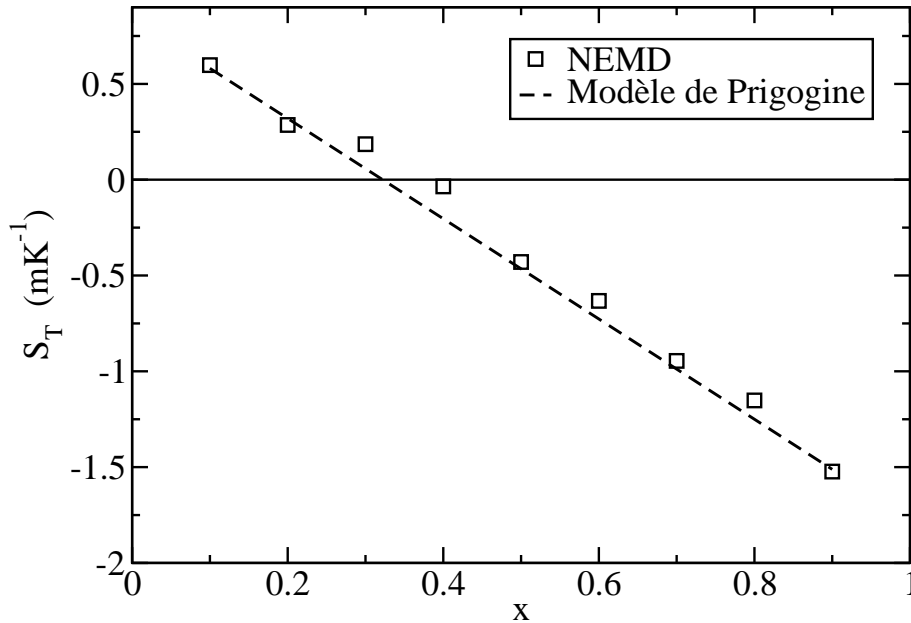


FIG. 6.3 – Comparaison en les coefficients de Soret obtenus par simulations numériques hors de l'équilibre et les résultats du modèle de Prigogine.

6.3 Extension du modèle de Prigogine

Dans cette partie nous proposons une méthode directement inspirée du modèle de Prigogine mais qui prend en compte les effets des masses des objets. Pour ce faire nous nous sommes inspirés d'une approche de théorie de l'état de transition. Dans cette théorie comme le souligne très précisément Truhlar [1] il est indispensable de définir une coordonnée de réaction réduite pour un processus activé. Cette coordonnée de réaction doit être équilibrée par rapport aux masses des objets car l'état de transition possède un degré de liberté inertiel gelé et le calcul de l'enthalpie d'activation associée dépend de cet effet. Dans notre cas, les difficultés sont nombreuses. En effet la coordonnée de réaction doit être la quantité par rapport à laquelle le phénomène a lieu, et contrairement à ce que nous avons pensé initialement il ne peut s'agir de la coordonnée z puisqu'elle n'est pas définie *a priori* pour le système mais le long du gradient de température. Par ailleurs toute la théorie de l'état de transition a été écrite pour des systèmes isothermes, ce qui n'est pas le cas pour l'effet Soret. Ce qui reste clair est que la force motrice du phénomène réside dans l'inhomogénéité de température. Par conséquent la coordonnée de réaction ne peut

être qu'une fonction de la température. Nous avons choisi de la prendre telle quelle. Par la suite il est évident que le long du profil de température, si deux objets ont des masses différentes la situation d'échange ne pourra pas être symétrique, du fait de l'inertie. Nous proposons donc [4], par rapport au modèle historique de Prigogine, de repositionner l'état de transition barycentriquement par rapport aux masses des deux objets et nous obtenons ainsi une expression modifiée du flux de matière qui est :

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

avec les paramètres barycentriques ξ_i définis comme :

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \frac{M_2}{M_1 + M_2} \\ \xi_2 &= \frac{M_1}{M_1 + M_2}\end{aligned}$$

Nous remarquons que dans le cas d'objets de même masse nous retrouvons bien le modèle de Prigogine. Un calcul identique à celui présenté plus haut donne l'expression du coefficient de Soret comme étant :

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

dans laquelle $S_{T,1}^P$ désigne l'expression du coefficient de Soret par le modèle de Prigogine. Notons en particulier que le terme de masse, une fois le coefficient de Soret écrit comme ceci, possède une dépendance strictement identique à celles qui ont été observées par le passé dans plusieurs séries de travaux [13, 115, 42]. Pour vérifier que ce modèle améliore la prédiction nous présentons sur la figure 6.4 les résultats obtenus sur deux mélanges de sphères Lennard-Jones : le premier dans lequel les particules ont la même masse et le second dans lequel la masse de la particule 2 a été doublée toutes choses étant égales par ailleurs. Nous présentons les résultats de simulation numérique hors équilibre comparés au modèle de Prigogine ainsi qu'à sa version modifiée.

En particulier les points issus du modèle de Prigogine l'ont été à partir des données à rapport de masse égal à 2. Tout d'abord nous constatons un comportement tout à fait similaire aux résultats expérimentaux lorsque la masse d'un objet est changée, la pente reste sensiblement la même mais un réel déplacement vertical de

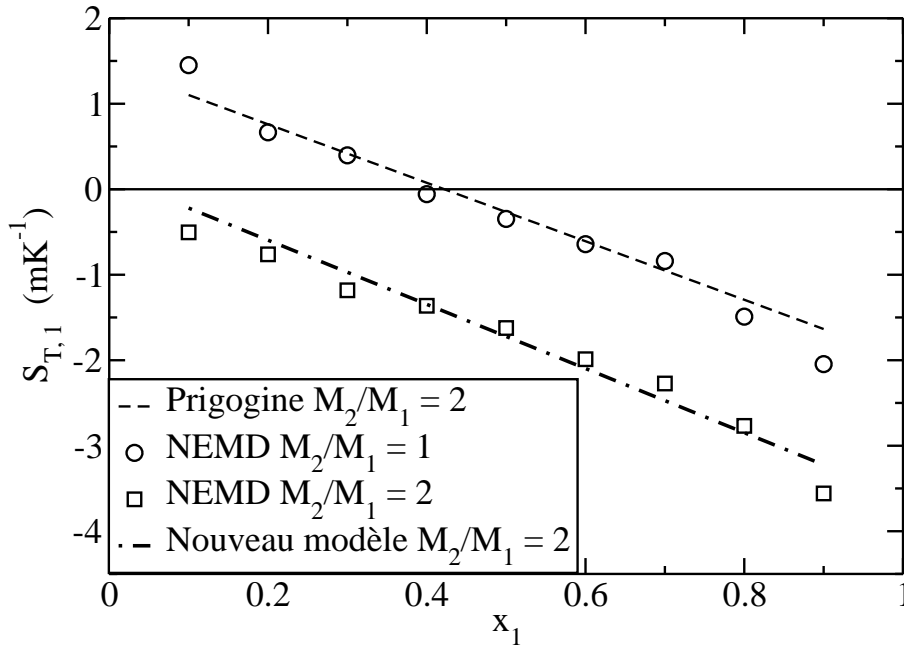


FIG. 6.4 – Comparaison entre le modèle de Prigogine, notre nouveau modèle et les simulations hors équilibre à deux rapports de masse différents.

la courbe se fait. Ceci a en effet été vérifié à la fois par NEMD comme montré sur la figure 6.4 et par notre modèle. Nous constatons de plus que le modèle de Prigogine prédit de façon précise la pente pour ce système mais pas du tout l'effet de masse puisque la courbe obtenue correspond aux résultats à rapport de masse égal à 1. Enfin le nouveau modèle que nous proposons est quant à lui tout à fait précis puisqu'il prédit la pente et la valeur à dilution infinie.

Une question reste à élucider néanmoins : il est assez communément admis que lorsque les objets ont des masses d'un ordre de grandeur similaire le terme de masse n'est que peu dépendant de la fraction molaire. Or l'expression que nous donnons semble montrer une dépendance forte de ce terme avec la fraction molaire. Pour comprendre le comportement de ce terme nous avons présenté sur la figure 6.5 comment varient pour ce système les enthalpies libres d'activation, ainsi que leurs différence et somme.

La figure 6.5 montre que les enthalpies libres d'activation sont linéaires (comme beaucoup des propriétés des systèmes Lennard-Jones que nous avons étudiées) et de pentes opposées. Par conséquent la différence des enthalpies libres d'activation est une fonction plus « rapide » que la somme car les pentes sont de signes opposés.

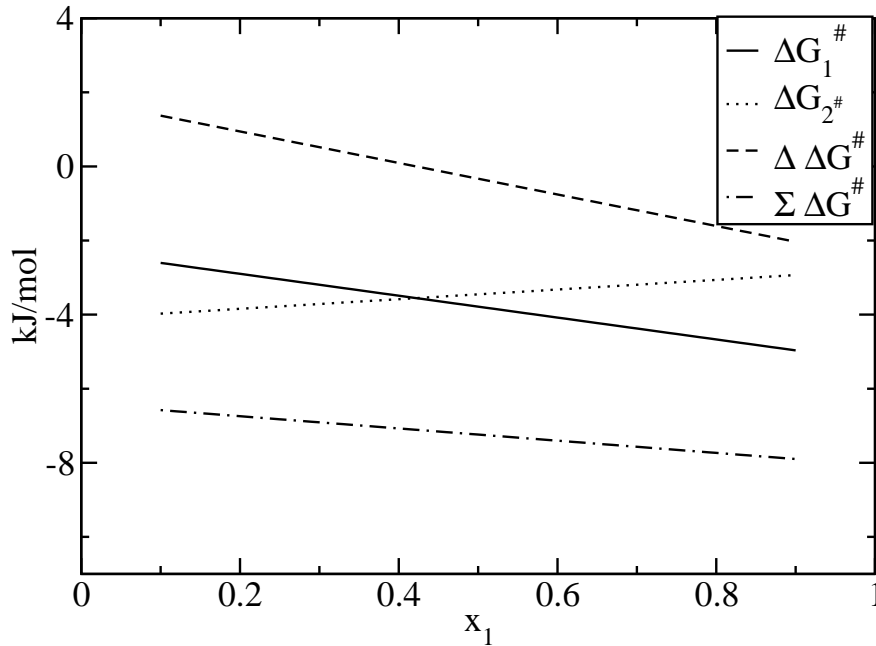


FIG. 6.5 – Représentation des enthalpies libres d'activation par rapport à la fraction molaire pour les deux constituants du système présenté dans cette partie, ainsi que les valeurs de leurs somme et différence.

D'un point de vue microscopique, si l'on se place à dilution infinie $x_1 \rightarrow 0$ alors l'enthalpie libre d'activation de 1 ne dépend plus que de ε_{12} et ε_{22} puisque la cage de solvation n'est formée que de particules de type 2. À l'inverse lorsque $x_1 \rightarrow 1$ alors $\Delta G_1^\#$ ne dépend plus que de ε_{11} . Comme $\varepsilon_{12} > \varepsilon_{22} > \varepsilon_{11}$, la cage de solvation d'un fluide essentiellement constitué de particules de type 2 est caractérisée par une énergie de cohésion plus importante, on comprend aisément que la pente de $\Delta G_1^\#$ soit négative. Un raisonnement similaire permet de comprendre pourquoi la pente de $\Delta G_2^\#$ est positive et donc pourquoi la différence des enthalpies libres d'activation varie plus rapidement que leur somme. Par conséquent le terme dépendant de la masse dans le coefficient de Soret possède une variation plus lente avec la fraction molaire pour des situations similaires à celles que nous avons présentées.

En conclusion ce modèle prédit que le coefficient de Soret peut se décomposer en deux termes, le premier étant celui donné par le modèle de Prigogine qui prédit les effets « chimiques » et un autre pour les effets de masse. Ce dernier, lorsque le fluide ne présente pas de rapports de masse trop élevés est faiblement dépendant de la

fraction molaire, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux et numériques déjà obtenus.

6.4 Application à un mélange réaliste

Nous avons décidé de tester notre modèle sur un système « réaliste », le mélange eau-éthanol que nous avons déjà beaucoup étudié. La figure 6.6 présente les résultats de notre modèle ainsi que du modèle de Prigogine comparé aux données expérimentales [56]. Plusieurs remarques doivent être faites :

- Tout d'abord le modèle de Prigogine pour ce système est totalement insuffisant pour prédire le comportement du coefficient de Soret.
- Notre modèle possède une allure qualitative très proche de celle donnée par les résultats d'expérience. En particulier notre modèle prédit de façon quantitative la fraction molaire de changement de signe du coefficient de Soret. Néanmoins il sous-estime grandement sa valeur.
- Notre modèle prédit un deuxième changement de signe du coefficient de Soret.
- Pour ce système, il apparaît clairement que le terme de masse dépend fortement de la fraction molaire : si l'on compare la courbe donnée par le modèle de Prigogine et celle obtenue à partir de la version que nous avons étendu la pente change fortement. Comme nous l'avons caractérisé, ce système possède des propriétés thermodynamiques très hétérogènes, et sans doute des propriétés dynamiques tout aussi hétérogènes, le tout devant sans doute beaucoup évoluer selon que l'on se situe à faible ou forte fraction molaire. Par conséquent pour un système comme celui-ci ce genre de comportement n'est pas surprenant.

De fait il apparaît que notre modèle prédit certains comportements de façon très correcte mais d'autres ne sont pas reproduites et de plus il y a des effets que l'on n'observe pas dans les résultats expérimentaux. La question qui se pose est de savoir si le modèle est vraiment pertinent ou si les erreurs proviennent d'une autre source (méthode, qualité des potentiels etc...).

Pour essayer de comprendre ces différences sur ce système alors que l'accord était excellent pour les mélanges Lennard-Jones revenons plus en détail sur les propriétés de mélange du système eau-éthanol dont nous avons largement discuté l'importance clef dans l'interprétation du comportement du coefficient de Soret avec la fraction molaire. La figure 6.7 présente, d'une façon légèrement différente de celle déjà présentée, l'enthalpie d'excès du mélange obtenu à la fois en simulation numérique et par des expériences à plusieurs températures.

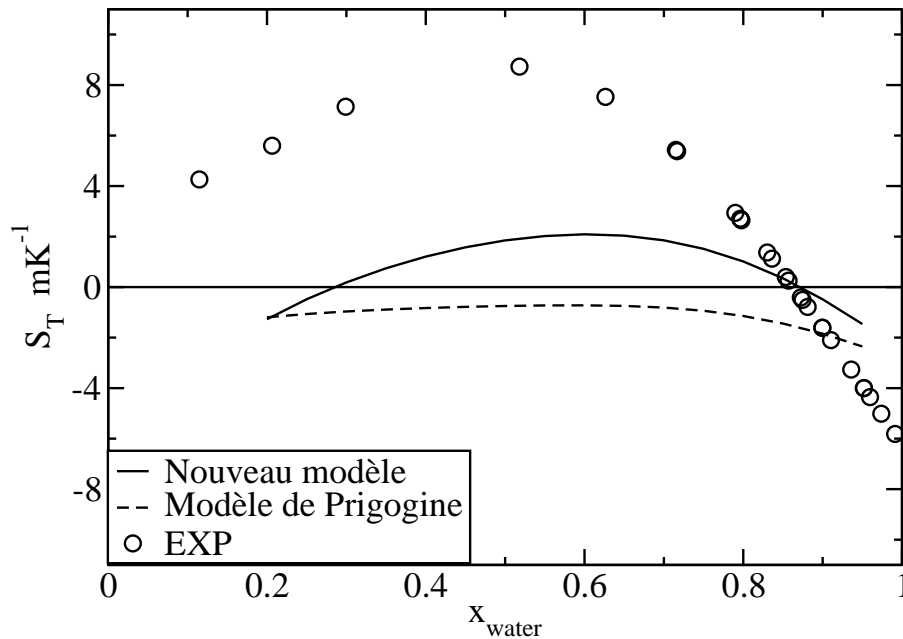


FIG. 6.6 – Comparaison entre les deux modèles présentés dans cette partie et les résultats expérimentaux pour le mélange eau-éthanol.

Ce que nous constatons c'est qu'une simulation numérique du mélange eau-éthanol à 300 K présente des propriétés d'excès qui sont beaucoup plus proches de celles à 331 K. Des mesures de coefficients de Soret en températures ont été réalisées expérimentalement sur ce système mais seulement à forte fraction molaire en eau au voisinage du changement de signe. La figure 6.8 présente ces résultats et une comparaison avec notre modèle. Nous ne nous risquons pas à réaliser une extrapolation à 331 K néanmoins il apparaît évident que l'évolution lorsque la température augmente va dans le sens de notre modèle. Ainsi donc nous pensons qu'une série de valeurs expérimentales à plus haute température donnerait un coefficient de Soret bien plus en accord avec notre modèle que les valeurs à température ambiante.

Par conséquent nous pensons que la grande majorité des écarts par rapport aux résultats expérimentaux à 300 K est majoritairement dû à des défauts de modélisation et de potentiels utilisés plutôt qu'à notre modèle. Tout ceci nous permet de présenter nos résultats plutôt comme la prédiction du coefficient de Soret à haute température, avec un deuxième changement de signe à basse fraction molaire. En particulier lors des dernières IMT8 (congrès spécifique à la thermodiffusion appelé *International Meeting of Thermal Diffusion*)

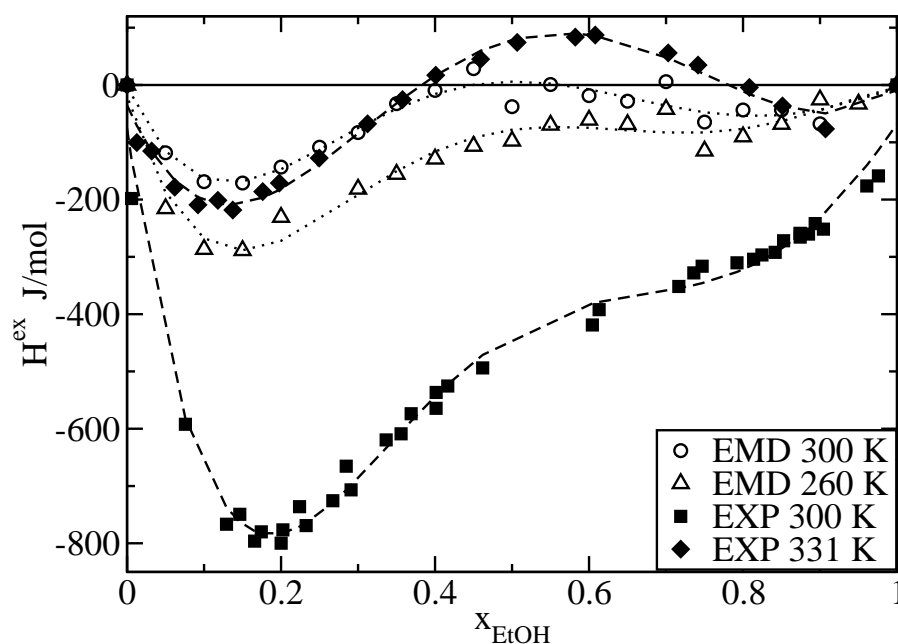


FIG. 6.7 – Comparaison entre les enthalpies d'excès des mélanges eau-éthanol obtenues par simulation numérique et expérimentalement à plusieurs températures.

un autre groupe de modélisateurs sous la direction de Ziad Saghir a pu montrer que les mélanges eau isopropanol qui ont à 300 K des propriétés enthalpiques d'excès très proches de celles du mélange eau éthanol auraient aussi un coefficient de Soret qui changerait de signe deux fois sur toute la gamme de fraction molaire. Nous avons proposé à un groupe d'expérimentateurs de réaliser une nouvelle série d'expériences sur le mélange eau-éthanol à plus haute température mais il semblerait que cela soit très difficile du fait de la forte tension de vapeur de l'éthanol, qui n'assurerait pas la fraction molaire très proprement à haute teneur en alcool. De fait ils pensaient juste pouvoir prédire éventuellement un signe mais pas une valeur précise. Pour ce faire la solution serait de réaliser des expériences sous pression, mais ce genre d'appareillage commence seulement à se répandre. Une telle expérience pourrait être envisagée dans quelques années, le temps de fiabiliser les méthodes et d'assurer la reproductibilité des résultats.

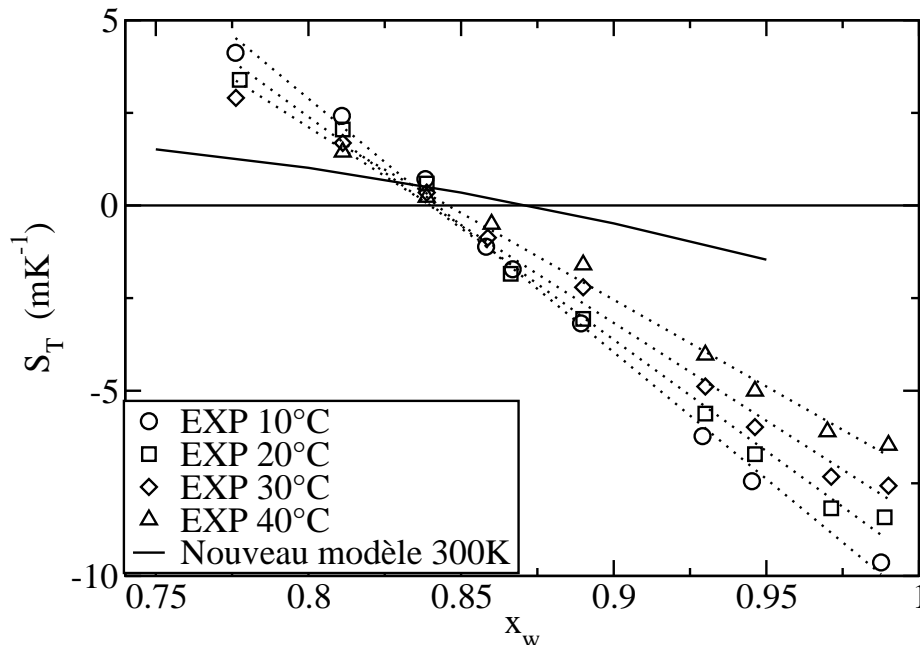


FIG. 6.8 – Étude en température du coefficient de Soret des mélanges eau-éthanol comparée à notre modèle.

6.5 Modèles simplifiés

Dans tout ce qui précède, nous avons pu montrer que notre modèle basé sur l'approche historique de Prigogine était en mesure de prédire quantitativement le coefficient de Soret. Le problème de cette approche est qu'elle nécessite une très grande précision sur la connaissance des coefficients de diffusion (ainsi que de la viscosité pour les corrections hydrodynamiques de taille finie), de l'ordre au maximum du pourcent, ce qui représente de gros efforts en simulation aujourd'hui. De fait les simulations à l'équilibre pour déterminer les enthalpies libres d'activation sont extrêmement longues, plus longues que les simulations hors équilibre! Par ailleurs l'interprétation des quantités d'activation est relativement délicate d'un point de vue physique. Ce que nous avons montré c'est qu'il s'agit de propriétés associées à des temps de l'ordre de grandeur des temps de transport diffusif. D'autres études sur ce système pour déterminer des quantités d'activations à partir des relaxations diélectriques ont montré des comportements très analogues à ceux que nous avons identifiés et concluent à l'existence de réelles inhomogénéités structurales dans le fluide. Par contre les temps caractéristiques associés à ces phénomènes

sont plutôt de l'ordre de quelques picosecondes, soit beaucoup plus courts que ceux que nous avons regardés. Un très gros enjeu à nos yeux aujourd'hui est de trouver une méthode relativement simple pour calculer ces propriétés de façon plus rapide. En particulier, en s'inspirant des idées d'Eyring [36], de Drickamer [74] et Prigogine [93, 94] deux groupes ont récemment développé une méthode pour estimer les propriétés d'activations à l'aide de données thermodynamiques. L'enthalpie libre d'activation est identifiée à l'enthalpie libre de vaporisation, elle-même exprimée comme une fraction de l'énergie de cohésion du fluide (à l'aide d'un paramètre τ_i). Le terme de Prigogine peut alors se réécrire comme :

$$S_{T,1} = -\frac{u_1/\tau_1 - u_2/\tau_2}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} T} - \frac{(v_2 - v_1)(\sum_i x_i u_i / \tau_i)}{(\sum_i x_i v_i) x_1 R T^2}$$

avec u_i l'énergie molaire partielle de la particule i , v_i le volume molaire partiel de la particule i . Il est communément admis que pour la plupart des fluides simples les paramètres τ_i ont des valeurs de l'ordre de 3 – 4. Néanmoins gardons bien en tête que ces paramètres doivent dépendre *a priori* de la fraction molaire ainsi que des paramètres thermodynamiques appliqués au système. La figure 6.9 reprend les résultats que nous avons présentés pour le système Lennard-Jones avec les paramètres $\psi_\varepsilon = 1.4$ et $k_{12} = 1.5$ pour des masses identiques. Nous avons choisi de prendre tous les paramètres τ_i égaux à 4 pour ce système. Ce modèle, initialement développé par Firoozabadi [62] est aujourd'hui largement utilisé par le groupe de Saghir [58, 88].

Le modèle de Firoozabadi donne une excellente prédiction du coefficient de Soret à l'aide de paramètres très faciles à mesurer numériquement. Par contre il ne contient aucun effet de masse puisqu'il est directement issu du modèle de Prigogine qui n'en contenait pas à l'origine. Par ailleurs, pour des systèmes simples comme les mélanges de sphères Lennard-Jones les paramètres τ_i peuvent être choisis constants égaux à 4. Ce serait sans doute moins le cas pour des systèmes plus compliqués comme eau-éthanol. Actuellement notre travail porte sur l'étude de ce genre d'approche, essayer de caractériser un peu ces quantités. Il s'agit en particulier de déterminer si ces paramètres dépendent de la fraction molaire et comment serait il possible de caractériser une telle dépendance. Par ailleurs nous cherchons à déterminer sur d'autres coefficients de transport (diffusion et viscosité) le champ d'application de ces approches pour des systèmes comme les nôtres pour caractériser les effets des interactions sur les propriétés dynamiques du fluide et tenter de les relier à des propriétés thermodynamiques si cela est possible.

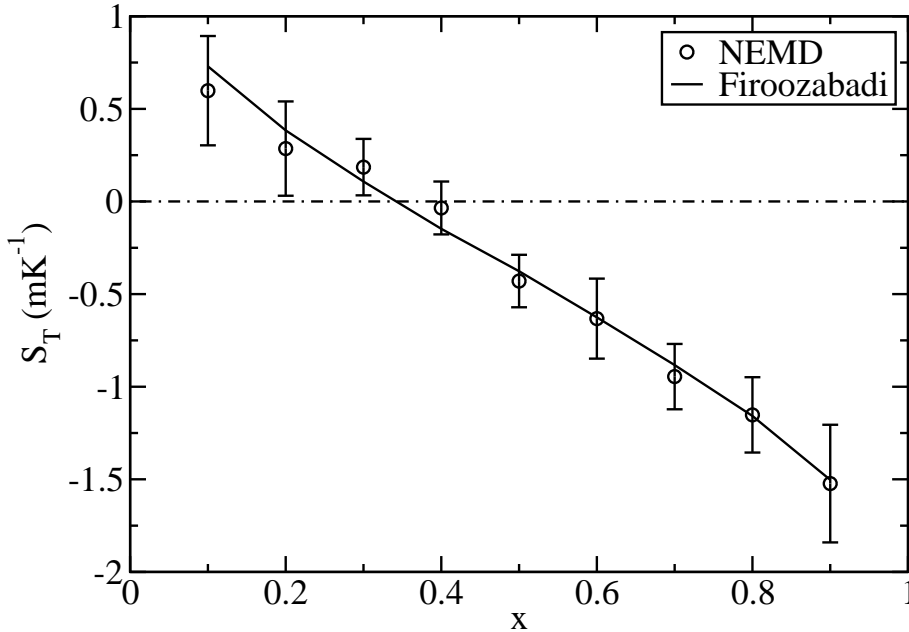


FIG. 6.9 – Application du modèle de Firoozabadi au système Lennard-Jones tel que $\psi_\varepsilon = 1.4$ et $k_{12} = 1.5$ et comparaison avec les données obtenues en hors équilibre ainsi que les prédictions des modèles de Haase et Kempers.

6.6 Conclusion

En conclusion de cette partie notons quelques résultats clef :

- Le modèle historique de Prigogine semble une approche sans doute très puissante physiquement pour la prédiction de coefficients de Soret, à condition de lui ajouter la dépendance en masse telle que nous l'avons fait.
- Notre modèle retrouve les comportements classiques habituels, et prédit de façon extrêmement précise le coefficient de Soret des mélanges simples. Dans le cas de mélanges « réalistes » complexes il existe des écarts mais nous sommes en mesure de les discuter. 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.
- Ce modèle possède bien entendu des défauts : il ne sera valide que dans le cas de mélanges suffisamment denses pour être dans un régime activé. Dans le cas contraire, une description de théorie cinétique des gaz est sans doute plus adaptée. Par ailleurs la répartition de la masse joue un effet réel dans

le phénomène de thermodiffusion mais nous ne sommes pas en mesure à ce niveau de proposer une méthode permettant de l'inclure.

- Une extension à notre modèle à l'aide d'une approche similaire à celle choisie par Firoozabadi pourrait conduire à une réelle efficacité dans la prédiction, à condition de caractériser de façon plus approfondie les paramètres ajustables impliqués.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

*Des adieux à jamais
oui je suis au regret
de te dire que je m'en vais
"Je suis venu te dire que je m'en vais"
Serge Gainsbourg*

7.1 Conclusions

Dans le chapitre 2 a été présenté un ensemble de questions et de problèmes qui se posent sur le phénomène de thermodiffusion. J'ai présenté par la suite les travaux de ma thèse qui se sont portés sur ces questions. Il existe en effet à présent un faisceau d'indices très nets qui permettent de dégager un ensemble de conclusions générales sur l'effet Soret :

- La dépendance en fraction molaire du coefficient de Soret est à présent comprise. Elle est directement donnée par la nature même des interactions entre particules ou molécules de types différents. Nous avons pu montrer que dans le cas où la nature de ces interactions change la pente du coefficient de Soret change avec la fraction molaire. Dans le cas contraire la pente reste la même et par conséquent la dépendance est linéaire. De nos études sur les systèmes Lennard-Jones nous avons pu même conclure à un mécanisme moléculaire imagé mais physiquement simple. Le coefficient de Soret à dilution infinie est donné par les interactions les plus grandes, et si les interactions croisées sont les plus favorables alors le composé quasi seul ira côté froid pour maximiser le gain d'énergie dans la région la plus dense du système. De plus nous savons à présent, grâce aux simulations eau-éthanol que nous avons réalisées, que les modèles et potentiels simples utilisés dans la littérature sont capable de

reproduire un coefficient de Soret non linéaire avec la fraction molaire. De fait cela montre bien que la nature* des interactions entre espèces ne dépend pas seulement des potentiels d'interaction mais de la répartition locale moyenne des objets, laissant de forts indices de l'existence d'inhomogénéités dans le fluide selon que la fraction molaire change pour des systèmes associés.

- Une difficulté majeure de l'effet Soret était la raison physique du changement de signe. Cette question reste à ce jour délicate. Certes pour les mélanges Lennard-Jones nous avons pu la corrélérer au changement de signe d'une quantité thermodynamique, Δh , mais dans le cas de l'eau, le modèle que nous avons développé, montre bien qu'il s'agit plutôt d'un effet conjoint des termes d'interactions, de différences de masses entre particules et sans doute d'autres paramètres encore. Par conséquent pour des systèmes composés d'édifices moléculaires relativement proches ; il sera difficile d'attribuer à une particularité unique un changement de signe du coefficient de Soret. Par contre pour des objets très similaires (masses très proches, chimie voisine) alors l'analyse thermodynamique sera suffisante. À l'opposée pour des objets très différents, et en faisant une extension d'un développement quasi additif comme nous l'avons fait tout au long de ce travail il ne restera finalement que les termes d'interactions, et le cas échéant, des contributions hydrodynamiques.
- L'origine de l'effet de masse dans le phénomène de thermodiffusion de notre point de vue tient sa source dans la question de l'aspect prédictif. C'est en écrivant de façon modifiée le modèle de Prigogine que nous avons pu donner une expression prédictive du coefficient de Soret. Cette nouvelle expression est quantitative sur les fluides Lennard-Jones. Elle est qualitative sur le mélange eau-éthanol, mais après avoir discuté les imperfections des potentiels, les erreurs quand à la qualité de prédiction ne peuvent être irrémédiablement attribuées à notre modèle ou aux potentiels. Une solution serait par exemple de réaliser une expérience à plus haute température même si l'on sait à présent que cela poserait des difficultés. Peut être peut-on imaginer réaliser cette expérience sous pression ?
- De la façon la plus générale qui soit nous avons pu valider et généraliser le mécanisme proposé par Drickamer pour l'effet Soret. Il s'agit d'un phénomène de diffusion croisé sous gradient de température pondéré barycentriquement par la masse relative du système. C'est en effet en mesurant des coefficients

*Il est à bien comprendre ici que les potentiels peuvent être identiques mais le paysage énergétiques local peut changer dramatiquement avec une faible variation de composition.

d'auto diffusion que nous avons réussi les prévisions les plus précises. Cette voie, longtemps mise à l'écart devrait à mon sens être beaucoup plus explorée.

Malheureusement beaucoup de questions restent encore sans réponses aujourd'hui. Nous n'avons pas en particulier eu le temps d'étudier des systèmes macromoléculaires. Je présenterai dans les perspectives de ce travail différentes difficultés à surmonter à présent pour continuer à progresser dans ce domaine.

7.2 Perspectives

7.2.1 Coefficients de transport

Actuellement nous continuons notre investigation des coefficients de transport de façon assez méthodique sur des systèmes Lennard-Jones dans les mêmes conditions que précédemment. En particulier pour essayer de comprendre et rationaliser le rôle fondateur des interactions dans les mélanges. Ce travail est réalisé avec Dominic Hunt de l'Imperial College de Londres, stagiaire Erasmus à l'université d'Orsay cette année. Pour le moment nous avons les résultats de viscosité à plusieurs températures pour essayer d'en déduire l'enthalpie d'activation associée selon la relation :

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{\Delta H^\#}{RT} \right]$$

On définit l'enthalpie d'activation d'excès de façon analogue à l'enthalpie d'excès :

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

Nous avons pour le moment des résultats pour le système ayant les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \psi_\varepsilon &= 1 \\ k_{12} &= 1.4 \end{aligned}$$

La figure 7.1 donne la viscosité en fonction de la fraction molaire pour la température correspondant à 1.5 fois la température critique de l'équimolaire. Cette viscosité passe par un maximum pour l'équimolaire. Cela se comprend aisément quand on considère que c'est pour l'équimolaire que les interactions sont les plus grandes, de fait la cohésion du fluide sera maximale et par conséquent le cisaillement sera le plus difficile. Par ailleurs en mesurant à plusieurs températures, comme pour la diffusion précédemment, la viscosité de ces fluides nous avons pu en déduire

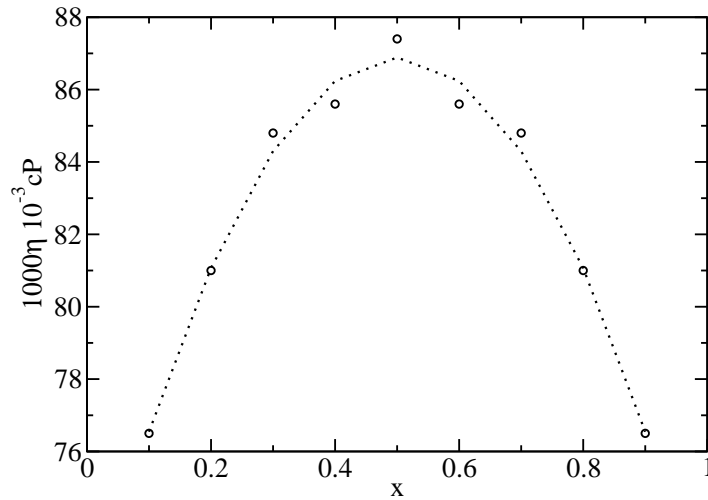


FIG. 7.1 – Viscosités des mélanges de Lennard-Jones considérés en fonction de la fraction molaire du mélange

l'enthalpie d'activation associée. La figure 7.2 présente les résultats obtenus pour ce système comparés à l'enthalpie mesurée au cours de la simulation. Les variations

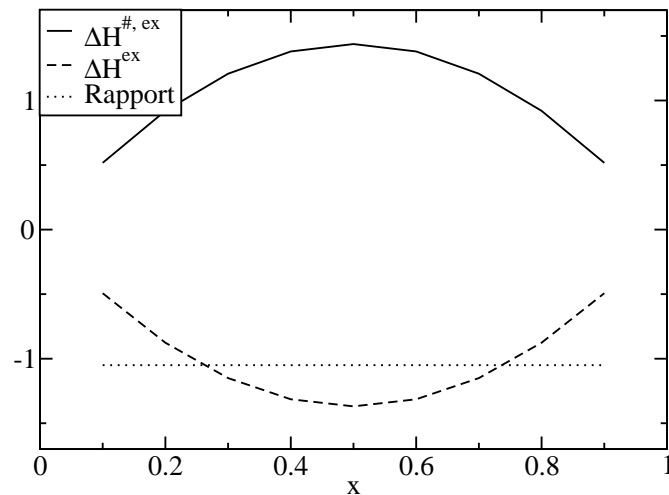


FIG. 7.2 – Enthalpie d'activation d'excès, enthalpie d'excès et rapport de ces deux quantités.

de viscosités peuvent parfois pour un même système se passer facilement sur de grandes échelles selon les conditions dans lesquelles on se place. Pour des systèmes

simples comme ceux-ci il semble que considérer l'enthalpie d'activation d'excès soit en réalité plus adapté que regarder la viscosité elle-même. Par ailleurs on constate pour ce système simple une dépendance linéaire simple entre les deux. On a même quasiment :

$$\Delta H^{\#,ex} = -\Delta H^{ex}$$

Ceci ne reste qu'un résultat préliminaire et nous attendons d'autres données pour approfondir cette question.

Il semble toutefois que la compréhension dans les fluides denses des phénomènes de transport soit intimement liée à la caractérisation thermodynamique de ces mêmes fluides. Je dirai ainsi que la compréhension à l'échelle moléculaire de ces phénomènes ne peut pas se faire sans une compréhension approfondie de la thermodynamique du système.

7.2.2 Effet Soret dans des systèmes simples

Quoique beaucoup d'auteurs et nous même ayons déjà beaucoup étudié l'effet Soret dans des systèmes simples il reste à ce jour beaucoup d'enjeu dans ce domaine. Les méthodologies sont certes bien validées aujourd'hui, il n'en reste pas moins que leur mise en œuvre est coûteuse en temps de calcul. Par ailleurs une compréhension approfondie des fluides dans leur structure sera une étape clef non seulement pour la thermodiffusion mais pour tout phénomène de transport. Aujourd'hui les outils ne manquent pas, mais si les aspects méthodologiques sont plutôt assez avancés les résultats sur la matière condensée restent peu nombreux, hors des effets au voisinage de la transition vitreuse. Beaucoup de zones d'ombres sont encore à explorer dans ces domaines, et j'exprimerai ici, ce qui reste mon point de vue, que les mélanges de Lennard-Jones sont loin d'avoir livré tous leurs secrets.

7.2.3 Prédicativité

Comme nous l'avons signalé les approches de Prigogine nous semblent aujourd'hui le bon point de départ pour l'aspect prédictivité. Néanmoins il faut noter le très fort coût en terme de temps de simulation pour l'opérateur pour obtenir des enthalpies libres d'activation de diffusion avec une statistique suffisante. De nos études sur les coefficients de transport et avec l'expertise apportée par la littérature proche des approches de Firoozabadi et Saghir nous espérons pouvoir apporter un modèle assez quantitatif à partir de données rapidement calculables. Une extension de notre modèle reste toutefois nécessaire pour prendre en compte les effets d'inertie entre particule (peut être avec une approche de champs moyen ?). Par ailleurs tenter

d'aller confronter notre modèle aux systèmes proches du point critique nous donnerai une bonne vision du chemin qu'il reste à parcourir.

7.2.4 Systèmes macromoléculaires

Je conclurai les perspectives par ce qui me semble être aujourd'hui le plus ouvert dans ce domaine. Les systèmes macromoléculaires posent en effet de vastes difficultés pour qui souhaite les modéliser. Et au-delà du simple aspect modélisation, dont ce n'est pas mon objectif de détailler ici, comment réaliser une étude pertinente en simulation. Étant données les remarques que j'ai déjà faite sur l'échelle de taille et de temps associée au type de simulation que l'on souhaite réaliser il apparaît assez inéluctable que la dynamique moléculaire ne sera pas l'outil de choix pour faire ces études. Une méthode étendue comme la DPD par exemple que nous avons déjà cité sera sans doute plus adaptée. Quelques études commencent d'ailleurs à naître sur la question mais un problème, à mon sens majeur, se pose à son tour : la comparaison aux expériences. Ces dernières mettent en jeu des systèmes faiblement concentrés la plupart du temps, ceci impliquerait un très grand nombre de particules « solvant ». Or une description implicite du solvant ne paraît pas raisonnable ici puisque ce sont justement les interactions croisées et leur modélisation qui déterminent le résultat obtenu. Une fois données toutes ces difficultés il reste très stimulant de s'intéresser à cet aspect : pouvoir visualiser l'existence, ou non, d'effet hydrodynamique, pouvoir départager la dépendance en taille citée dans le chapitre 2 etc... Autant de questions qui restent encore sans réponse à l'heure actuelle.

Annexe A

Compléments sur la dépendance en température du coefficient de Soret

Rappelons ce que nous avons vu dans le chapitre 2 : Certains mélanges montrent l'existence d'un point pour lequel le coefficient de Soret reste invariant quelle que soit la température moyenne. J'avais alors indiqué qu'il est possible de montrer que les dépendances en température et fraction molaire peuvent se séparer en simple produit. Une justification est donnée ici. Supposons le cas le plus général dans nos hypothèses : le coefficient de Soret à plusieurs températures passe toujours par le même point pour la même concentration. Notons cette valeur S_T^0 pour x_0 . Définissons à présent le coefficient de Soret réduit : ϕ égal à :

$$\phi(x, T) = S_T - S_T^0$$

D'après nos hypothèses, il vient directement que :

$$\begin{aligned}\phi(x_0, T) &= 0 \\ \left. \frac{\partial \phi}{\partial T} \right|_{x_0} &= 0\end{aligned}$$

De cela on tire l'équation différentielle générale :

$$\phi + T_0 \frac{\partial \phi}{\partial T} = 0$$

avec T_0 une constante pour dimensionner l'équation. La solution générale de cette équation s'écrit telle que :

$$\phi = \phi_0 e^{-T/T_0}$$

Notons qu'en $x = x_0$, $\phi_0(x_0) = 0$. Par ailleurs, cette équation différentielle obtenue en un point particulier peut être étendue localement par continuité, par conséquent, les systèmes se comportant ainsi doivent, au moins localement en concentration, pouvoir se mettre sous la forme :

$$S_T = S_T^0 + f(x)e^{-T/T_0}$$

Dans ce cas, le couplage concentration et température se fait par simple produit.

Annexe B

Coefficient de Soret et paramètres d'interactions

Dans cette annexe sont présentés les résultats obtenus pour le coefficient de Soret des divers systèmes Lennard-Jones que nous avons étudié. Le choix ici fait pour ne pas surcharger les figures est de représenter ces résultats tels que : le paramètre d'interactions directes ψ_ε est fixé et les trois courbes sont les trois paramètres d'interactions croisés qui ont été étudiés : 1.35, 1.5 et 1.75. Les résultats étant analogues à ceux présentés dans le chapitre 4 nous renvoyons le lecteur à ce chapitre pour les analyses et conclusions associées. Les figures B.1 B.2 B.3 B.4 présentent ces résultats pour les paramètres d'interactions directes de valeurs 1.2, 1.4, 1.6 et 1.8.

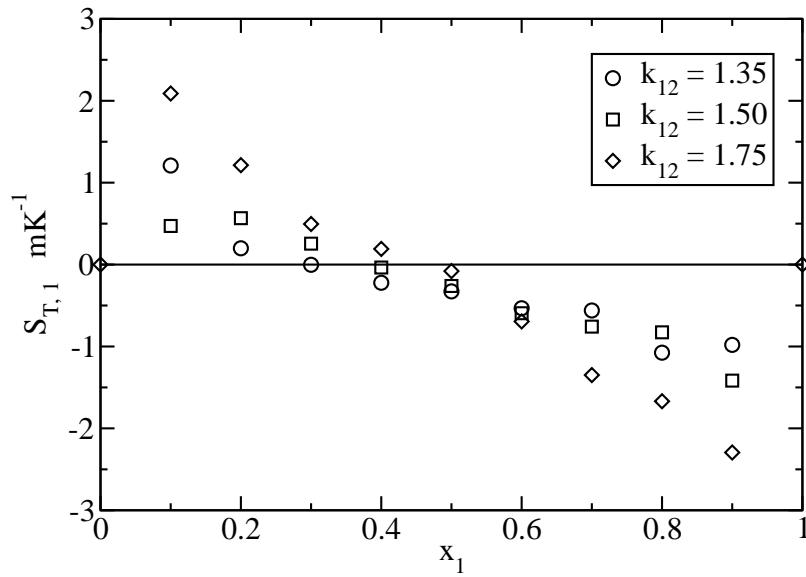


FIG. B.1 – Coefficients de Soret des mélanges Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes égal à 1.2 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

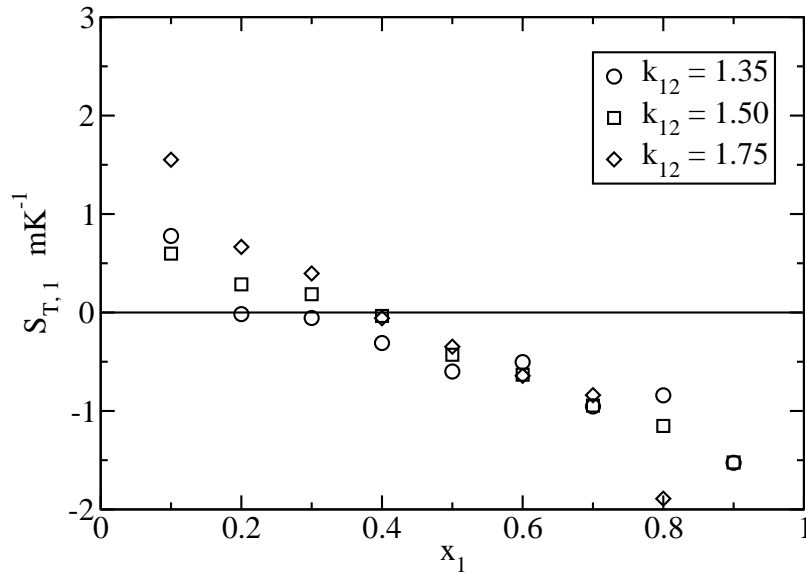


FIG. B.2 – Coefficients de Soret des mélanges Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes égal à 1.4 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

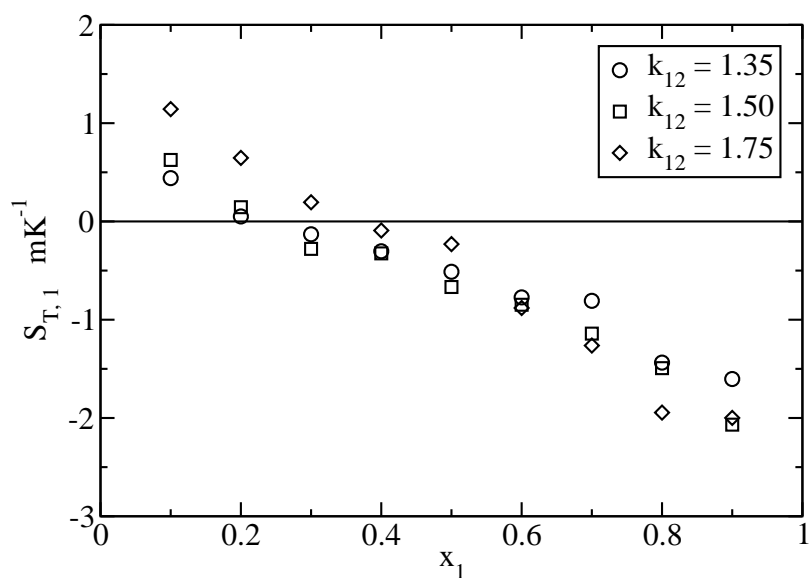


FIG. B.3 – Coefficients de Soret des mélanges Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes égal à 1.6 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

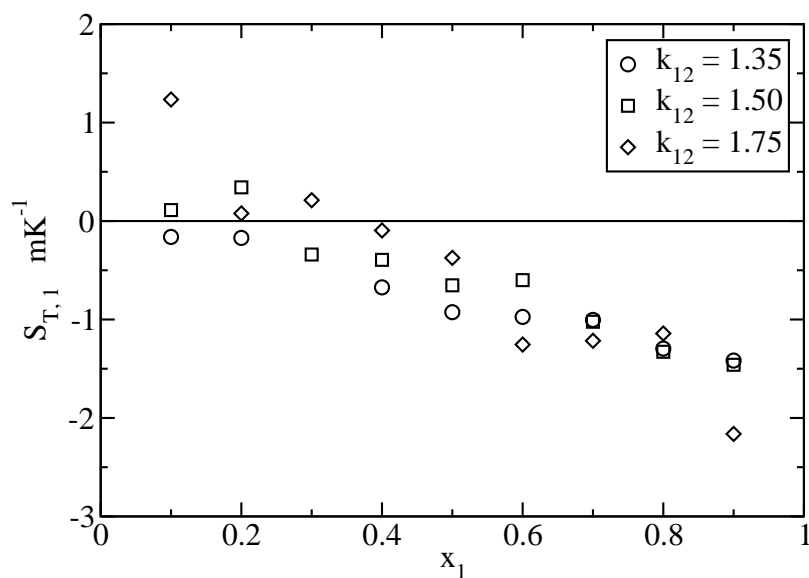


FIG. B.4 – Coefficients de Soret des mélanges Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes égal à 1.8 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

Annexe C

Propriétés thermodynamiques et paramètres d'interactions

Dans cette annexe sont présentés les résultats obtenus pour les propriétés thermodynamiques des divers systèmes Lennard-Jones que nous avons étudié. Le choix de représentation est identique à celui de l'annexe précédente. Les résultats analogues à ceux du chapitre 5, nous renvoyons le lecteur à ce chapitre pour l'analyse et les conclusions qu'ils offrent. Ainsi les figures C.1 C.1 C.1 C.1 donnent les courbes de Δh en fonction de la fraction molaire pour des valeurs de paramètres d'interactions directes respectivement égaux à 1.0, 1.2, 1.6 et 1.8 et à chaque fois pour les trois valeurs de paramètres d'interactions croisées étudiés 1.35, 1.50 et 1.75.

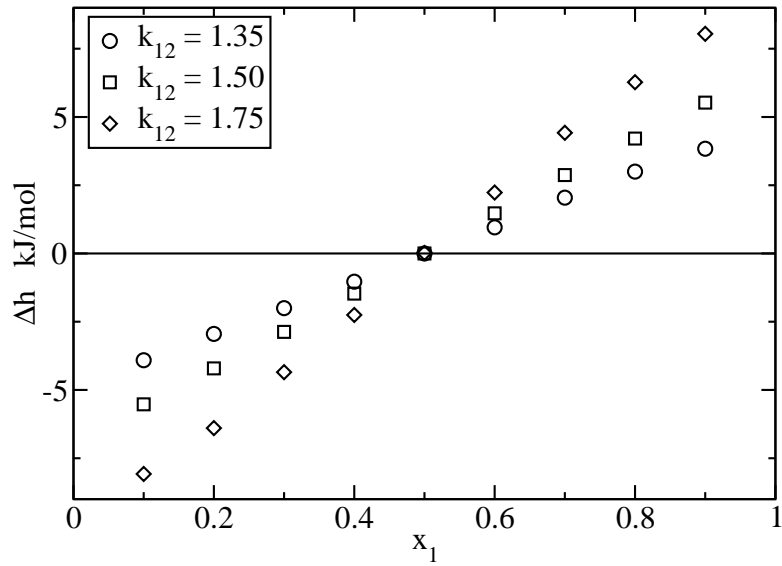


FIG. C.1 – Courbes de Δh pour nos systèmes Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes fixé égal à 1.0 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

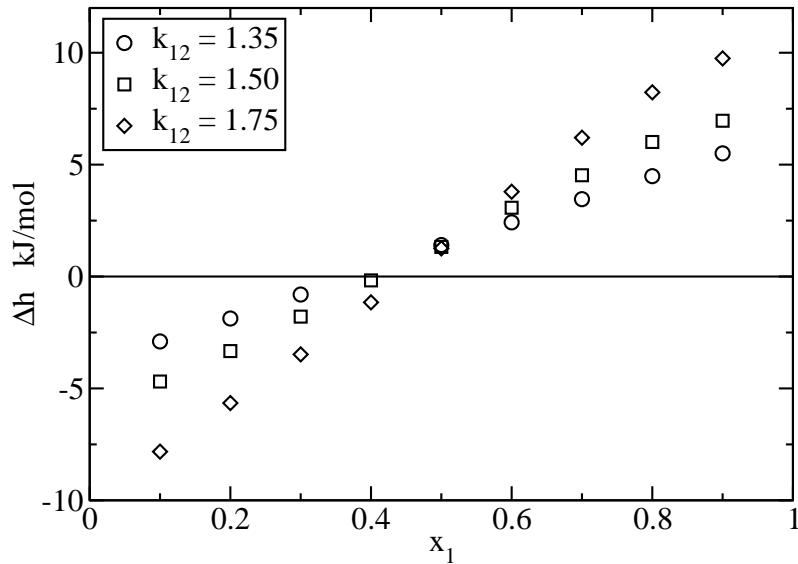


FIG. C.2 – Courbes de Δh pour nos systèmes Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes fixé égal à 1.2 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

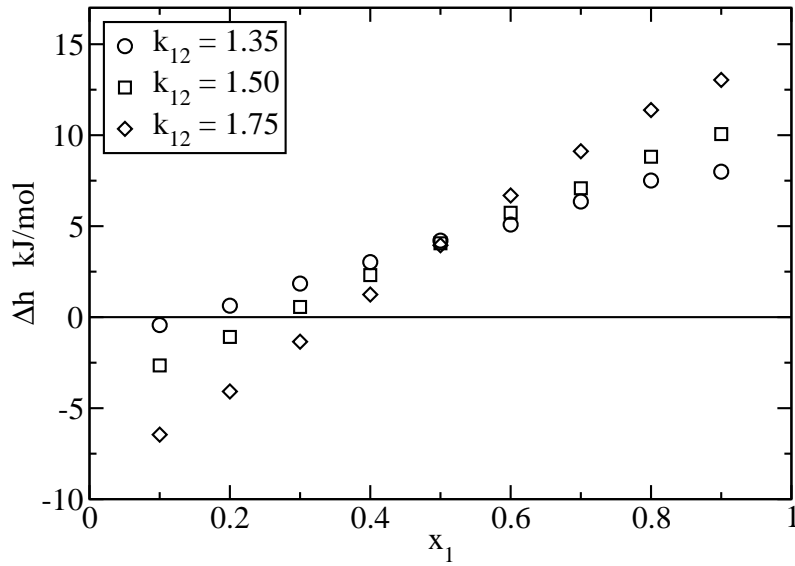


FIG. C.3 – Courbes de Δh pour nos systèmes Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes fixé égal à 1.6 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

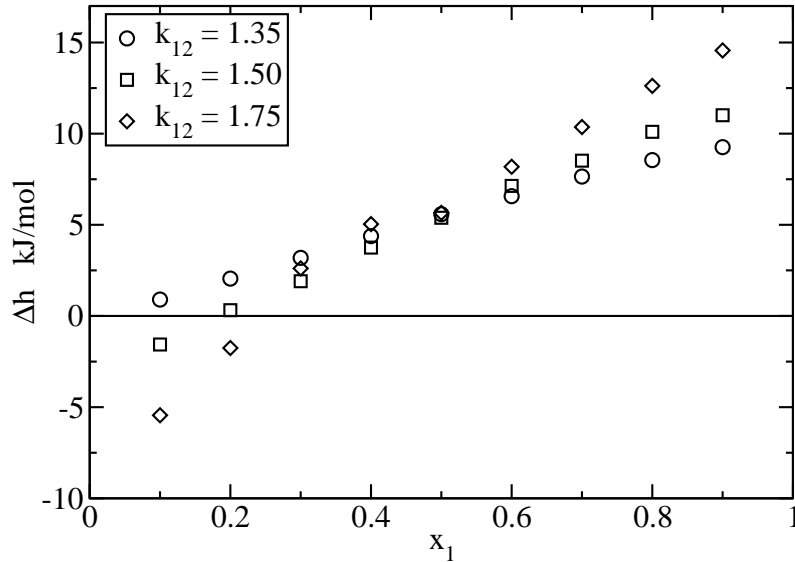


FIG. C.4 – Courbes de Δh pour nos systèmes Lennard-Jones pour un paramètre d'interactions directes fixé égal à 1.8 et pour les trois paramètres d'interactions croisées étudiés.

Annexe D

Comparaison entre deux modèles d'eau

Nous avons initialement choisi d'utiliser le potentiel TIP4P pour l'eau. Puis en obtenant les courbes d'excès dans le mélange eau éthanol nous avons constaté un décalage en température. Nous avons alors décidé de prendre sa version la plus récente, TIP4P 2005 qui donne de meilleurs résultats [59]. La figure D.1 présente en effet les courbes d'enthalpies d'excès obtenues à partir des deux types de potentiel à une température de 300K. Il apparaît très clairement sur ces courbes que le potentiel TIP4P 2005 présente une très grande avancée par rapport au modèle TIP4P sur ce système car il permet de se rapprocher qualitativement très fortement du comportement expérimental déjà présenté dans cette thèse. Il reste néanmoins seulement qualitatif.

L'amélioration entre les deux types de potentiels qui sont essentiellement de la même structure a été d'augmenter le dipole de l'eau de ce modèle pour reproduire plus fidèlement sa valeur en phase dense. Les charges ont été augmentées en valeur absolue ainsi que la distance qui les sépare. Par ailleurs le paramètre énergétique de Van der Waals a lui même été augmenté, sans doute pour accroître la cohésion au sein du fluide. Notons quand même que le coefficient de diffusion a été fortement diminué par ces modifications (mais l'écart à l'expérience rapporté par les auteurs est comparable avec celui du potentiel originel [59]). De fait pour améliorer encore l'accord à l'expérience en changeant la valeur de ces paramètres de la même façon ne saurait être pertinente au risque de perdre totalement l'accord qualitativement bon sur les propriétés de diffusion. Pour le type de travail que nous avons effectué qui cherchait plus à comprendre des phénomènes dans leur globalité plutôt que d'aller modéliser quantitativement très précisément un système donné ce type de potentiel est tout à fait adapté. Par contre pour une vision plus détaillée une

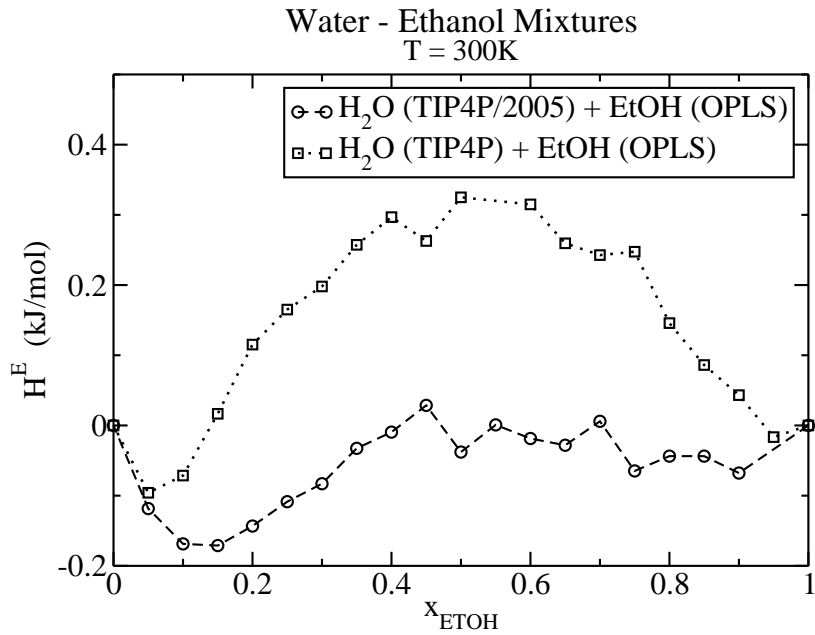


FIG. D.1 – Courbes d'enthalpies d'excès des mélanges eau éthanol pour des systèmes où l'eau est modélisée par le potentiel TIP4P original et pour des systèmes où l'eau est modélisée via le potentiel amélioré TIP4P 2005.

approche plus complexe des potentiels d'interactions devra être fait. À ce jour les nouvelles approches qui prennent en compte la polarisabilité semble donner des résultats très prometteurs [51], en contre partie le coût en temps de calcul devra être pris en compte pour ce genre d'étude.

Bibliographie

- [1] A. Fernández-Ramoz and J.A. Miller and S.J. Klippenstein and D.G. Truhlar. *Chem. Rev.*, 106 :4518–4584, 2006.
- [2] A. Perronace and G. Ciccotti and F. Leroy and A.H. Fuchs and B. Rousseau. *Phys. Rev. E*, 66(3) :031201, Sep 2002.
- [3] A.H. Michels and M. Wijker and H. Wijker. *Physica*, 15 :627, 1949.
- [4] P.-A. Artola, B. Rousseau, and G. Galliero. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(33) :10963–10969, AUG 20 2008.
- [5] A. Becker, W. Köhler, and B. Muller. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Phys. Chem. Chem. Phys.*, 99(4) :600–608, APR 1995.
- [6] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L’Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. *Science*, 310(5755) :1797–1800, 2005.
- [7] P. Bordat, D. Reith, and F. Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 115(19) :8978–8982, 2001.
- [8] M.M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J.A. Madariaga, C.M. Santamaria, and J.J. Valencia. *J. Phys.-Cond. Mat.*, 10(15) :3321–3331, APR 20 1998.
- [9] M. Braibanti, D. Vigolo, and R. Piazza. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10), MAR 14 2008.
- [10] E. Bringuier. *Phil. Mag.*, 87(6) :873–883, FEB 21 2007.
- [11] E. Bringuier and A. Bourdon. *Phys. Rev. E*, 67(1, Part 1), JAN 2003.
- [12] E. Bringuier and A. Bourdon. *PHYSICA A*, 385(1) :9–24, NOV 1 2007.
- [13] C. Debuschewitz and W. Köhler. *Phys. Rev. Lett.*, 87(5) :055901, 2001.
- [14] C. Ludwig. *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, (20) :539, 1859.
- [15] C. Soret. *Arch. Sci. Phys. Nat.*, (2) :48, 1879.
- [16] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474, 1985.
- [17] J. Colombani, G. Galliero, B. Duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel, and P.A. Bopp. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(2) :313–321, 2002.

- [18] J. Colombani, G. Galliero, B. Duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel, and P.A. Bopp. *Phil. Mag.*, 83(17-18) :2087–2095, JUN 11 2003. 5th International Meeting of the Thermodiffusion, LYNGBY, DENMARK, AUG 05-09, 2002.
- [19] B. Smit D. Frenkel. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, London, 2nd edition, 2002.
- [20] D. Longree and J.C. Legros and G. Thomaes . *J. Phys. Chem.*, 84 :3480–3483, 1980.
- [21] D. Wu and D.A. Kofke. *J. Chem. Phys*, 121(18) :8742, 2004.
- [22] D. Wu and D.A. Kofke. *J. Chem. Phys.*, 123 :054103, 2005.
- [23] D. Wu and D.A. Kofke. *J. Chem. Phys.*, 123 :084109, 2005.
- [24] D. Wu and D.A. Kofke. *J. Chem. Phys.*, 122 :204104, 2005.
- [25] D.A. Kofke. *Fluid Phase Equilib.*, 228-229 :41–48, 2005.
- [26] M. López de Haro, E.G.D. Cohen, and J.M. Kincaid. *J. Chem. Phys.*, 86(2) :963–975, 1987.
- [27] V.K. de Souza and D.J. Wales. *J. Chem. Phys.*, 129(16), OCT 28 2008.
- [28] J.K.G. Dhont. *J. Phys. Chem.*, 120(3) :1632–1641, 2003.
- [29] J.K.G. Dhont. *J. Phys. Chem.*, 120(3) :1642–1653, 2003.
- [30] S. Duhr and D. Braun. *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 103(52) :19678–19682, DEC 26 2006.
- [31] S. Duhr and D. Braun. *Phys. Rev. Lett.*, 96(16), APR 28 2006.
- [32] J.F. Dutrieux, J.K. Platten, G. Chavepeyer, and M.M. Bou-Ali. *J. Phys. Chem. B*, 106(23) :6104–6114, JUN 13 2002.
- [33] D.W. Pohl. *Phys. Lett. A*, (77) :53, 1980.
- [34] J. Farago, B. Rousseau, and P.-A. Artola. *J. Chem. Phys.*, 125(16), OCT 28 2006.
- [35] S. Fayolle, T. Bickel, and A. Wurger. *Phys. Rev. E*, 77(4, Part 1), APR 2008.
- [36] G. Glasstone and K. J. Laidler and H. Eyring. *Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1941.
- [37] G. Thomaes. *J. Chem. Phys.*, (25) :32, 1956.
- [38] G. Wittko and W. Köhler. *J. Chem. Phys.*, 123 :014506, 2005.
- [39] G. Galliéro. *Fluid Phase Equilib.*, 224 :13–22, 2004.
- [40] G. Galliero, M. Bugel, B. Duguay, and F. Montel. *J. Non-Eq. Therm.*, 32(3) :251–258, 2007.

- [41] G. Galliero, J. Colombani, P.A. Bopp, B. Duguay, J.P. Caltagirone, and F. Montel. *PHYSICA A*, 361(2) :494–510, MAR 1 2006.
- [42] G. Galliero, B. Duguay, J.P. Caltagirone, and F. Montel. *Fluid Phase Equilib.*, 208(1-2) :171–188, JUN 15 2003.
- [43] G. Galliero, B. Duguay, J.P. Caltagirone, and F. Montel. *Phil. Mag.*, 83(17-18) :2097–2108, JUN 11 2003. 5th International Meeting of the Thermodiffusion, LYNGBY, DENMARK, AUG 05-09, 2002.
- [44] G. Galliero and S. Volz. *J. Chem. Phys.*, 128(6), FEB 14 2008.
- [45] J.C. Giddings, M.E. Hovingh, and G.H. Thompson. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(24) :4291–4294, 1970.
- [46] M. Giglio and A. Vendramini. *Phys. Rev. Lett.*, 34(10) :561–564, Mar 1975.
- [47] X. Guerrault, B. Rousseau, and J. Farago. *J. Chem. Phys.*, 121(13) :6538–6546, OCT 1 2004.
- [48] H. Korshing and K. Wirtz. *Ber. Dtsch Chem. Ges.*, 73 :273, 1940.
- [49] B. Hafskjold, T. Ikeshoji, and S.K. Ratkje. *Mol. Phys.*, 80(6) :1389–1412, 1993.
- [50] W.G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [51] C. Houriez, N. Ferre, M. Masella, and D. Siri. Prediction of nitroxide hyperfine coupling constants in solution from combined nanosecond scale simulations and quantum computations. *J. Chem. Phys.*, 128(24), 2008.
- [52] I. Prigogine. North-Holland Publishing Company, 1957.
- [53] I. Prigogine and D. Kondepudi. Éditions Odile Jacob, 1999.
- [54] S. Iacopini and R. Piazza. *Europhys. Lett.*, 63(2) :247–253, JUL 2003.
- [55] J. Schirdewahn and A. Klemm and L. Waldmann. *Z. Naturforsch*, 16a :133–138, 1960.
- [56] J. Vidal. Éditions Technip, Paris, 1997.
- [57] J.G. Kirkwood. Gordon and Breach, 1968.
- [58] C.G. Jiang, M.Z. Saghir, S. Derawi, and M. Kawaji. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 30 :337–358, 2005.
- [59] J.L.F. Abascal and C. Vega. *J. Chem. Phys.*, 123(23) :23450, 2005.
- [60] J.K. Johnson, J.A. Zollweg, and K.E. Gubbins. *Mol. Phys.*, 78(3) :591–618, 1993.
- [61] J.P. Hansen and I.R. McDonald. Academic Press INC. (LONDON) LTD, first edition, 1976.

- [62] K. Shukla and A. Firoozabadi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 :3331–3342, 1998.
- [63] K. Wirtz. *Z. Naturforschung*, 3a :672, 1948.
- [64] L.J.T.M. Kempers. *J. Chem. Phys.*, 90(11) :6541–6548, JUN 1 1989.
- [65] L.J.T.M. Kempers. *J. Chem. Phys.*, 115(14) :6330–6341, 2001.
- [66] J.M. Kincaid and B. Hafskjold. *Mol. Phys.*, 82(6) :1099–1114, AUG 20 1994.
- [67] J.M. Kincaid, X. Li, and B. Hafskjold. *FLUID PHASE EQUILIBRIA*, 76 :113–121, AUG 21 1992. 11TH SYMP ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES, BOULDER, CO, JUN 23-27, 1991.
- [68] W. Köhler and P. Rossmanith. *J. Phys. Chem.*, 99(16) :5838–5847, 1995.
- [69] W. Köhler and P. Rossmanith. *J. Phys. Chem.*, 99(16) :5838–5847, APR 20 1995.
- [70] W. Köhler and R. Schafer. volume 151 of *Adv. Polym. Sci.*, pages 1–59. SPRINGER-VERLAG BERLIN, HEIDELBERGER PLATZ 3, D-14197 BERLIN, GERMANY, 2000.
- [71] F. Lahmar and B. Rousseau. *POLYMER*, 48(12) :3584–3592, JUN 4 2007.
- [72] C. Leppla and S. Wiegand. *Phil. Mag.*, 83(17-18) :1989–1999, JUN 11 2003. 5th International Meeting of the Thermodiffusion, LYNGBY, DENMARK, AUG 05-09, 2002.
- [73] W.B. Li, P.N. Segre, R.W. Gammon, J.V. Sengers, and M. Lamvik. *J. Chem. Phys.*, 101(6) :5058–5069, SEP 15 1994.
- [74] L.J. Tichacek and W.S. Kmak and H.G. Drickamer. *J. Chem. Phys.*, 60 :660–665, 1956.
- [75] G.J. Martyna. *Mol. Phys.*, 87(5) :1117–1157, 1996.
- [76] E. Matteoli and G.A. Mansoori. *J. Chem. Phys.*, 103(11) :4672–4677, 1995.
- [77] K.I. Morozov. *J. Exp. Theor. Phys.*, 88(5) :944–946, MAY 1999.
- [78] K.I. Morozov. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201 :248–251, JUL 1999. 8th International Conference on Magnetic Fluids (ICMF), TIMISOARA, ROMANIA, JUN 29–JUL 03, 1998.
- [79] M.P. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1987.
- [80] F. Müller-Plathe and P. Bordat. volume 640 of *LECTURE NOTES IN PHYSICS*, pages 310–326, HEIDELBERGER PLATZ 3, D-14197 BERLIN, GERMANY, 2004. European Sci Fdn Network; Finnish Natl Grad Sch Mat Phys; Helsinki Inst Phys; Helsinki Univ Technol; Sci Comp Ltd; City

- Espoo, SPRINGER-VERLAG BERLIN. International Summer School on Novel Methods in Soft Matter Simulations (SOFTSIMU 20020), Helsinki, FINLAND, MAY 31-JUN 06, 2002.
- [81] C. Nieto-Draghi, J. Bonet Ávalos, and B. Rousseau. *J. Chem. Phys.*, 122 :114503, 2005.
- [82] O. Ecenarro and J.A. Madariaga and J.L. Navarro and C.M. Santamaria and M.M. Bou-Ali and J.A. Carrion and J.M. Saviron. *Entropie*, 30(184) :68–72, 1994.
- [83] L. Onsager. *Phys. Rev.*, 37(4) :405–426, Feb 1931.
- [84] L. Onsager. *Phys. Rev.*, 38(12) :2265–2279, Dec 1931.
- [85] P.-A. Artola and B. Rousseau. *Phys. Rev. Lett.*, 98(12) :125901, 2007.
- [86] P. Kolodner and H. Williams and C. Moe. *J. Chem. Phys.*, 88 :6512, 1988.
- [87] P. Urteaga and F. Plantier and M.M. Bou-Ali and H. Bataller. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2008.
- [88] S. Pan, C. Jiang, Y. Yan M. Kawaji, and M.Z. Saghir. *JNET*, 31 :1–25, 2005.
- [89] R. Piazza and A. Guarino. *Phys. Rev. Lett.*, 88(20), MAY 20 2002.
- [90] R. Piazza and A. Parola. *J. Phys.-Cond. Mat.*, 20(15), APR 16 2008.
- [91] J.K. Platten, M.M. Bou-Ali, P. Costeseque, J.F. Dutrieux, W. Kohler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko. *Phil. Mag.*, 83(17-18) :1965–1971, JUN 11 2003. 5th International Meeting of the Thermodiffusion, LYNGBY, DENMARK, AUG 05-09, 2002.
- [92] J.K. Platten, M.M. Bou-Ali, and J.F. Dutrieux. *J. Phys. Chem. B*, 107(42) :11763–11767, OCT 23 2003.
- [93] I. Prigogine, L. De Brouckère, and R. Amand. *Physica XVI*, (7-8) :577–598, 1950.
- [94] I. Prigogine, L. De Brouckère, and R. Amand. *Physica XVI*, (11-12) :851–860, 1950.
- [95] S.A. Putnam, D.G. Cahill, and G.C.L. Wong. *Langmuir*, 23(18) :9221–9228, AUG 28 2007.
- [96] R. Kubo and M. Toda and N. Hashitsume. *Statistical Physics II*.
- [97] R. Piazza and A. Guarino. *Phys. Rev. Lett.*, 88(20) :208302, May 2002.
- [98] J. Rauch and W. Kohler. *Phys. Rev. Lett.*, 88(18), MAY 6 2002.
- [99] D. Reith and F. Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 112(5) :2436–2443, 2000.

- [100] W. M. Rutherford. *J. Chem. Phys.*, 81(12) :6136–6139, 1984.
- [101] W. M. Rutherford. *J. Chem. Phys.*, 86(1) :397–399, 1987.
- [102] W. M. Rutherford. *J. Chem. Phys.*, 86(9) :5217–5218, 1987.
- [103] W. M. Rutherford. *J. Chem. Phys.*, 90(1) :602–603, 1989.
- [104] S. Nosé. *J. Chem. Phys.*, 72, 1984.
- [105] S. Sieniutycz. *Open Sys. & Information Dyn.*, 11 :185–202, 2002.
- [106] S. Wiegand. *Entropie*, (218) :69, 1999.
- [107] M.P. Santos, S.L. Gomez, E. Bringuier, and A.M. Neto Figueiredo. *Phys. Rev. E*, 77(1, Part 1), JAN 2008.
- [108] T. Sato, A. Chiba, and R. Nozaki. *J. Chem. Phys.*, 110(5) :2508–2521, FEB 1 1999.
- [109] M.E. Schimpf and J.C. Giddings. *Macromol.*, 20(7) :1561–1563, JUL 1987.
- [110] M.E. Schimpf and J.C. Giddings. *J. Pol. Sci. Part B-Pol. Phys.*, 27(6) :1317–1332, MAY 1989.
- [111] S.N. Semenov and M.E. Schimpf. *Phys. Rev. E*, 72(4, Part 1), OCT 2005.
- [112] P. Sindzigre, G. Ciccotti, C. Massobrio, and D. Frenkel. *Chem. Phys. Lett.*, 136(1) :35–41, 1987.
- [113] P. Sindzigre, C. Massobrio, C. Ciccotti, and D. Frenkel. *Chem. Phys.*, 129 :213–224, 1989.
- [114] S.R. De Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland Publishing Company Amsterdam-London, 1969.
- [115] S. Wiegand. *Journal of Physics : Cond. Mat.*, 16 :R357–R379, 2004.
- [116] S. Wiegand and W. Kohler. volume 584 of *LECTURE NOTES IN PHYSICS*, pages 189–210, HEIDELBERGER PLATZ 3, D-14197 BERLIN, GERMANY, 2002. Deutsch Forsch Gemeinsh; Bavarian State Minist Educ, Culture, Sci & Art; Emil Warburg Fdn; Wyatt Technol Germany; Max Planck Inst Polymer Res, SPRINGER-VERLAG BERLIN. 4th International Meeting on Thermodiffusion (IMT4), BAYREUTH, GERMANY, SEP, 2000.
- [117] G. Wittko and W. Kohler. *EPL*, 78(4), 2007.
- [118] G. Wittko and W. Kohler. *Phil. Mag.*, 83(17-18) :1973–1987, JUN 11 2003. 5th International Meeting on Thermodiffusion, LYNGBY, DENMARK, AUG 05-09, 2002.
- [119] G. Wittko and W. Köhler. *On the temperature dependance of isotopically substituted organic liquid mixtures IN Thermodiffusion : Basics & Applications*

Ed. by Prof. MM. Bou-Ali and Prof. J.K. Platten. Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, San Sebastian, 2006.

- [120] W.L. Jorgensen and D.S. Maxwell and J. Tirado Rives. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(45) :11225–11236, 1996.
- [121] A. Wurger. *Phys. Rev. Lett.*, 98(13), MAR 30 2007.
- [122] A. Wurger. *Phys. Rev. Lett.*, 102(7), FEB 20 2009.
- [123] I.C. Yeh and G. Hummer. *J. Phys. Chem. B*, 108(40) :15873–15879, OCT 7 2004.
- [124] K.J. Zhang, M.E. Briggs, R.W. Gammon, and J.V. Sengers. *J. Chem. Phys.*, 104(17) :6881–6892, MAY 1 1996.
- [125] M. Zhang and F. Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 123 :124502, 2005.
- [126] M. Zhang and F. Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 125(12), SEP 28 2006.