MÉMOIRE DE THÈSE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

en Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459

Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique LMCT
à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ICSM

Modélisation multi-échelle de solutions organiques et systèmes interfaciaux pour l'extraction liquide-liquide

Présenté par Marin Vatin
le 8 mars 2022

sous la direction de Jean-François Dufrêche et Philippe Guilbaud

devant le jury composé de

Marie-Liesse Doublet, CNRS, ICGM, Université de Montpellier	**Présidente du jury**
Aurélien Perera, CNRS, LPTMC, Sorbonne Université	**Rapporteur**
Rachel Schurhammer, Professeur, CMC, Université de Strasbourg	**Rapporteur**
Hélène Berthoumieux, CNRS, LPTMC, Sorbonne Université	**Examinatrice**
Daniel Borgis, CNRS, PASTEUR, École normale supérieure – Sorbonne Université	**Examinateur**
Fabienne Testard, CEA/DRF, IRAMIS, Université Paris-Saclay	**Examinatrice**
Jean-François Dufrêche, Professeur, ICSM, Université de Montpellier	**Directeur de thèse**
Philippe Guilbaud, CEA/DES, ISEC, Université de Montpellier	**Directeur de thèse**
Magali Duvail, CEA/DRF, ICSM, Université de Montpellier	**Invitée**

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Je remercie les membres du jury, Aurélien Perera, Rachel Schurhammer, en tant que rapporteurs, Hélène Berthoumieux, Daniel Borgis, Marie-Liesse Doublet et Fabienne Testard, en tant qu'examinateurs, d'avoir pris en charge l'évaluation de mon travail de thèse ; Jean-François Dufrêche, Magali Duvail et Philippe Guilbaud de l'avoir dirigé ; Hélène Berhoumieux encore, Sylvain Courrech du Pont, Christophe Deroulers, Marc Durand, Jean-Baptiste Fournier, Julien Tailleur et Frédéric van Wijland, mes enseignants de licence et de master ; Amaury Coste, Sébastien Le Crom, Asmae Elmaangar, Yann Foucaud, Elise Guerinoni, Lolita Hilaire, Ludovic Jami, Mario Spadina, Simon Stemplinger et Kunyu Wang, mes camarades de bureau et de laboratoire ; Diego Moreno Martinez, avec qui j'ai collaboré ; Héloïse Samie pour certaines des illustrations des premières pages de ce mémoire ; ma mère, mon père pour m'avoir lu et relu ; Geoffroy, Mathieu, avec qui j'ai longuement et souvent discuté ; Tania, Zijie et Zijun, mes covoitureurs des premiers temps, Charly, Martin, Maxime et Eugénie, mes colocataires diurnes et l'ensemble des personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer au cours de ces quelques années passées entre Marcoule et Avignon.

À ma grand-mère, Niné.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Rappels et méthodes **11**
1.1 Théories de la thermodynamique et de la physique statistique 11
1.1.1 Description macroscopique d'un système 12
1.1.2 Description microscopique d'un système 13
1.2 Principes des simulations moléculaires 23
1.2.1 Avant la simulation 24
1.2.2 Pendant la simulation 30
1.2.3 Après la dynamique 34

2 Interface liquide-liquide **43**
2.1 Introduction 43
2.2 Forme de l'interface d'un mélange liquide binaire : approche théorique . . . 45
2.2.1 Idée du développement théorique 45
2.2.2 Cas d'un système bidimensionnel carré 46
2.2.3 Cas d'un système bidimensionnel rectangulaire 48
2.2.4 Cas d'un système tridimensionnel 50
2.3 Modélisation à l'échelle moléculaire de la forme d'une interface liquide-liquide 53
2.4 Effets dus à la courbure de l'interface 55
2.4.1 Modélisation des effets de courbure de l'interface 55
2.4.2 Modèle de Tolman 56
2.4.3 Modèle de d'Helfrich 62
2.5 Conclusion 66

3 Agrégation en phase organique en présence d'eau **73**
3.1 Introduction 73
3.2 Simulation de dynamique moléculaire d'une solution organique contenant du DMDOHEMA 75
3.2.1 Système d'étude 75
3.2.2 Simulation du système par dynamique moléculaire 75
3.2.3 Structure de la solution à l'équilibre 76
3.3 Mise en évidence des agrégats 78
3.3.1 Idée de la méthode 78
3.3.2 Application de la méthode 83
3.3.3 Distribution des agrégats dans la phase organique 83
3.4 Thermodynamique de l'agrégation 87
3.4.1 Motivations 87
3.4.2 Constantes d'équilibre 87

3.4.3 Coefficients d'activité . . . 88
3.4.4 Énergies de formation des espèces . . . 89
3.4.5 Modèle toute concentration . . . 91
3.5 Conclusion . . . 96

4 Formation d'une *super-espèce* faite de molécules extractantes 103
4.1 Introduction . . . 103
4.2 Simulations de dynamique moléculaire . . . 104
4.3 Modèle de sphères dures . . . 107
4.3.1 Modélisation de l'agrégation par un système de sphère dures . . . 107
4.3.2 Détails des simulations . . . 108
4.3.3 Calcul des distributions . . . 108
4.4 Résultats et discussion . . . 109
4.4.1 Distribution des amas . . . 109
4.4.2 Propriétés du plus grand amas . . . 112
4.4.3 Mise en évidence du seuil de percolation . . . 114
4.4.4 Existence d'une transition de phase ? . . . 120
4.5 Conclusion . . . 124

5 Cinétique de l'agrégation 133
5.1 Introduction . . . 133
5.2 Cas des réactions simples . . . 135
5.2.1 Méthode par la théorie cinétique . . . 135
5.2.2 Méthode par la théorie de la thermodynamique irréversible . . . 140
5.3 Cas des réactions d'association par insertions-expulsions successives . . . 144
5.3.1 Modèle cinétique . . . 144
5.3.2 Modèle thermodynamique de l'agrégation . . . 148
5.3.3 Modèle général de l'agrégation . . . 150
5.4 Exploitation des modèles et des résultats de dynamique moléculaire . . . 151
5.4.1 Dynamique moléculaire . . . 151
5.4.2 Modèle cinétique . . . 151
5.4.3 Modèle thermodynamique de l'agrégation . . . 158
5.4.4 Modèle général de l'agrégation . . . 163
5.5 Conclusion . . . 167

6 Agrégation en phase organique en présence de sels de lanthanides 173
6.1 Introduction . . . 173
6.2 Méthode . . . 174
6.2.1 Dynamique moléculaire . . . 174
6.2.2 Détermination des distributions . . . 175
6.2.3 Réévaluation des critères d'association . . . 175
6.3 Discussion des résultats . . . 181
6.3.1 Distribution des espèces en solutions . . . 181
6.3.2 Nombre d'agrégation moyen . . . 188
6.4 Thermodynamique de la complexation . . . 189
6.5 Conclusion . . . 192

Appendices **194**
6.A Fonctions de distribution radiale 194
6.B Cartes des distributions 200
6.C Distributions des complexes en solutions 208
6.D Enthalpies libres standards de formation 212

Conclusions et perspectives **219**

Résumé **227**

Introduction générale

Contexte

À quelques exceptions près comme l'or, l'argent, le platine, la plupart des métaux ne sont pas trouvés à l'état natif dans la nature. Ils sont associés dans des structures géologiques appelées « *minéraux* » à d'autres éléments chimiques comme l'oxygène. Ces minéraux peuvent se trouver eux-mêmes combinés dans des roches appelées « *minerais* » dans le contexte industriel. En général, ce sont donc les minerais contenant les métaux recherchés qui sont tout d'abord extraits de la nature. Par exemple, le minéral contenant de l'uranium le plus fréquemment exploité est l'uraninite. C'est ce dernier qui est extrait au sein des exploitations minières. Chaque minerai exploité est ainsi constitué d'un ensemble de minéraux qui doivent être séparés. Parmi les métaux extraits des exploitations minières se trouvent les « *terres rares* ». Il s'agit d'une classe de métaux particulière dont les propriétés chimiques sont voisines. Elle comprend le scandium, l'yttrium ainsi que l'ensemble de la classe des lanthanides [a]. Les terres rares peuvent se trouver dans divers minéraux tels la lanthanite, la samarskite ou la bastnäsite [1].

Pour récupérer les métaux afin de les exploiter industriellement, il faut donc les extraire des minéraux issus des minerais qui les contiennent par des procédés de séparation mécanique et chimique. Ces opérations de séparation peuvent éventuellement être accompagnées de processus d'enrichissement et de purification [2,3].

Les métaux appartenant à la classe des terres rares sont des éléments aujourd'hui essentiels pour la fabrication des composants de l'électronique grand public. Ils sont par exemple utilisés pour leurs propriétés magnétiques afin de créer des aimants permanents pour les centrales électriques ou les moteurs de véhicules, pour leurs propriétés optiques dans les lampes ou les lasers, ou encore pour leurs propriétés électrochimiques au sein de batteries. Par conséquent, leur accessibilité est d'une importance majeure dans l'industrie de haute technologie du XXIe siècle [4–8]. Or, à l'heure actuelle, seule une faible quantité d'objets techniques cités ci-dessus font l'objet, lorsqu'ils ne sont plus d'usage, d'un recyclage pour récupérer les terres rares qu'ils contiennent. Pourtant, un tel recyclage présente un potentiel économique intéressant [4,9,10]. En effet, l'énorme demande et le quasi monopole chinois de leur production font de ces métaux des matières stratégiques. Certains métaux de la classe des terres rares sont mêmes dans le groupe critique des éléments en ce qui concerne leur importance par rapport au risque d'approvisionnement [11]. Par conséquent, l'amélioration des méthodes de séparation, que ce soit pour l'extraction minière ou le recyclage, est au cœur des enjeux de l'industrie chimique.

Les processus de séparation industriels utilisés dans le secteur des terres rares sont similaires à ceux qui peuvent être utilisés dans l'industrie nucléaire, tant en amont de

[a]. Cette classe comprend le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium.

la fabrication du combustible nucléaire que pour le retraitement et le recyclage de ces derniers lorsqu'ils sont arrivés aux limites des possibilités de leur utilisation. Ainsi, dans le secteur de l'énergie nucléaire, comme dans les secteurs dans lesquels sont utilisées les terres rares, il est fondamental de réfléchir à des stratégies d'extraction et de recyclage efficaces, bon marché, ayant un faible impact écologique et applicables à l'échelle industrielle[2,12]. L'ensemble de ces procédés d'extraction et de séparation sont développés et étudiés dans le cadre de ce que l'on appelle l'hydrométallurgie. Parmi ceux-ci, nous retiendrons particulièrement l'extraction liquide-liquide dont la description de certains des aspects constitue l'une des motivations principales des travaux de recherches présentés dans ce mémoire de thèse.

Principes de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, aussi appelée « *extraction par solvant* », est un procédé utilisé pour le recyclage et la séparation d'éléments en hydrométallurgie. Elle est généralement définie comme étant le processus *via* lequel une substance dissoute dans une phase liquide est transférée vers une autre phase liquide[13]. Généralement, la phase liquide dans laquelle les espèces métalliques sous forme ionique à extraire sont dissoutes est une solution aqueuse. Cette solution aqueuse est mise en contact avec une solution organique vers laquelle les espèces ioniques sont transférées. Une représentation moléculaire schématique d'un tel système est proposée figure (1). La phase aqueuse est représentée sur la partie gauche de cette figure. Elle est composée de molécules d'eau (sphères bleues), et d'espèces ioniques dissoutes. Ces dernières comprennent des contre-ions (sphères rouges et bleu foncé), ainsi que le métal sous forme ionique à extraire (sphères vertes). La phase aqueuse représentée sur cette figure est en contact avec une phase organique dont les molécules de diluant sont des molécules de *n*-heptane (traits orange), et contenant des espèces extraites venant de la phase aqueuse. Ces dernières sont entourées par des molécules amphiphiles particulières, représentées ici en noir (coins droits supérieur et inférieurs). Elles sont également retrouvées à l'interface entre les deux phases.

Ces molécules particulières correspondent à des molécules de DMDOHEMA (*N*,*N*'-dimethyl-*N*,*N*'-dioctylhexyloxyethyl malonamide). Une représentation de ces molécules est donnée figure (1.1). Il s'agit d'une molécule amphiphile. Elle est comprend donc des régions hydrophiles (polaires) et hydrophobes (non polaires) distinctes. Afin que ces molécules puissent être solubilisées dans des diluants organiques non polaires, tel que le *n*-heptane qui sera considéré dans l'ensemble de ce mémoire de thèse, il est nécessaire que le volume des parties hydrophobes constitue une proportion importante du volume total de ces molécules. Les molécules amphiphiles ayant ce comportement dans les phases organiques sont appelées « *molécules extractantes* ». La partie hydrophile de la molécule extractante est généralement appelée « *tête polaire* ». Cette dernière a tendance à interagir avec d'autres composés polaires tels que des molécules d'eau, des espèces ioniques ou les têtes polaires d'autres molécules extractantes. Les parties non polaires, appelées « *chaînes carbonées* » ou encore « *queues apolaires* », ont, elles, plutôt tendance à interagir avec les molécules du diluant, d'où l'importance de leur grand volume comparé à celui des têtes polaires.

On observe sur la figure (1) la présence de petits volumes d'eau dans la phase organique entourée par des molécules extractantes. Certains d'entre eux contiennent des espèces ioniques, d'autres, non. Ces structures supramoléculaires sont appelées « *agrégats* » ou « *complexes* » lorsqu'ils contiennent un ion métallique. L'ensemble formé par les têtes po-

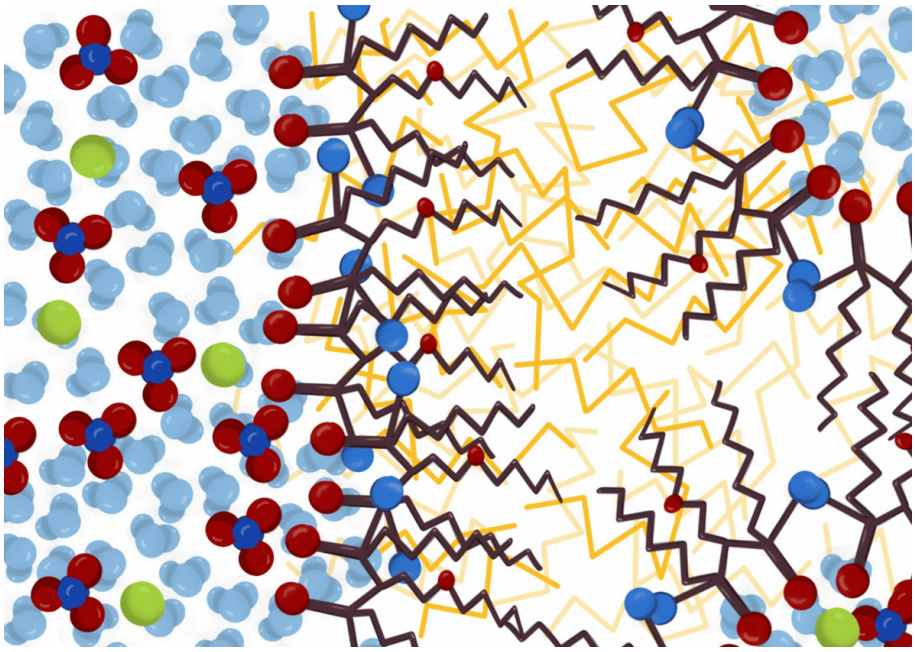


FIGURE 1 – Illustration schématisée d'une solution aqueuse contenant des espèces ioniques en contact avec une phase organique contenant des molécules extractantes inspirée des représentations faites par M. Bley et J. Wang[14,15]. Les molécules de la phase aqueuse comprennent les molécules d'eau représentées par des sphères bleu clair ainsi que des espèces ioniques représentées par des sphères rouges, bleu foncé et vertes. Les molécules de la phase organique comprennent des molécules de *n*-heptane, représentées ici par des traits orange ainsi que des molécules aux propriétés extractantes représentées en noir. L'illustration représente également quelques molécules de la phase aqueuse dans la phase organique (coins supérieur et inférieur droits).

laires, les molécules d'eau et les espèces ioniques est souvent appelé noyau ou cœur polaire. Le processus de transfert des espèces ioniques rencontrées en extraction liquide-liquide se fait souvent *via* la formation de ces structures supramoléculaires. Leur formation est la conséquence des interactions de nature à la fois hydrophiles et hydrophobes rencontrées dans le système[16–19].

Modélisation de l'extraction liquide-liquide

L'efficacité du processus d'extraction liquide-liquide est influencée par de nombreux paramètres : par exemple, la nature du métal extrait, celle de la tête polaire de l'extractant, la ramification et la longueur de ces chaînes carbonées ou encore le type de diluant utilisé[20–22].

Cette grande complexité du procédé rend son optimisation assez délicate. Il est, par conséquent, important de développer un modèle prédictif pour le génie chimique permettant de réduire l'importance des études expérimentales lors du processus de recherche et développement.

Afin de pouvoir améliorer les processus associés à l'extraction liquide-liquide pour le recyclage des terres rares et le retraitement du combustible nucléaire, il est nécessaire d'en bien comprendre ses mécanismes. Il est, par exemple, utile de bien identifier les forces motrices du transfert des ions de la phase aqueuse vers la phase organique, les mé-

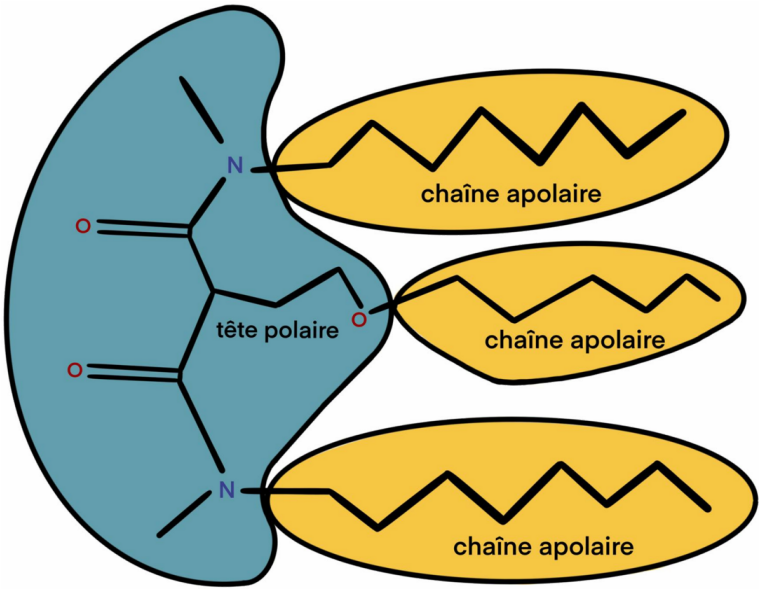


FIGURE 2 – Structure chimique de la molécule extractante DMDOHEMA (*N*,*N*'-dimethyl-*N*,*N*'-dioctylhexyloxyethyl malonamide). Elle se compose de trois chaînes aliphatiques, représentées en jaune, et d'un groupe polaire et non chargé représenté en bleu. Cette représentation a été adaptée de celle faite par M. Bley[14].

canismes associés à la formation des agrégats et des complexes, ainsi que la spéciation et la coordination des espèces ioniques en général. Il est aussi important de comprendre le comportement des composés aux interfaces liquide-liquide en particulier pour les problèmes cinétiques.

L'étude présentée dans ce mémoire est principalement consacrée à la formation des agrégats et à leurs structures dans la phase organique. Dans le second chapitre de ce mémoire, on s'intéressera également à l'interface entre la phase aqueuse et la phase organique.

La plus petite échelle qui peut être considérée pour la modélisation de l'extraction liquide-liquide est l'échelle atomique. À ce niveau de description, par des calculs de chimie quantique, il est possible de modéliser avec une grande précision la première sphère de coordination de l'ion métallique extrait[23–25]. Cette description a notamment permis de montrer quelles étaient les molécules dans la première sphère de coordination de l'ion extrait dans la phase organique, avec un bon accord avec les données expérimentales, ainsi que de donner des valeurs à des grandeurs utiles à des modélisations classiques et à l'échelle moléculaire[26–31]. Les modélisations classiques à l'échelle moléculaire peuvent être faites grâce à des simulations de dynamique moléculaire. De manière générale, les modélisations par dynamique moléculaire permettent d'obtenir des informations concernant la structure, et éventuellement la thermodynamique, des systèmes étudiés. Cet outil sera utilisé dans ce mémoire de thèse afin d'évaluer la distribution moyenne des différentes espèces formées en phase organique en fonction de leur composition. Les informations issues des modélisations moléculaires pourront ensuite être utilisées dans des modèles à plus grande échelle. Certains de ces modèles permettent de décrire la structure des phases organiques de manière globale grâce à un nombre relativement limité de paramètres. Ces modèles décrivent la phase organique comme étant un mélange homogène à l'échelle macroscopique de composés chimiques polaires et apolaires stabilisés par les molécules extractante. Ces modèles reposent sur des concepts issus du domaine de la matière molle et en particulier

de celui des microémulsions[32–37]. D'autres modèles permettent de prédire certains aspects relatifs à la thermodynamique ou à la cinétique au sein de ces phases organiques[38,39].

La dynamique moléculaire a été utilisée dans le contexte de la modélisation de l'extraction liquide-liquide pour montrer que les molécules extractantes s'auto-assemblent dans les solvants organiques en des structures semblables à des micelles inverses[31,40,41]. Il a également été montré que les agrégats et complexes formés par des molécules extractantes telles que celles de DMDOHEMA comprennent généralement un nombre relativement important de molécules d'eau dont certaines sont si mobiles qu'elles sont facilement échangées de la première à la seconde sphère de coordination de l'ion extrait[42]. D'autres études par simulation de dynamique moléculaire sont consacrées à la stabilité des complexes et agrégats formés[38,40–44].

La dynamique moléculaire permet également, lorsqu'elle est appliquée à des systèmes de suffisamment grande taille, d'observer des transitions géométriques de la forme des interfaces ainsi que de la forme des agrégats[37,45–49]. Ces derniers passent en effet de structures géométriques plutôt sphériques à des structures géométriques semblables à des tubes courbés appelés en anglais *worm-like micelles* pour « *micelle en forme de vers* ». Ces observations structurelles sont en accord avec les modèles de microémulsions évoqués ci-dessus. Les modélisations par dynamique moléculaire laissent aussi voir, dans des conditions de concentration en ions ou en molécules extractantes extrêmes, la formation de structures constituées d'un très grand nombre de molécules extractantes[30,41,48,49].

Plan du mémoire de thèse

De manière générale, cette thèse a pour objectif de proposer des modèles ainsi que des méthodes aussi simples que possible permettant le développement de descriptions robustes utiles au génie chimique pour les phases des l'extraction liquide-liquide. Cette thèse a également pour vocation parallèle mais complémentaire d'étudier fondamentalement les théories et les outils de la modélisation les plus souvent considérés dans le champ de la physico-chimie, et ce, au-delà de la seule description des phases organiques rencontrées dans les processus d'extraction liquide-liquide.

Le premier chapitre de ce mémoire de thèse présente brièvement les principes fondamentaux utiles à la description des systèmes physico-chimiques. Ce chapitre n'a pas pour prétention de fournir une approche exhaustive de l'ensemble des théories et des méthodes qui ont pu être utilisées dans cette thèse. Il rappelle simplement les principales idées relatives à la description théorique des systèmes que nous étudions. Nous y rappelons notamment certains des éléments de la thermodynamique statistique ainsi que les fondements de la dynamique moléculaire.

Le second chapitre, dont l'étude a donné lieu à une publication dans la revue *Physical Chemistry Chemical Physics* en 2021[37], présente un modèle théorique permettant de prédire le comportement de l'interface séparant deux fluides simulés numériquement dans des systèmes présentant des conditions aux limites périodiques. Cette étude associe des prédictions thermodynamiques basées sur des considérations macroscopiques, des simulations par dynamique moléculaire ainsi que des modèles méso-scopiques permettant de caractériser les effets de courbure. Ce chapitre est le seul de ce mémoire de thèse qui est consacré à la modélisation des interfaces liquide-liquide telles qu'elles peuvent être rencontrées dans les processus d'extraction liquide-liquide.

Les chapitres qui suivent sont consacrés à la modélisation à l'échelle moléculaire des phases organiques. Le premier d'entre eux (chapitre trois de ce mémoire) présente une

étude de l'agrégation de molécules extractantes en phase organique en présence d'eau et sans aucune espèce ionique. Cette solution organique correspond à celle que l'on obtiendrait dans des expériences d'extraction d'eau telle qu'elles ont pu être réalisées dans de précédentes études[48,50,51]. Cette étude a notamment permis le développement d'une méthode numérique permettant d'évaluer avec une grande précision la distribution des espèces chimiques formées en solution. Cette méthode a d'ailleurs été utilisée dans tous les chapitres de ce mémoire de thèse, à l'exception de celui consacré aux interfaces, et à deux reprises dans des publications récentes[15,38,52]. Ce chapitre a donné lieu à une publication en 2021 dans *The Journal of Physical Chemistry B*[38].

Le quatrième chapitre propose une description de l'effet de la concentration en molécules extractantes sur la structure des phases organiques dans lesquelles elles se trouvent. Lorsque ces systèmes sont hautement concentrés en molécules extractantes, ils font apparaitre une très grande structure supramoléculaire pouvant être constituée par l'ensemble des molécules extractantes contenues dans le système. Ces structures ont été appelées « *super-espèce* » dans ce mémoire. Ces *super-espèces* sont comparées à celles obtenues par un modèle de sphères dures que nous avons étudiés dans le cadre de la théorie de la percolation. Ce chapitre se propose également d'évaluer la possible transition de phase thermodynamique associée à la formation de la *super-espèce*.

Le cinquième chapitre de ce mémoire de thèse développe un modèle théorique permettant d'évaluer des grandeurs associées à la cinétique des phénomènes d'agrégation au sein des solutions organiques étudiées dans les précédents chapitres. Ces grandeurs cinétiques constituent, avec celles relatives à la structure supramoléculaire des solutions à l'équilibre, un ensemble de données qui pourrait se révéler particulièrement utile pour des modèles visant à décrire avec précision l'ensemble des phénomènes d'agrégations rencontrés en génie des procédés.

Enfin, le sixième chapitre, plus exploratoire, propose une étude de l'agrégation dans des solutions organiques contenant des sels de nitrate d'europium. Ainsi, en plus de former des agrégats moléculaires correspondant à des gouttelettes d'eau entourées par des molécules extractantes, le système va former également des complexes (des agrégats contenant un cation métallique). Ceux-ci correspondent à des structures moléculaires constituées par des ions europium associés à des ions co-extraits (ici les ions nitrate) et à des molécules d'eau entourées par des molécules extractantes. Cette complexification de notre système d'étude, par rapport à ceux étudiés dans les précédents chapitres, nous a amené à préciser la définition que l'on donne à des structures telles que des complexes ou des agrégats.

Bibliographie

[1] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019.

[2] L. R. Morss, N. M. Edelstein, et J. Fuger, *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. Springer, 2011.

[3] C. Yan, J. Jia, C. Liao, S. Wu, et G. Xu, « Rare earth separation in china », *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 241–247, 2006.

[4] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, et M. Buchert, « Recycling of rare earths : a critical review », *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013.

[5] S. Massari et M. Ruberti, « Rare earth elements as critical raw materials : Focus on international markets and future strategies », *Resour. Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36–43, 2013.

[6] K. M. Goodenough, F. Wall, et D. Merriman, « The rare earth elements : demand, global resources, and challenges for resourcing future generations », *Nat. Resou. Res.*, vol. 27, no. 2, pp. 201–216, 2018.

[7] S. M. Jowitt, T. T. Werner, Z. Weng, et G. M. Mudd, « Recycling of the rare earth elements », *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 13, pp. 1–7, 2018.

[8] M. Humphries, « Rare earth elements : The global supply chain ; crs report for congress r41347 », 2012.

[9] H.-S. Yoon, C.-J. Kim, K.-W. Chung, S.-D. Kim, J.-Y. Lee, et J. R. Kumar, « Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (dy) and neodymium (nd) from aqueous solutions : Waste recycling strategies for permanent magnet processing », *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 27–43, 2016.

[10] M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. R. Kumar, K. Yoo, et J. Y. Lee, « Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals », *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 2–26, 2016.

[11] J. Pigneur, *Mise au point d'une méthode intégrée d'analyse des impacts des filières de matières premières minérales.* Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2019.

[12] K. L. Nash et G. J. Lumetta, *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment.* Elsevier, 2011.

[13] M. Nic, L. Hovorka, J. Jirat, B. Kosata, et J. Znamenacek, *IUPAC compendium of chemical terminology-the gold book.* International Union of Pure and Applied Chemistry, 2005.

[14] M. Bley, *Simulating Osmotic Equilibria by Molecular Dynamics-From Vapor-Liquid Interfaces to Thermodynamic Properties in Concentrated Solutions.* Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2018.

[15] J. Wang, *Etude de l'interface liquide-liquide : Expérience et modélisation moléculaire.* Thèse de doctorat, Université Montpellier, 2021.

[16] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces.* Academic press, 2011.

[17] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, et B. W. Ninham, « Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 1525–1568, 1976.

[18] C. Tanford, *The hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes 2d ed.* J. Wiley., 1980.

[19] D. F. Evans et H. Wennerström, *The colloidal domain : where physics, chemistry, biology, and technology meet.* Wiley-Vch New York, 1999.

[20] J. Rydberg, *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded.* CRC press, 2004.

[21] M. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, et G. Cote, « Aggregation in solvent extraction systems containing a malonamide, a dialkylphosphoric acid and their mixtures », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 9-10, pp. 2572–2605, 2008.

[22] A. W. Knight, B. Qiao, R. Chiarizia, G. Ferru, T. Forbes, R. J. Ellis, et L. Soderholm, « Subtle effects of aliphatic alcohol structure on water extraction and solute aggregation in biphasic water/n-dodecane », *Langmuir*, vol. 33, no. 15, pp. 3776–3786, 2017.

[23] M. N. Vo, V. S. Bryantsev, J. K. Johnson, et J. A. Keith, « Quantum chemistry benchmarking of binding and selectivity for lanthanide extractants », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 118, no. 7, p. e25516, 2018.

[24] R. J. Ellis, T. Demars, G. Liu, J. Niklas, O. G. Poluektov, et I. A. Shkrob, « In the bottlebrush garden : The structural aspects of coordination polymer phases formed in lanthanide extraction with alkyl phosphoric acids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 35, pp. 11910–11927, 2015.

[25] Y. Jing, J. Chen, L. Chen, W. Su, Y. Liu, et D. Li, « Extraction behaviors of heavy rare earths with organophosphoric extractants : The contribution of extractant dimer dissociation, acid ionization, and complexation. a quantum chemistry study », *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 12, pp. 2531–2543, 2017.

[26] D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry, et C. A. Sharrad, « Lanthanide speciation in potential sanex and ganex actinide/lanthanide separations using tetra-n-donor extractants », *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 7, pp. 3429–3444, 2013.

[27] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P. L. Solari, et D. Guillaumont, « Inner to outer-sphere coordination of plutonium (iv) with n, n-dialkyl amide : influence of nitric acid », *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 12, pp. 3812–3815, 2017.

[28] P. Moeyaert, T. Dumas, D. Guillaumont, K. Kvashnina, C. Sorel, M. Miguirditchian, P. Moisy, et J.-F. Dufrêche, « Modeling and speciation study of uranium (VI) and technetium (VII) coextraction with dEHiBA », *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 13, pp. 6511–6519, 2016.

[29] A. G. Baldwin, A. S. Ivanov, N. J. Williams, R. J. Ellis, B. A. Moyer, V. S. Bryantsev, et J. C. Shafer, « Outer-sphere water clusters tune the lanthanide selectivity of diglycolamides », *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 739–747, 2018.

[30] R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, J. Mu, C. D. Williams, A. J. Masters, M. R. Antonio, W. T. Heller, et M. Nagao, « A telescoping view of solute architectures in a complex fluid system », *ACS central science*, vol. 5, no. 1, pp. 85–96, 2018.

[31] R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, et M. R. Antonio, « Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles », *Chem. - Eur. J.*, vol. 19, no. 8, pp. 2663–2675, 2013.

[32] P. De Gennes et C. Taupin, « Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 13, pp. 2294–2304, 1982.

[33] S. Prévost, M. Gradzielski, et T. Zemb, « Self-assembly, phase behaviour and structural behaviour as observed by scattering for classical and non-classical microemulsions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 247, pp. 374–396, 2017.

[34] C. Taupin, « New ideas for microemulsion structure : the talmon-prager and de gennes models », in *Progress in Microemulsions*, pp. 113–123, Springer, 1989.

[35] M. Teubner, « Level surfaces of gaussian random fields and microemulsions », *Europhys. Lett.*, vol. 14, no. 5, p. 403, 1991.

[36] M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth, et T. Zemb, « Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 19, pp. 7133–7141, 2013.

[37] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Liquid/liquid interface in periodic boundary condition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 2, pp. 1178–1187, 2021.

[38] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Thermodynamics of malonamide aggregation deduced from molecular dynamics simulations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, no. 13, pp. 3409–3418, 2021.

[39] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Kinetics of self–assembling molecules deduced from molecular dynamics simulations », *(To be submited)*, 2021.

[40] P. Guilbaud et T. Zemb, « Solute-induced microstructural transition from weak aggregates towards a curved film of surface-active extractants », *Chem. Phys. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 687–691, 2012.

[41] B. Qiao, J. V. Muntean, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « Ion transport mechanisms in liquid–liquid interface », *Langmuir*, vol. 33, no. 24, pp. 6135–6142, 2017.

[42] Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Stability of reverse micelles in rare-earth separation : a chemical model based on a molecular approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 10, pp. 7094–7100, 2017.

[43] B. Qiao, T. Demars, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « How hydrogen bonds affect the growth of reverse micelles around coordinating metal ions », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1440–1444, 2014.

[44] S. Stemplinger, M. Duvail, et J.-F. Dufrêche, « Molecular dynamics simulations of eu (no3) 3 salt with dmdohema in n-alkanes : Unravelling curvature properties in liquid-liquid extraction », *J. Mol. Liq.*, p. 118035, 2021.

[45] K. Binder, B. J. Block, P. Virnau, et A. Tröster, « Beyond the van der waals loop : What can be learned from simulating lennard-jones fluids inside the region of phase coexistence », *Am. J. Phys.*, vol. 80, no. 12, pp. 1099–1109, 2012.

[46] L. G. MacDowell, V. K. Shen, et J. R. Errington, « Nucleation and cavitation of spherical, cylindrical, and slablike droplets and bubbles in small systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, p. 034705, 2006.

[47] P. Guilbaud et T. Zemb, « Depletion of water-in-oil aggregates from poor solvents : Transition from weak aggregates towards reverse micelles », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 71–77, 2015.

[48] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, et P. Guilbaud, « Elucidation of the structure of organic solutions in solvent extraction by combining molecular dynamics and x-ray scattering », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, 2014.

[49] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Formation of a *super-species* made of extractant molecules », *(To be submited)*, 2021.

[50] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. Antonio, R. Chiarizia, et T. Zemb, « Aggregation in organic solutions of malonamides : Consequences for water extraction », *Solvent Extract. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5-6, pp. 607–637, 2009.

[51] M. Bley, B. Siboulet, A. Karmakar, T. Zemb, et J.-F. Dufreche, « A predictive model of reverse micelles solubilizing water for solvent extraction », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 479, pp. 106–114, 2016.

[52] D. Moreno Martinez, E. Acher, M. Vatin, S. Dourdain, D. Guillaumont, et P. Guilbaud, « Aggregation of bifunctional extractants used for uranium (VI) separation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, no. 38, pp. 10759–10771, 2021.

Chapitre 1

Rappels et méthodes

1.1 Théories de la thermodynamique et de la physique statistique

Une description du processus de l'extraction liquide-liquide peut être faite dans le cadre de la théorie thermodynamique. Celle-ci permet de décrire d'un point de vue macroscopique les phénomènes de transformations rencontrés par la matière dans des conditions données. Ces phénomènes de transformation de la matière peuvent être, dans le cadre des processus de séparation et, plus largement, en chimie des solutions :

- des réactions chimiques faisant intervenir des modifications moléculaires (dans lesquelles des molécules s'assemblent entre elles de façon à former d'autres molécules en s'échangeant des atomes par brisure ou formation de liaisons covalentes faisant intervenir des électrons),
- des réactions chimiques supramoléculaires (qui n'entrainent pas de modifications moléculaires et dans lesquelles des espèces moléculaires et ioniques s'assemblent entre elles de façon à former des complexes, agrégats, micelles, *etc.* par brisure et formation de liens de plus faibles amplitudes),
- des transitions de phase, telles que des changements d'états (de gaz à liquide à solide, *etc.*) ou encore des séparations de phase,
- ou même, plus généralement, des modifications de propriétés d'un système telles que son volume, sa densité, sa température, *etc.*

Chacune de ces transformations est associée à une énergie dont la connaissance peut permettre de dire si la transformation nécessite un apport énergétique (sous forme de transfert thermique ou mécanique par exemple), ou si, au contraire, elle en produit. Plus fondamentalement, l'étude des variations d'entropie (de l'univers) peut permet de prédire si une relation peut avoir leur et dans quelles conditions. Ainsi, une description thermodynamique peut permettre de prédire l'évolution des systèmes étudiés et ce, par exemple, afin d'évaluer le rendement des processus de séparation dans des conditions données et d'optimiser les conditions industrielles.

La théorie thermodynamique est née, au début du XIXe siècle, précisément dans cette volonté d'évaluer les rendements des processus industriels qui émergeaient alors de la révolution industrielle, et plus fondamentalement de comprendre et maitriser le fonctionnement des machines associées à cette révolution. La théorie thermodynamique était alors essentiellement phénoménologique. Les prémisses de la thermodynamique sont notamment dues aux travaux de A. Lavoisiser, B. Thompson, S. Carnot, J. Joule, Lord Kelvin. À par-

tir de la seconde moitié du XIXe siècle, des savants tels que J. R. Mayer et R. Clausius ont formalisé les principes de la thermodynamique ainsi que le concept d'entropie.

La théorie thermodynamique présente le considérable intérêt d'être applicable à des systèmes de toute nature sujets à des comportements très divers. Elle peut aussi bien être considérée pour l'étude des propriétés d'un gaz ou d'une machine thermique, pour développer les théories cosmologiques, pour expliquer les comportements mécaniques ou électriques des matériaux, ceux des solutions chimiques ou même ceux d'organismes vivants. Elle considère pour cela un certain nombre de grandeurs, qui peuvent être différentes selon la nature du système étudié, mais dont les compositions de certaines d'entre elles seront proportionnelles à des grandeurs, centrales en thermodynamique, appelées « *énergie* » et « *entropie* ». D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie est conservée lors de toute transformation. L'entropie, elle, est, d'après le second principe de la thermodynamique, une fonction des variables qui permettent de décrire l'état du système étudié, et notamment de l'énergie. De plus, elle est croissante en fonction de l'énergie et atteint un maximum pour un système isolé à l'équilibre.

1.1.1 Description macroscopique d'un système

La thermodynamique classique s'attache à décrire des systèmes à échelle humaine. On parlera alors de systèmes macroscopiques. La description macroscopique d'un système se fait à l'aide d'un certain nombre de grandeurs telles que son énergie, sa température, son volume, sa pression, sa composition en termes de nombre de particules, etc. Le terme de « *particule* » est à prendre ici comme un terme générique pouvant désigner un objet microscopique quelconque : un atome, une molécule, un agrégat, un colloïde, etc. Pour un type de système donné, ces grandeurs peuvent être séparées en deux catégories :

— les paramètres extérieurs ou variables extérieures, qui sont fixés, et qui correspondent à des contraintes imposées au système ;
— les paramètres internes ou variables internes qui, eux, peuvent fluctuer dans le système selon les contraintes imposées par les variables extérieures.

Selon ce qui est pris comme système, une même grandeur macroscopique peut être interne ou externe. Par exemple, si l'on prend comme système un gaz contenu dans une enceinte fermée et indéformable, un bocal par exemple [a], le volume du gaz est à prendre comme un paramètre extérieur, car imposé par celui du bocal. En revanche, la pression du gaz au sein de ce bocal elle, est susceptible de varier. Par exemple, lorsque la température du gaz [b] varie. Si l'on considère maintenant que le bocal est fermé à l'aide d'un piston parfaitement coulissant, l'enceinte contenant le gaz est déformable. Ainsi, le volume du gaz ne correspond plus à un paramètre extérieur qui lui est imposé, mais à une variable interne. En revanche, la pression, elle, correspond ici à un paramètre extérieur imposé par l'environnement extérieur au système qui contrôle l'équilibre mécanique traduisant l'égalité entre les pressions à l'intérieur et à l'extérieur du bocal.

Il est intéressant de remarquer que le produit de ces deux grandeurs, qui dans l'exemple présenté ci-dessus échangent leurs statuts de variable interne et de variable externe selon la manière dont le système qu'elles décrivent est défini, est proportionnel à une énergie ; et que l'une est extensive, c'est-à-dire proportionnelle à la taille du système qu'elle décrit,

[a]. On supposera que les effets de dilatation thermique du bocal sont négligeables de telle sorte que son volume puisse être considéré fixé.

[b]. Température qui correspond, dans ce cas, également à un paramètre extérieur, car imposée par la température à l'extérieur du bocal.

ici le volume du gaz, tandis que l'autre est intensive, c'est-à-dire indépendante de la taille du système, ici sa pression [c]. On dit de ces deux grandeurs qu'elles sont conjuguées l'une de l'autre par rapport à l'énergie.

La notion de variable conjuguée est utile d'un point de vue énergétique dans le sens où elle permet de comprendre les variations élémentaires de l'énergie d'un système lorsque l'une de ces grandeurs macroscopiques varie. Une variation de la pression ΔP d'un système tend à provoquer une variation ΔV de son volume, et il en découle une variation $\Delta\left(PV\right)$ de son énergie. De même, une variation ΔN du nombre de particules, extensif, d'un système tendra à provoquer une variation $\Delta\mu$ de son potentiel chimique, intensif, d'où il découlera une variation $\Delta\left(\mu N\right)$ de son énergie. On comprend ainsi que nombre de particules et potentiel chimique sont des variables conjuguées l'une de l'autre [d]. De même, température et entropie sont des variables conjuguées l'une de l'autre par rapport à l'énergie, mais plus fondamentalement inverse de la température $(\frac{1}{T})$ et énergie le sont par rapport à l'entropie. En effet, on peut également parler de variables conjuguées par rapport à l'entropie. Il s'agit d'une approche analogue utilisée en théorie de la thermodynamique hors de l'équilibre et qui permet d'évaluer les variations élémentaires de l'entropie d'un système lorsque ses paramètres varient.

Nous avons vu dans l'exemple du bocal ci-dessus qu'une modification des propriétés des échanges entre le système étudié et le milieu extérieur (dans le premier cas, il ne pouvait échanger de volume avec l'extérieur alors que dans le second, il le pouvait) induisait une permutation du statut interne et externe de deux de ses variables conjuguées par rapport à l'énergie, ici, le volume et la pression du système. Ainsi, selon la manière dont un système est défini, et en particulier selon la manière dont on envisage les échanges entre ce dernier et l'environnement extérieur, il est possible de se retrouver face à un jeu de paramètres, dont une partie constitue des variables externes contraintes, qu'il est théoriquement possible d'imposer au système, tandis que les autres constituent les variables internes libres, propres au système, et qui sont susceptibles de varier. Il s'agit d'une propriété importante à prendre en compte pour décrire un système thermodynamique de manière adaptée, en fonction de sa nature et de ses possibilités d'échanges avec son environnement.

1.1.2 Description microscopique d'un système

La section ci-dessus était consacrée à certains aspects de la description macroscopique de systèmes thermodynamiques. Les lois physiques propres à cette description macroscopique sont souvent établies de manière phénoménologique à partir d'observations empiriques. Il est possible d'envisager une autre description, microscopique cette fois-ci, dans laquelle les lois physiques peuvent être établies sur la base de considérations moléculaires. Dans cette description, les positions et impulsions de chacun des constituants du système sont explicitement considérées à un instant t au sein d'une fonction particulière permettant de calculer l'énergie macroscopique du système à cet instant t. Cette fonction, notée $\mathcal{H}$ est appelé hamiltonien, ou opérateur hamiltonien, est en fait issu d'une autre fonction

[c]. Si l'on dit que la taille du système correspond à son nombre de particules, doubler son nombre de particules fait que son volume est également doublé. On dit des propriétés extensives qu'elles sont additives. Ce n'est pas le cas des variables intensives. En effet, si deux gaz de pression P, sont mis en contact, la pression de leur union n'est pas doublée.

[d]. Il s'agit ici du potentiel chimique particulaire car sa variable conjuguée correspond à un nombre de particules. Un autre représentation parfaitement équivalente est possible dans laquelle on considère un nombre de moles (quantité de matière) plutôt qu'un nombre de particules ; et donc un potentiel chimique, dans une échelle plus standard en chimie, exprimée en nombre de moles.

également utilisée en physique que l'on appelle opérateur lagrangien. Ces deux objets ont étés établis pour la mécanique analytique développée à partir du XVIIIe siècle. Ils permettent de décrire des systèmes arbitrairement complexes, par exemple dotés d'un grand nombre de degrés de liberté. Ils constituent donc un point de départ pertinent pour une description microscopique des systèmes thermodynamiques, par essence dotés d'un grand nombre de constituants, et donc, d'un grand nombre de degrés de liberté. Sans perte de généralités, l'opérateur hamiltonien [e] d'un système arbitraire composé de N particules s'écrit :

$$\mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right) = \mathcal{T}\left(\mathbf{p}^N\right) + \mathcal{V}\left(\mathbf{r}^N\right) + \mathcal{E}\left(\mathbf{r}^N\right), \tag{1.1}$$

où $\mathbf{r}^N$ et $\mathbf{p}^N$ sont des notations correspondant respectivement aux positions de N particules du système considéré $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N,)$ et aux impulsions de ces mêmes particules $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots \mathbf{p}_N,)$. Les symboles gras, dénotent des vecteurs tridimensionnels. Ainsi, $\left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right)$ peut être vu comme un vecteur $6N$-dimensionnel dans un espace vectoriel abstrait appelé espace des phases.

$\mathcal{T}$ correspond à l'énergie cinétique totale du système. Il s'agit également d'une fonction de variables microscopiques du système, plus précisément, des impulsions des constituants microscopiques. Elle est donnée par :

$$\mathcal{T}\left(\mathbf{p}^N\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}, \tag{1.2}$$

où m_i correspond à la masse de la particule i.

$\mathcal{V}$ correspond à l'énergie potentielle interne totale du système. De manière générale, le terme d'énergie potentielle interne rend compte de l'effet dû aux forces d'interactions entre les constituants du système, telles que les forces d'interactions coulombiennes, les forces d'interactions dipolaires, les forces de polarisation, etc. qui dépendent de la distance de séparation, et éventuellement des orientations relatives des constituants microscopiques [1,2]. Pas conséquent, le terme correspondant à l'énergie potentielle interne totale est une fonction des positions de l'ensemble des constituants microscopiques du système $\mathbf{r}^N$.

Enfin, $\mathcal{E}$ est un terme représentant l'énergie potentielle externe, due par exemple à un champ électrostatique extérieur agissant sur les constituants du système, ou au champ de gravité. Ce dernier terme est assez peu considéré en modélisation moléculaire car la magnitude des forces intermoléculaires domine très largement celle des forces dues à la gravité (on se place alors en conditions aux limites périodiques pour limiter les effets de bord). Un terme d'énergie potentielle externe est cependant explicitement considéré dans certaines modélisations moléculaires de phénomènes électrochimiques ou pour étudier l'effet de la centrifugation sur les solutions chimiques ou les interfaces.

L'étude de l'espace vectoriel abstrait $\left(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right)$, appelé espace des phases est au cœur de la mécanique analytique. Une configuration donnée des degrés de liberté d'un système physique, qu'il s'agisse de ceux d'une machine mécanique ou de ceux d'un système moléculaire, correspondra à une coordonnée dans l'espace des phases. L'évolution temporelle de cet état correspondra, lui, à une trajectoire dans cet espace qui est contrôlée par l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}$ [f]. Ainsi, pour un système moléculaire donné, dont l'opé-

[e]. Il s'agit ici de l'opérateur hamiltonien permettant de décrire un système classique, en opposition à un système quantique pour lequel : peut également être défini un opérateur similaire appelé opérateur hamiltonien quantique.

[f]. Cette trajectoire dans l'espace des phases correspond en fait à celle vérifiée par les équations de Hamilton, qui font le lien entre les dérivées temporelles de degrés de liberté et les dérivées partielles de l'opérateur hamiltonien par rapport aux degrés de liberté.

rateur hamiltonien aurait été établi, et connaissant de manière suffisamment précise les positions et impulsions de l'ensemble de ses constituants à un instant donné, il est théoriquement possible de prédire l'évolution temporelle de ses degrés de liberté, et donc du système moléculaire lui-même. Ce n'est, en fait, pas réalisable dans la pratique. En effet, considérons un simple verre d'eau ; celui-ci est constitué d'une dizaine de moles de molécules d'eau, autrement dit, de près de $6 \cdot 10^{24}$ molécules d'eau. Chaque molécule d'eau comprend trois atomes dont les degrés de liberté sont contrôlés par 6 paramètres microscopiques : trois pour les positions (r_x, r_y, r_z), et trois pour les impulsions (p_x, p_y, p_z) de chacun des atomes. Le système est donc doté de plus de 10^{25} paramètres. La valeur de chacun de ces paramètres, pour un instant donné, peut être codé informatiquement dans une structure de donnée appelée « *double* » et qui représente 64 bits de mémoire, donc 8 octets. Ainsi la totalité des paramètres microscopiques du système représente près de 80 yottaoctets, soit, $8 \cdot 10^{13}$ téraoctets [g]. Aucun ordinateur n'est capable (et ne le sera jamais) de garder en mémoire une telle quantité d'informations et de faire des calculs sur cette dernière, par exemple, afin de calculer l'évolution temporelle du système chimique que ces données informatiques modélisent à l'aide de l'opérateur hamiltonien. Quand bien même nous serions capables de suivre l'évolution temporelle de chacune des molécules du verre d'eau, cela ne nous donnerait pas d'informations pertinentes, directement exploitables pour le décrire à notre échelle, l'échelle macroscopique, dans laquelle ce qui compte vraiment, n'est rien d'autre que la température de l'eau dans le verre, son volume, sa densité, éventuellement sa viscosité, sa manière de réagir à la lumière du soleil, etc. Il n'y a en effet rien de trivial *a priori* dans le passage de la description microscopique, faite à l'aide des milliards de paramètres que sont les positions et impulsions microscopiques à la description macroscopique, faite, elle, à l'aide d'une dizaine de paramètres, tout au plus.

Il est cependant possible, à partir d'une approche basée sur des considérations microscopiques à l'aide de l'opérateur hamiltonien évoqué plus haut, de décrire des systèmes arbitrairement grands sans pour autant avoir besoin d'une connaissance de la configuration microscopique précise du système étudié tout en ayant la possibilité de calculer les grandeurs macroscopiques relatives aux propriétés thermodynamiques de ce système. Cela est possible grâce à la mécanique statistique, dont les premières idées, par L. Boltzmann, remontent à la seconde moitié du XIXe siècle et la formalisation par W. Gibbs au tout début du XXe siècle[3,4]. La mécanique statistique est une discipline qui repose sur des méthodes probabilistes du fait du très grand nombre des constituants microscopiques des systèmes physiques qu'elle vise à décrire. En effet, on comprend que les comportements de ces systèmes, visibles, mesurables à notre échelle macroscopique, ne peuvent être la conséquence du comportement individuel des constituants microscopiques, qui de toute façon n'est pas contrôlable dans la mesure où il est inaccessible. Ces comportements macroscopiques sont la conséquence du comportement des constituants microscopiques pris collectivement, qui lui, a pour conséquence l'émergence des propriétés macroscopiques visibles, telles que température, pression, densité, et qui, elles, sont contrôlables.

Prenons l'exemple d'un câble métallique. S'il n'est connecté à aucune source de courant électrique, les électrons qui le composent se déplacent de manière désordonnée, à des vitesses vertigineuses [h], dans toutes les directions possibles, et donc, autant dans l'une des directions données du câble que dans l'autre. Leur mouvement collectif *moyen* est nul, et il n'y a pas de courant électrique net, mesurable. En revanche, si ce câble est maintenant connecté une à source de courant, celui-ci agira comme une force qui orientera

[g]. Soit l'équivalent de 80 mille milliards de disques durs de 1 téraoctet chacun.
[h]. Des vitesses de l'ordre de plusieurs centaines de kilomètres par seconde.

le mouvement des électrons dans le sens de cette dernière. Ceux-ci se déplacent toujours de manière désordonnée dans le câble, mais en *moyenne*, plus d'électrons se déplaceront dans une direction donnée de ce câble que dans l'autre, et il en résulte l'apparition d'un courant électrique. La propriété macroscopique observée, ici le courant électrique, est donc dûe au mouvement collectif *moyen* des électrons. On utilise généralement le terme de « *propriétés émergentes* » pour évoquer ces propriétés macroscopiques d'un système physique émergeant des comportements collectifs de ses constituants microscopiques.

On peut également évoquer le cas d'un gaz contenu dans une enceinte fermée. Les molécules qui composent ce gaz sont, tous comme les électrons du câble électrique, dans en mouvement incessant, désordonné, et extrêmement rapide [i]. Cette agitation des molécules du gaz est appelé « *agitation thermique* », dans le sens où, les vitesses microscopiques propres à cette agitation sont d'autant plus grandes que la température macroscopique du gaz est élevée. Par ailleurs, les chocs microscopiques incessants des molécules du gaz sur les parois de l'enceinte qui le renferme ont collectivement pour conséquence une force sur ces parois qui n'est autre que la pression macroscopique du gaz [j]. On comprend de plus pourquoi la pression d'un gaz est d'autant plus grande que sa température est élevée. En effet, à haute température, l'agitation thermique est grande. Autrement dit, les vitesses des molécules de ce gaz sont importantes et par conséquent, les chocs de ces dernières sur les parois, fréquents et de forte amplitude. Le choc d'une molécule donnée sur les parois de l'enceinte n'aura pas, à lui seul, une influence sur la pression du gaz sur ces parois ; c'est l'ensemble des chocs, pris collectivement qui en a. Ainsi, mesurer la pression peut revenir à calculer la fréquence et l'amplitude moyenne des chocs sur ces parois pour un gaz dilué.

Ce calcul de moyenne peut-être envisagé de deux manières. Supposons que l'on puisse compter à chaque instant le nombre de particules en collision avec la paroi et mesurer la force du choc. Il suffirait alors de « prendre une photo de l'enceinte », toutes les secondes, ou toutes les demi-secondes par exemple, d'un intervalle de temps suffisamment important et de compter le nombre de particules en collision et de répertorier la force associée à chacun de ces chocs. À partir de là, un simple traitement des données récoltées permet de calculer la fréquence et l'amplitude moyenne, et donc la pression macroscopique [k]. On calcule ainsi une moyenne au cours du temps. Formellement calculer la pression P du gaz à partir d'une moyenne temporelle sur un ensemble fini et discret des paramètres microscopiques de ce gaz revient à :

$$P = \frac{1}{t_{\max}} \sum_{t_i=1}^{N} f_P \left(\mathbf{r}^N(t_i), \mathbf{p}^N(t_i) \right), \tag{1.3}$$

où P correspond à la pression macroscopique, $t_{\max}$ au nombre total d'images sur lesquelles sont collectées les données, et f_P est une fonction particulière des positions et impulsions microscopiques au temps t_i dont la moyenne temporelle sur un suffisamment grand intervalle de temps donne la pression P. Plus généralement, la moyenne temporelle d'une

[i]. De l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde.

[j]. Ces deux dernières idées proviennent en fait de la théorie cinétique des gaz qui est légèrement antérieur à celle de la mécanique statistique mais dont les principales idées par L. Kelvin, J. C. Maxwell et L. Boltzmann ont contribués au développement.

[k]. Il est à noter qu'une « pression » que l'on calculerait à partir d'une seule photo, et donc pour un unique instant ne correspond pas à la pression macroscopique. Celle-ci ne peut être calculée qu'avec un grand nombre de photos. Par ailleurs, la fréquence des chocs évoquée ci-dessus peut être calculée à partir des positions des molécules et leur amplitude à partir de leurs vitesses.

grandeur macroscopique quelconque $\mathcal{A}$ d'un système physique à partir de ses variables microscopiques est donnée par :

$$\overline{\mathcal{A}} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathrm{d}t f_{\mathcal{A}} \left(\mathbf{r}^N(t),\mathbf{p}^N(t)\right), \tag{1.4}$$

où $\overline{\mathcal{A}}$ est une notation utilisée pour définir un moyenne temporelle tandis que $f_{\mathcal{A}}$ est la fonction des variables microscopiques dont la moyenne temporelle donne la valeur macroscopique de $\mathcal{A}$. L'expression de la moyenne temporelle prend ici une forme intégrale, ce qui sous-entend l'idée que la fréquence de prise des données dans le calcul de la moyenne doit être aussi grande que possible. De plus, cette intégrale comprend une borne que l'on fait tendre vers l'infini. Ceci souligne, une fois de plus, que la correspondance entre les paramètres microscopiques d'un système et la grandeur macroscopique étudiée n'a de sens que pour de très grands intervalles de temps. Les variables thermodynamiques sont des variables lentes.

Une autre manière d'envisager ce calcul de moyenne est de le faire dans le cadre de la théorie des probabilités. On parle alors de moyenne d'ensemble. Le calcul à partir d'une moyenne d'ensemble nécessite de connaitre la probabilité d'une configuration microscopique donnée. On considère alors, non pas un système unique pendant une période de temps idéalement grande, mais une collection de l'ensemble des répliques distinctes de ce système, correspondant toutes à la même situation macroscopique, car tous de la même composition, et dans les mêmes conditions de température, pression, etc. (c'est pourquoi l'on parle de moyenne d'ensemble). En revanche, aucun des systèmes de l'ensemble ne se trouve dans la même configuration microscopique. Ce calcul de probabilité d'une configuration microscopique n'est bien sûr pas réalisable d'un point de vue fréquentiste, il s'agit d'une construction de l'esprit, dû à W. Gibbs et qui permet de définir ces probabilités microscopiques, voire, dans certaines conditions que nous définirons, de leur donner une forme analytique à partir de laquelle il sera possible de prédire de nombreuses grandeurs macroscopiques des systèmes que ces probabilités microscopiques permettent de décrire. Formellement, la moyenne d'ensemble d'une grandeur $\mathcal{A}$ est donnée par :

$$\langle\mathcal{A}\rangle = \sum_{\ell=1}^{\infty} f_{\mathcal{A}} \left(\{\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\}_\ell\right) \mathcal{P}_\ell, \tag{1.5}$$

où $\langle\mathcal{A}\rangle$ dénote une moyenne d'ensemble et où $\{\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\}_\ell$ correspond à la configuration microscopique ℓ dont la probabilité est $\mathcal{P}_\ell$.

Une approche basée sur ces ensembles de répliques fictives présente par ailleurs l'avantage de permettre d'étudier l'évolution temporelle de systèmes hors de l'équilibre thermodynamique dans le cadre de la physique statistique hors de l'équilibre.

Il semble assez raisonnable de penser que les différents états microscopiques, en un temps donné, de cet ensemble de répliques fictives surviendront véritablement dans le système macroscopique qu'ils sont censés décrire, avec les probabilités qui leur sont propres. En effet, si l'on observe un système, dans un état d'équilibre (donc de pression, température, etc. constants), pendant un temps infiniment long, ses constituants microscopiques devraient passer dans toutes les configurations qui leurs sont accessibles, et donc, décrire l'ensemble des états microscopiques de l'ensemble de répliques fictives dont la probabilité est non nulle. Cet important postulat permet donc de lier « *moyenne temporelle* » et « *moyenne d'ensemble* » par une équivalence parfaite. Il est parfois pris pour un principe fondamental et est au cœur de la construction de la théorie de la mécanique statistique.

Les ensembles de répliques fictives d'un système thermodynamique peuvent être définis de différentes manières selon la nature du système macroscopique qu'ils visent à décrire. Définir ces ensembles revient essentiellement (comme en thermodynamique classique) à identifier les variables thermodynamiques constantes, et celles susceptibles de fluctuer étant donné les échanges entre le système étudié et le milieu extérieur.

Ensemble micro-canonique

Le premier ensemble défini dans la théorie de la mécanique statistique est généralement l'ensemble micro-canonique. Dans chacune des répliques fictives qui composent cet ensemble, les nombres de particules, N, les volumes V et les énergies E sont fixés. On dit d'un système décrit dans l'ensemble micro-canonique qu'il est isolé, dans la mesure où il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur. L'ensemble des configurations microscopiques ayant pour conséquence l'émergence d'un état macroscopique dont l'énergie est E est appelé ensemble micro-canonique, ou ensemble des micro-états - un micro-état étant l'une de ces configurations microscopiques. On dit de l'ensemble de ces micro-états qu'ils sont équiprobables. Ce principe d'équiprobabilité des micro-états constitue le principe fondamental de la mécanique statistique après le principe d'ergodicité. Formellement, la probabilité d'observer un micro-état dans lequel la particule étiquetée par 1 (que ce soit un atome, une molécule un colloïde, etc.) à une position comprise entre $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_1 + \mathrm{d}\mathbf{r}_1$ et avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_1 + \mathrm{d}\mathbf{p}_1$, la particule étiquetée par 2 à une position comprise entre $\mathbf{r}_2$ et $\mathbf{r}_2 + \mathrm{d}\mathbf{r}_2$ et avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}_2$ et $\mathbf{p}_2 + \mathrm{d}\mathbf{p}_2$, ... et la particule étiquetée par N à une position comprise entre $\mathbf{r}_N$ et $\mathbf{r}_N + \mathrm{d}\mathbf{r}_N$ et avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}_N$ et $\mathbf{p}_N + \mathrm{d}\mathbf{p}_N$ ayant pour conséquence l'émergence d'une énergie E est donnée par :

$$\mathcal{P}_E(\mathbf{\Gamma})\mathrm{d}\mathbf{\Gamma} = C\delta\left(\mathcal{H}\left(\mathbf{\Gamma}\right) - E\right)\mathrm{d}\mathbf{\Gamma} = \begin{cases} C & \text{si } \mathcal{H}\left(\mathbf{\Gamma}\right) = E \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \tag{1.6}$$

où C est une constante et $\mathcal{P}_E$ correspond à la densité de probabilité correspondante et $\mathcal{H}$ l'opérateur hamiltonien permettant de calculer l'énergie du système lorsque celui-ci est dans une configuration microscopique $\mathbf{\Gamma}$. En effet, afin de ne pas alourdir les notations, une configuration microscopique donnée est désormais dénotée par un unique symbole qui correspond à sa coordonnée dans l'espace des phases $\mathbf{\Gamma} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots, \mathbf{p}_N)$. De même, $\mathrm{d}\mathbf{\Gamma} = \mathrm{d}\mathbf{r}_1, \mathrm{d}\mathbf{r}_2, \cdots, \mathrm{d}\mathbf{r}_N, \mathrm{d}\mathbf{p}_1, \mathrm{d}\mathbf{p}_2, \cdots, \mathrm{d}\mathbf{p}_N$ correspond à un élément de volume infinitésimal de l'espace des phases. Le nombre total des micro-états du système de N particules, généralement noté Ω_N est donné par l'intégrale suivante :

$$\Omega_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \delta(\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) - E)\mathrm{d}\mathbf{\Gamma}. \tag{1.7}$$

On comprendra ici que l'on fait une intégrale $6N$ dimensionnelle. h est la constante de Planck, à prendre ici comme une mesure dans l'espace des phases et un facteur de normalisation[5]. Sa présence permet de donner une expression absolue de l'entropie en accord avec les mesures calorimétriques et la théorie de la mécanique quantique. Les particules du système sont considérées comme étant indiscernables. Par conséquent, une permutation des particules au sein d'une même configuration microscopique ne change pas le micro-état. C'est pourquoi l'on ajoute le terme correctif $N!$ au nombre de micro-états, qui tient précisément compte de cet effet d'indiscernabilité et qui permet de garantir l'extensivité de l'entropie[5].

La situation micro-canonique ainsi décrite correspond à une situation très idéalisée qu'il peut être délicat de considérer en pratique mais qui est fondamentale sur le plan conceptuel car c'est dans celle-ci que le principe d'équiprobabilité des états microscopiques est énoncé. De plus, elle permet de servir de base à la construction d'autres ensembles thermodynamiques qui correspondent à des situations plus réalistes. Enfin, dans cette situation, il est possible de faire un lien entre la mécanique statistique et la thermodynamique classique en introduisant la relation dite de Boltzmann :

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln(\Omega_N). \tag{1.8}$$

Cette représentation de l'entropie en termes du nombre de configurations microscopiques est liée à l'entropie statistique ou entropie de Shannon définie dans le cadre de la théorie de l'information[6–8]. Elle fait intervenir k_{B} qui est la constante de Boltzmann. Pour un ensemble statistique d'évènements ℓ dont les probabilités respectives sont données par $\mathcal{P}_\ell$, celle-ci est donnée par :

$$S^{\mathrm{Shannon}} = -\sum_{\ell} \mathcal{P}_\ell \ln(\mathcal{P}_\ell). \tag{1.9}$$

Si l'on considère que chacun de ces évènements ℓ correspond à l'une des configurations microscopiques accessibles de l'ensemble micro-canonique des répliques d'un système à l'équilibre, les probabilités correspondant à ces évènements sont données par $\mathcal{P}_\ell = \frac{1}{\Omega}$. Et l'on trouve :

$$S^{\mathrm{Shannon}} = \ln(\Omega) = S/k_{\mathrm{B}}. \tag{1.10}$$

Il est possible de démontrer que les propriétés de l'entropie microscopique correspondent à celles de l'entropie définie en thermodynamique classique. En effet, une augmentation de l'entropie correspond à une évolution des états vers des états de plus en plus probables. Le retour du système vers un état passé est en effet statistiquement improbable dans la mesure où le système est grand. Il est également possible de démontrer l'extensivité de l'entropie microscopique.

À partir de l'entropie du système, il est possible de définir d'autres propriétés thermodynamiques de ce système telles que sa température T, sa pression P, ou son potentiel chimique μ. Les détails précis de ces définitions ne seront pas donnés ici, mais peuvent être trouvés dans de nombreux ouvrages d'introduction à la mécanique statistique[5,9–13]. Nous retiendrons que ces trois grandeurs thermodynamiques sont définies en thermodynamique à partir des dérivées partielles de l'entropie :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \frac{\partial S}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \frac{\partial S}{\partial}V\,\mathrm{d}V + \frac{\partial S}{\partial N}\,\mathrm{d}N \\ &= \frac{1}{T}\,\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N. \end{aligned} \tag{1.11}$$

L'ensemble micro-canonique se comprend assez simplement et constitue le terrain de base sur lequel sont décrits les principes fondamentaux de physique statistique, mais il est en général assez peu utilisé dans des applications pratiques car, outre le fait qu'il nécessite de connaitre Ω_N, et donc de compter l'ensemble des micro-états possibles pour une énergie donnée, une situation physique dans laquelle l'énergie d'un système est contrôlée ne correspond pas à une situation standard. Une manière de contourner ces difficultés consiste à considérer d'autres ensembles thermodynamiques statistiques à partir de l'ensemble micro-canonique dans lesquels d'autres variables thermodynamiques macroscopiques que E, V, N sont fixées, car imposées par un environnement extérieur tout en conservant à

l'esprit que la réunion du système étudié et de son environnement extérieur constitue un système isolé. Parmi les plus utilisés d'entre eux, nous retiendrons l'ensemble canonique dans lequel nombre de particules N, volume V et température T sont fixés [l] ; l'ensemble isotherme-isobare, plus souvent appelé T-P en français, dans lequel nombre de particules N, pression P et température T sont fixés, et l'ensemble grand-canonique dans lequel potentiel chimique μ, pression P et température T sont fixés.

Ensemble canonique

Imaginons maintenant un ensemble dans lequel les systèmes de la collection des répliques fictives ont la possibilité d'échanger de l'énergie avec leur environnement extérieur, et dont les températures, les volumes et les nombres de particules sont fixés. On dit de chacun de ces systèmes qu'ils sont fermés, mais non isolés, dans la mesure où, bien qu'ils n'échangent pas de matière avec leur environnement extérieur, ont la possibilité d'échanger de l'énergie. L'environnement extérieur de chacun des systèmes constitue ce que l'on appelle un réservoir, du fait de sa gigantesque taille comparée à celle du système. Ainsi, un échange d'énergie entre le système et l'environnement extérieur n'affectera ce dernier que de manière extrêmement marginale. Typiquement la température du réservoir n'est pas affectée par l'échange d'énergie. C'est pourquoi le réservoir est également appelé thermostat - du grec ancien *thermós* (« chaud ») et *statós* (« stationnaire, fixe ») - et la température de l'ensemble des systèmes est fixée. En effet, le principe de l'équilibre thermique fait que l'environnement extérieur impose sa propre température, constante, à l'ensemble des systèmes décrits dans l'ensemble canonique.

L'ensemble canonique correspond donc à l'ensemble des systèmes dans une même configuration macroscopique, en état d'équilibre thermique avec un thermostat, et donc tous à la même température. À la différence de la situation décrite par l'ensemble micro-canonique, l'énergie du système étudié peut fluctuer d'une situation microscopique à l'autre. De plus l'ensemble des situations microscopiques d'un sous ensemble d'états décrits dans l'ensemble canonique, que l'on appelle également ensemble des micro-états, ne sont pas toutes équiprobables du fait de l'interaction entre le système étudié et le réservoir. On déduit finalement l'expression suivante pour la densité de probabilité d'observer le système fermé de N particules, et de volume V en équilibre avec un thermostat dans la situation microscopique $\mathbf{\Gamma}$:

$$\mathcal{P}\left(\Gamma\right) = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{\exp\left(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})\right)}{Z_N}, \tag{1.12}$$

où $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$. Les facteurs de normalisation $N!$ et h^{3N} sont utilisés pour les mêmes raisons que dans la densité de probabilité micro-canonique. Z_N est un facteur de normalisation qui peut être trouvé en prenant :

$$\int \mathrm{d}\mathbf{\Gamma} \mathcal{P}\left(\mathbf{\Gamma}\right) = 1, \tag{1.13}$$

et qui correspond au nombre de configurations microscopiques ayant pour conséquence l'émergence de la situation macroscopique d'un système de N particules, de volume V et dont la température est T. Ce terme correspondant au nombre de configurations est généralement appelé fonction de partition canonique. Il est courant de recourir à une écriture

[l]. C'est pourquoi l'ensemble canonique et parfois appelé ensemble NVT. De même, l'ensemble micro-canonique peut être nommé ensemble NVE.

de fonction de partition canonique légèrement différente dans laquelle on ne distingue plus les différents états du système étudié à partir de leurs configurations microscopiques (positions et impulsions de chacun de ses constituants), mais à partir de leurs états d'énergie. Dans cette représentation la fonction de partition canonique prend la forme :

$$Z_N = \sum_{\ell} \exp(-\beta E_\ell), \tag{1.14}$$

où ℓ dénote un micro-état et E_ℓ est l'énergie correspondant à ce micro-état. La probabilité d'un micro-état dont l'énergie est E_ℓ est donnée par $\mathcal{P}_\ell = \exp(-\beta E_\ell)/Z_N$ [m]. Il est important de garder à l'esprit que dans l'ensemble canonique, les micro-états ne sont pas équiprobables. Ainsi, une énergie E donnée peut correspondre à plusieurs micro-états $(\ell_1, \ell_2, \cdots)$ tous d'énergie E. Cette écriture de la fonction de partition canonique correspond en fait à une somme sur les nombres de configurations micro-canoniques d'énergie E_ℓ pondérée par leur probabilité d'apparition $\mathcal{P}_l$. La loi de probabilité $\mathcal{P}_l$ est appelé loi de probabilité (ou distribution) de Boltzmann. On parle parfois du « *facteur de Boltzmann* ». Il s'agit du terme $\exp(-\beta E_\ell)$ de $\mathcal{P}_l$ non normalisé par le nombre de configurations. De la même manière qu'il est possible d'introduire le concept de l'entropie dans l'ensemble micro-canonique, nous permettant ainsi de lier la mécanique statistique à la thermodynamique, il est possible d'introduire le concept de l'énergie libre :

$$F = -k_{\mathrm{B}} T \ln(Z_N) = F = U - TS, \tag{1.15}$$

où U correspond à l'énergie interne du système, autrement dit, l'énergie moyenne des systèmes décrits dans l'ensemble canonique $U = \langle E_l \rangle = \sum_\ell E_\ell \mathcal{P}_\ell$, et F comme étant l'énergie libre, minimale à l'équilibre [n]. Par ailleurs, il est important de réaliser que l'énergie libre, donnée dans l'équation (1.15), n'est autre qu'une réécriture de l'entropie de l'univers [8,15]. En effet, l'énergie totale de l'univers, E^{U} est constante, et vaut $E^{\mathrm{U}} = E^{\mathrm{t}} + \langle E \rangle$ où E^{t} réfère à l'énergie du thermostat et $\langle E \rangle$ à celle du système étudié ; de même, l'entropie de l'univers est donnée par $S^{\mathrm{U}} = S^{\mathrm{t}} + S^{\mathrm{s}}$. L'entropie du thermostat, qui est une fonction de l'énergie du thermostat, peut être développée au premier ordre dans la mesure où $E^{\mathrm{t}} \gg \langle E \rangle$. On a alors :

$$S^{\mathrm{t}} = S^{\mathrm{t}}\left(E^{\mathrm{U}} - \langle E \rangle\right) \approx S^{\mathrm{t}}\left(E^{\mathrm{U}}\right) + \frac{\partial S^{\mathrm{t}}}{\partial E^{\mathrm{t}}} \times (-\langle E \rangle) = S^{\mathrm{t}}\left(E^{\mathrm{U}}\right) - \frac{\langle E \rangle}{T^{\mathrm{t}}}, \tag{1.16}$$

où T^{t} correspond à la température du thermostat. Le premier terme de ce développement limité, $S^{\mathrm{t}}\left(E^{\mathrm{U}}\right)$ est donc un terme constant par rapport à l'énergie moyenne du système. À l'équilibre, la température du système est égale à la température du thermostat et l'on utilisera la notation T pour les deux. Ainsi, l'entropie de l'univers est donnée par :

$$S^{\mathrm{U}} = S^{\mathrm{t}}\left(E^{\mathrm{U}}\right) - \frac{\langle E \rangle}{T} + S^{\mathrm{s}}. \tag{1.17}$$

On rappelle que l'univers correspond à un système isolé et que par conséquent, d'après le second principe de la thermodynamique, son entropie est maximale à l'équilibre. Par

[m]. Il peut être intéressant de noter que la densité de probabilité canonique $\mathcal{P}_\ell$ peut également être trouvée par une recherche des extrema de l'entropie statistique définie dans la section précédente. On utilise pour cela la méthode des multiplicateurs de Lagrange avec l'idée que l'entropie du système en équilibre avec le thermostat est maximale sous les contraintes imposées par ce thermostat sur le système [14,15].

[n]. Ces calculs nous permettent par ailleurs de réaliser que l'énergie interne peut également être définie comme étant la transformée de Legendre de l'énergie libre par rapport à la température, et que l'énergie libre peut être définie comme étant la transformée de Legendre de l'énergie interne par rapport à l'entropie.

ailleurs, l'entropie du thermostat est constante dans la situation décrite. On retiendra donc l'entropie de l'univers (S^{U} est égale, à une constante près, à $-\frac{\langle E\rangle}{T} + S^{\mathrm{s}}$ avec $-\frac{\langle E\rangle}{T}$ l'entropie du thermostat. D'après le seconde principe de la thermodynamique, l'entropie de l'univers est maximale à l'équilibre. De manière équivalente, l'énergie libre :

$$F = \langle E\rangle - TS^{\mathrm{s}}, \tag{1.18}$$

est minimale à l'équilibre.

L'énergie libre, prise sous sa forme différentielle permet de calculer l'entropie S, la pression P et le potentiel chimique μ du système comme des dérivées partielles de l'énergie libre, et donc comme des dérivées partielles de la fonction de partition canonique :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F &= \frac{\partial F}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \frac{\partial F}{\partial V}\,\mathrm{d}V + \frac{\partial F}{\partial N}\,\mathrm{d}N \\ &= -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N. \end{aligned} \tag{1.19}$$

Ensemble grand-canonique

Contrairement aux deux ensembles précédemment définis, l'ensemble grand-canonique correspond à un ensemble de systèmes ouverts dans le sens où, en plus d'échanger de l'énergie, ces systèmes échangent de la matière avec l'environnement extérieur, de telle sorte que le nombre de particules d'une configuration microscopique à l'autre - ayant pour conséquence l'émergence d'une même configuration macroscopique - est susceptible de fluctuer. De la même manière qu'à partir de l'ensemble micro-canonique il est possible de définir l'ensemble canonique, l'ensemble grand-canonique peut être défini à partir de l'ensemble canonique.

En plus d'être un réservoir d'énergie, l'environnement extérieur est maintenant, aussi, un réservoir de particules. Ces particules, en très grand nombre dans le réservoir, peuvent donc être échangées entre le système et le réservoir sans que cela n'affecte ce dernier. Ainsi, le potentiel chimique du réservoir est quasiment inchangé par ces transferts de matières. [o] Du fait de l'équilibre chimique entre le système étudié et le réservoir, ce dernier impose son potentiel chimique, constant, à l'ensemble des systèmes décrits dans l'ensemble grand-canonique.

Nous n'irons pas plus loin dans la description de l'ensemble grand-canonique dans la mesure où il ne sera utilisé dans le cadre de cette thèse. Il peut néanmoins être utile dans certains cas rencontrés en modélisation moléculaire, par exemple pour étudier des phénomènes d'adsorption. La surface sur laquelle les particules s'adsorbent peut être considérée comme le système décrit dans l'ensemble grand-canonique tandis que le reste du système contenant les particules non adsorbées forment le réservoir.

Ensemble isotherme-isobare ou TP

L'ensemble appelé isotherme-isobare est généralement moins discuté dans les ouvrages d'introduction à la mécanique statistique. Il permet cependant de décrire des situations qui sont souvent rencontrées en simulation moléculaire. L'ensemble isotherme-isobare correspond à l'ensemble des configurations microscopiques pour lesquelles le nombre de particules N, la pression P, et l'énergie E sont fixés. De la même manière que la possibilité qu'a

[o]. Le potentiel chimique est à comprendre ici comme la propension de ce dernier à fournir des particules, comme la température d'un corps à sa propension à fournir de l'énergie.

le système d'échanger de l'énergie avec l'environnement extérieur faisait que ce dernier imposait sa température au système étudié, la possibilité qu'a le système d'échanger du volume avec l'environnement extérieur fait que ce dernier impose sa pression au système étudié. C'est pourquoi l'on dit de l'environnement qu'il est un réservoir d'énergie et de volume, et qu'il est un thermostat et un barostat du grec ancien, *báros* (« pesanteur » mais qui se rapporte en fait à l'idée de la pression atmosphérique), et de *statós* (« stationnaire, fixe »). Les calculs et raisonnements nécessaires à la construction de cet ensemble sont similaires à ceux utilisés pour la construction de l'ensemble canonique et sont faits rigoureusement dans le livre de B. Diu[5]. Cet ensemble permet de définir un potentiel thermodynamique souvent utilisé en physico-chimie : l'enthalpie libre, habituellement notée G, dont les dérivées partielles peuvent être liées aux autres potentiels thermodynamiques d'une manière similaire à ce qui a été présenté dans les pages précédentes.

Par ailleurs, la définition de l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$, et le fait que cette dernière est minimale à l'équilibre correspond, tout comme l'énergie libre dans l'ensemble canonique, à une réécriture de l'entropie de l'univers et du second principe de la thermodynamique puisque dans ces conditions :

$$S^{\mathrm{U}} = -\frac{G}{T} = S - \frac{U}{T} - \frac{PV}{T}. \tag{1.20}$$

1.2 Principes des simulations moléculaires

Grâce aux outils conceptuels présentés ci-dessus, aux moyens informatiques actuels et à des techniques algorithmiques particulières, il est possible de simuler numériquement des systèmes chimiques à l'échelle moléculaire. À partir de ces simulations moléculaires, il est possible d'établir des descriptions des phénomènes physico-chimiques à l'échelle microscopiques. Celles-ci permettent de comprendre l'origine d'observations macroscopiques obtenues expérimentalement. Elles peuvent par ailleurs permettre de simuler des systèmes chimiques dans des conditions expérimentales délicates à réaliser voire inaccessibles ou simplement afin de limiter l'approche expérimentale. Les approches par simulations moléculaires peuvent également être vues comme des approches « expérimentales » permettant de vérifier les prédictions faites à l'aide de modèles théoriques basées sur des calculs analytiques ou de compléter ces mêmes théories lorsque les modèles analytiques atteignent leurs limites.

Les simulations moléculaires peuvent être de plusieurs sortes selon leur niveau de description et selon leurs principes algorithmiques qui peuvent être basés sur des calculs déterministes (dynamique moléculaire) ou basés sur des tirages aléatoires (simulation de Monte-Carlo). Nous avons considéré, au cours de cette thèse, presque exclusivement la dynamique moléculaire classique à l'échelle microscopique qui est essentiellement basés sur la résolution des équations du mouvement des atomes pour obtenir leurs trajectoires au cours du temps. Cette approche considère une description dans laquelle tous les atomes sont représentés par des sphères avec des propriétés (taille, charge...) qui dépendent de l'élément chimique simulé.

1.2.1 Avant la simulation

Dynamique moléculaire - Équation du mouvement

En dynamique moléculaire classique, on considère l'évolution des positions et impulsions de l'ensemble des atomes d'un système moléculaire. Celle-ci est contrôlée, nous le rappelons [p] par l'opérateur hamiltonien. Dans le cas d'un système de N atomes

$$\mathcal{H}\left(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}\left(\mathbf{r}^N\right), \tag{1.21}$$

où $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_i$ et m_i correspondent respectivement à la position, à l'impulsion et à la masse de l'atome i tandis que $\mathcal{V}\left(\mathbf{r}^N\right)$ correspond à l'énergie potentielle du système. Il s'agit d'une fonction qui dépend de l'ensemble des positions des atomes. À partir de la différentielle de l'opérateur hamiltonien, et du principe de moindre action [q] , on obtient les équations de Hamilton :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \tag{1.22}$$

Elles peuvent être réécrites :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \mathbf{v}_i \\ \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i, \end{aligned} \tag{1.23}$$

où $\mathbf{v}_i$ et $\mathbf{F}_i$ correspond respectivement à la vitesse de l'atome i et à la force totale ressentie par l'atome i. Ces équations sont équivalentes à celle de la seconde loi de Newton. En effet :

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = \frac{1}{m_i}\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}. \tag{1.24}$$

Étudier l'évolution temporelle d'un système moléculaire par dynamique moléculaire consiste donc essentiellement à résoudre les équations de Newton pour l'ensemble des atomes de ce système. Il est important d'avoir à l'esprit que la force totale ressentie par l'atome i, $\mathbf{F}_i$ est une fonction de l'ensemble des positions des autres atomes, j, k, l, *etc.* du système dont les évolutions temporelles vérifient également la seconde loi de Newton, faisant intervenir des forces $\mathbf{F}_j$, $\mathbf{F}_k$, $\mathbf{F}_l$, *etc.*. Autrement dit, les équations d'évolution temporelle sont fortement couplées. Par conséquent, une résolution analytique de ces équations est en général impossible, d'où la résolution numérique, discrète, faite en dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire classique utilise pour résoudre ces équations des algorithmes appelés « *intégrateurs* » permettant de connaitre les impulsions et positions des atomes au temps $t + \Delta t$ à partir de celles au temps t, et éventuellement aux temps antérieurs.

[p]. Voir page 13.

[q]. Le principe de moindre action est un postulat utilisé en physique théorique dont on se sert pour prédire l'évolution de grandeurs dynamiques par des calculs de minimisation. Il est équivalent aux équations de Lagrange.

Dynamique moléculaire - Algorithme de Verlet

L'intégrateur le plus utilisé est de très loin l'algorithme imaginé par L. Verlet en 1967 ou des variantes plus élaborées de cet algorithme[16,17]. L'algorithme de Verlet repose sur des développements limités au troisième ordre des positions $\mathbf{r}_i$ en $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) \pm \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i(t)}{\mathrm{d}t}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i(t)}{\mathrm{d}t^2}\Delta t^2 \pm \frac{1}{3!}\frac{\mathrm{d}^3\mathbf{r}_i(t)}{\mathrm{d}t^3}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \\ &= \mathbf{r}_i(t) \pm \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \pm \frac{1}{6}\frac{\mathrm{d}^3\mathbf{r}_i(t)}{\mathrm{d}t^3}\Delta t^3 + O\left(\Delta t^4\right) \end{aligned} \tag{1.25}$$

Une addition des développements pour $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ des équations (1.25) donne :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + O\left(\Delta t^4\right). \tag{1.26}$$

Cette équation est à la base de l'algorithme de Verlet. Elle donne la position de l'atome i au temps $t + \Delta t$ grâce aux positions de ce même atome aux temps t et $t - \Delta t$ ainsi que grâce aux forces $\mathbf{F}_i(t)$ qui s'appliquaient sur cet atome au temps t, avec une précision de l'ordre de Δt^4. L'évolution temporelle du système moléculaire est donc déterminée en calculant itérativement l'état microscopique du système au temps $t + \Delta t$ sachant l'état microscopique aux temps t et $t - \Delta t$, puis celui au temps $t + 2\Delta t$ sachant l'état microscopique aux temps $t + \Delta t$ et t, *etc.*. On obtient ainsi la « *trajectoire* » de l'ensemble des atomes du système tous les « *pas de temps* » Δt avec une erreur de l'ordre de Δt^4. Il pourrait être envisagé des méthodes de résolutions numériques plus fines basées sur des développements limités d'ordre supérieur. Cependant, l'intêret de l'algorithme de Verlet et ses variantes ne s'arrêtent pas à sa précision parfaitement satisfaisante ; en effet, ils donnent des trajectoires qui vérifient les lois de symétrie et de conservation imposées par la mécanique hamiltonienne et la thermodynamique : réversibilité microscopique, conservation de l'énergie et du volume dans l'espace des phases[18]. Il est donc par nature précis, robuste et stable.

Pas de temps Bien que ces algorithmes soient, en effet, en accord avec ces lois de conservation et de symétrie, ils ne peuvent les vérifier que si le pas de temps Δt a été correctement choisi. Le pas de temps doit être suffisamment grand pour que le système puisse parcourir un échantillon satisfaisant de l'ensemble des configurations microscopiques accessibles en un temps de simulation raisonnable, de sorte de retrouver le principe d'ergodicité [r]. Si la trajectoire simulée ne vérifie pas le principe d'ergodicité, les grandeurs thermodynamiques (énergie, pression, température, *etc.*) calculées à partir de cette dernière par des moyennes temporelles ne sont pas représentatives du système. Le pas de temps doit par ailleurs être suffisamment petit pour que l'erreur numérique soit faible, que l'énergie totale du système soit conservée, et qu'il n'y ait pas d'aberration dans les configurations microscopiques calculées (deux molécules à la même position par exemple). En conclusion, plus un pas de temps est petit plus les résultats obtenus sont précis, mais plus le temps de calcul nécessaire pour échantillonner de manière satisfaisante l'ensemble des configurations microscopiques est grand. À l'inverse, plus un pas de temps est grand plus il est susceptible d'entrainer l'apparition d'instabilités numériques dans la trajectoire simulée rendant cette dernière non physique, et donc inexploitable. Il est communément

[r]. Voir page 18.

admis qu'un pas de temps raisonnable doit être inférieur à la période de vibration moléculaire la plus rapide du système. Pour des systèmes contenant des molécules organiques, la plus petite période de vibration correspond à celle de la liaison carbone-hydrogène qui est de l'ordre de 1 femtoseconde (10^{-15} secondes).

Conditions initiales Nous rappelons que les méthodes numériques utilisées en dynamique moléculaire permettant de calculer les positions des atomes au temps $t + \Delta t$ nécessitent de connaitre celles de ces mêmes atomes aux temps antérieurs. Ainsi, afin de calculer les positions des atomes en un temps t_1 qui serait le premier de la trajectoire simulée, il est nécessaire de spécifier les positions initiales des atomes. Ces positions d'atomes peuvent être choisies aléatoirement, tout en tenant compte des contraintes imposées par les liaisons intramoléculaires et les effets de répulsions stériques grâce à des méthodes basées sur des tirages de Monte-Carlo. Il est important de réaliser que la configuration moléculaire obtenue à l'issue d'un tel tirage ne correspond pas à un état *physique* d'un système équilibré et ne représente aucunement le système. La configuration moléculaire ne pourra être considérée comme un état physique qu'après quelques milliers d'étapes de simulations dans le meilleur des cas. Il peut par ailleurs être utile d'attribuer des vitesses initiales aux atomes. Ceci peut être fait en tirant, pour chaque atome, une vitesse $\mathbf{v}$ selon la distribution de Maxwell :

$$p(\mathbf{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}} \mathrm{e}^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}, \tag{1.27}$$

où m correspond à la masse de l'atome dont la vitesse est tirée. Attribuer des vitesses aux atomes selon cette distribution donne à l'ensemble des atomes une agitation thermique initiale correspondant à la température T souhaitée.

Champs de force

Il est également nécessaire de connaitre les forces $\mathbf{F}_i$ ressenties par chacun des atomes i du système étudié afin de pouvoir résoudre les équations du mouvement (1.23) par les méthodes numériques utilisées en dynamique moléculaire. Ces forces ne peuvent être connues de manières exactes, elles peuvent cependant être approchées par des modèles appelés « *champs de force* ». Il s'agit d'un ensemble d'équations correspondant à chacune des interactions interatomiques possibles dans le système. Les formes et les paramètres de ces équations peuvent être estimés grâce à des théories quantiques des liaisons intra- et intermoléculaires [s] ainsi que par des résultats expérimentaux.

Nous rappelons que la force ressentie par l'atome i au temps t, est donnée par :

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i}, \tag{1.28}$$

où $\mathcal{V}$ correspond à l'énergie potentielle interatomique totale du système. Elle peut être décomposée en deux termes :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\mathrm{intra}} + \mathcal{V}_{\mathrm{inter}}, \tag{1.29}$$

où $\mathcal{V}_{\mathrm{intra}}$, pour intramoléculaire, correspond à l'énergie potentielle due aux interactions entre les atomes d'une même molécule tandis que $\mathcal{V}_{\mathrm{inter}}$, pour intermoléculaire, correspond à celle due aux interactions entre les atomes de molécules différentes.

[s]. Ces méthodes ont pour base l'équation de Schrödinger et utilisent des méthodes de simulation numérique poussées appelé « *dynamique moléculaire* ab initio » dans laquelle les forces sont calculées à partir du formalisme de la mécanique quantique.

Interactions intramoléculaires Quatre types d'interactions peuvent être comptées parmi les interactions intramoléculaires :

- $\mathcal{V}_{\text{liaisons}}$, qui correspond à l'énergie associée à l'élongation des liaisons covalentes entre deux atomes,
- $\mathcal{V}_{\text{angles}}$, qui correspond à l'énergie associée au repliment des angles formés par trois atomes associés par deux liaisons covalentes,
- $\mathcal{V}_{\text{angles dièdres}}$, qui correspond à l'énergie associée aux torsions, aux rotations des angles dièdres formés par quatre atomes liés par trois liaisons covalentes consécutives
- $\mathcal{V}_{\text{angles dièdres impropres}}$, qui correspond à l'énergie associée aux repliements, aux rotations des angles dièdres formés par quatre atomes qui sont voisins, mais non liés par trois liaisons covalentes consécutives. Ce terme est en particulier utilisé pour prendre en compte la conjugaison des doubles liaisons dans certaines molécules et pour forcer la géométrie planaire de certaines molécules.

De nombreuses formes de fonctions peuvent être envisagées pour décrire les potentiels d'interactions intramoléculaires correspondant à l'élongation et au repliement. Les plus simples et communément utilisés correspondent à des potentiels harmoniques. Autrement dit, du point de vue de la dynamique moléculaire, les interactions entre deux ou trois atomes d'une même molécule sont décrites comme étant celles entre des objets liés entre eux par des ressorts. Les fonctions permettant de décrire l'interaction entre quatre atomes d'une même molécule prennent en général des formes plus complexes.

De manière générale,

$$\mathcal{V}_{\text{intra}} = \sum_{\text{molécules}} \left[\begin{array}{ll} \sum_{\text{liaisons}} & k_{\text{liaison}} \left(r_{\text{liaison}} - r^{\text{o}}_{\text{liaison}}\right)^2 + \\ \sum_{\text{angles}} & k_{\text{angle}} \left(\theta_{\text{angle}} - \theta^{\text{o}}_{\text{angle}}\right)^2 + \\ \sum_{\text{dièdres}} & E_{\text{dièdre}} \cos\left(1 + n_{\text{dièdre}}\phi_{\text{dièdre}} - \delta_{\text{dièdre}}\right) \end{array} \right]. \tag{1.30}$$

Le premier terme correspond à l'énergie d'élongations des liaisons covalentes d'une molécule ; k_{liaison}, r_{liaison} et $r^{\text{o}}_{\text{liaison}}$ représentent respectivement la raideur, la longueur et la longueur à l'équilibre de la liaison. Le second terme correspond à l'énergie de déformation angulaire ; k_{angle}, θ_{angle} et $\theta^{\text{o}}_{\text{angle}}$ représentent respectivement la raideur de la force angulaire, la valeur et la valeur à l'équilibre du l'angle formé par trois atomes liés par trois liaisons covalentes consécutives. Le troisième terme correspond à l'énergie associée aux angles dièdres ; $E_{\text{dièdre}}$ est un paramètre ayant la dimension d'une énergie permettant de caractériser un angle dièdre donné, $\phi_{\text{dièdre}}$, correspond à l'angle dièdre, $\delta_{\text{dièdre}}$ et $n_{\text{dièdre}}$ sont d'autres paramètres qui représentent l'angle dièdre.

Il est assez courant en dynamique moléculaire de « *rigidifier* » certaines des liaisons afin de simplifier les calculs numériques. Certaines distances entre les atomes d'une molécules sont alors fixée, typiquement les distances des liaisons carbone-hydrogène. Ceci permet d'accélérer le temps de calcul nécessaire à la simulation. Il n'est, en effet, plus nécessaire de calculer les forces associées à ces liaisons carbone-hydrogène par l'approximation harmonique comme cela a été décrit ci-dessus. En revanche, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle étape de calcul lors du déplacement des atomes pour que les contraintes sur les distances de ces liaisons soient respectées. Cette nouvelle étape est généralement faite avec l'algorithme SHAKE (ou l'une de ses variantes)[19–22].

Interactions intermoléculaires Le second terme de l'énergie potentielle interatomique, $\mathcal{V}_{\text{inter}}$, peut également être décomposé en plusieurs termes correspondant chacun à une catégorie particulière d'interaction entre atomes séparés par au moins trois liaisons covalentes consécutives :

- $\mathcal{V}_{\text{Coulomb}}$, qui correspond à l'énergie associée aux forces d'interactions coulombiennes entre les atomes porteurs de charges ;
- $\mathcal{V}_{\text{polarisations}}$, qui correspond à l'énergie associée aux forces d'interactions entre les moments dipolaires induits dans les atomes et molécules, du fait des déformations de leurs nuages électroniques par les champs électrostatiques présents dans le système [t] et les autres constituants ;
- $\mathcal{V}_{\text{dispersions}}$, qui correspond à une contribution d'énergie attractive des forces de Van der Waals. Lesquelles sont dues aux interactions entre les nuages électroniques des atomes ;
- $\mathcal{V}_{\text{répusions}}$, qui correspond à l'énergie des forces d'interaction à courtes portées traduisant l'impossibilité du recouvrement des nuages électroniques de deux atomes différents du fait du principe d'exclusion de Pauli [u].

Énergies d'interaction coulombiennes Le terme correspondant à l'énergie due aux forces d'interaction coulombiennes peut être modélisé immédiatement en considérant les charges q_i et q_j portées par les atomes i et j de deux molécules différentes séparés par une distance r_{ij} :

$$\mathcal{V}_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{1.31}$$

où ε_0 correspond à la constante de permittivité diélectrique du vide.

Énergies de polarisation Le terme correspondant à l'énergie due à la polarisation est modélisé comme suit :

$$\mathcal{V}_{\text{polarisation}} = -\frac{1}{2} \sum_{\text{molécules}} \sum_{i \in \text{molécule}} \mu_i \mathbf{E}_i^{\text{o}}, \tag{1.32}$$

où μ_i correspond au moment dipolaire induit de l'atome i par la résultante des champs électrostatiques, $\mathbf{E}_i^{\text{o}}$, créés par l'ensemble des charges ponctuelles des atomes à la position de cet atome. Cette grandeur peut également être appelée champs électrostatique local à la position de l'atome i. Le moment dipolaire induit est donné par :

$$\mu_i = \alpha_i \mathbf{E}_i, \tag{1.33}$$

où α_i correspond à la « *polarisabilité* » de la molécule au niveau de la position de l'atome i et $\mathbf{E}_i$ correspond à la résultante des champs électrostatiques créés par les charges et les moments dipolaires des atomes et molécules à la position de l'atome i. La polarisabilité est un coefficient qui traduit la capacité qu'a le champs électrostatique local à la position de l'atome i à déformer le nuage électronique de la molécule au niveau de l'atome i, ce qui a pour conséquence la formation d'un moment dipolaire induit au niveau de l'atome i. Cette

[t]. Lesquels peuvent être induits par la présence d'autres moments dipolaires induits. Dans ce cas, on parle d'interaction dipôle induit dipôle induit

[u]. Qui n'est d'ailleurs plus un principe puisqu'il est démontrable dans le cadre de la théorie quantique des champs.

composante des forces d'interactions intermoléculaires est assez délicate à modéliser en pratique. Étudier rigoureusement ces forces dues aux déformations électroniques requière un traitement quantique relativiste. En dynamique moléculaire classique, des coefficients de polarisabilité peuvent être attribués spécifiquement à chaque atome d'une molécule à partir de calcul *ab initio*. Par ailleurs, une partie de l'énergie d'interaction associée aux forces dues aux polarisabilités est prise en compte dans le terme associé à l'énergie de dispersions $\mathcal{V}_{\text{dispersions}}$. En effet, comme cela a été dit ci-dessus, le terme correspondant aux forces de dispersions rend compte d'une partie des forces de Van der Waals, lesquelles sont dus aux interactions entre les moments dipolaires, induits et permanents, des molécules.

Énergies de dispersion et de répulsion Le terme correspondant à l'énergie associée aux forces de dispersions et aux forces de répulsions $\mathcal{V}_{\text{répusions}}$ peuvent être modélisées par une fonction radiale appelée « *fonction de Lennard-Jones* » ou « *potentiel de Lennard-Jones* ». Ce potentiel d'interaction est donné par :

$$\mathcal{V}_{\text{Lennard-Jones}} = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}\right], \tag{1.34}$$

où i et j correspondent aux atomes séparés par au moins trois liaisons covalentes consécutives et r_{ij} à la distance qui les sépare. Les paramètres σ_{ij} et ϵ_{ij} sont des paramètres permettant de caractériser l'interaction effective entre les atomes i et j. Ils sont généralement donnés par les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} &= \frac{1}{2}\left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}\right). \end{aligned} \tag{1.35}$$

où ϵ_{ii} correspond au minimum d'énergie du potentiel d'interaction entre deux atomes du même type tandis que σ_{ii} correspond à la distance à laquelle ce potentiel d'interaction entre ces deux atomes du même type s'annule. Il est en effet assez courant en dynamique moléculaire classique d'attribuer des paramètres au potentiel d'interaction effectif de Lennard-Jones uniquement aux paires d'un même type d'atome et de calculer les paramètres correspondant aux paires d'atomes de types différents grâce aux équations (1.35)[23,24]. Ainsi, ϵ_{ij} correspond au minimum de l'interaction entre les i et j, et σ_{ij} à la distance à laquelle cette interaction s'annule. La première composante en r^{-6} rend compte de l'attraction longue portée due aux forces de Van der Waals dont l'énergie d'interaction décroit effectivement en r^{-6}. Le second terme en r^{-12}, permet de rendre compte de la répulsion effective à courte distance entre les atomes du fait de l'imposibilité du recouvrement des nuages électroniques. La puissance de ce terme a été choisie de manière arbitraire pour des raisons historiques d'efficacité numérique. En effet, r^{-12} correspond au carré de r^{-6} qui est calculé dans la première composante du potentiel de Lennard-Jones. D'autres formes de potentiel sont parfois utilisées à la place de la fonction de Lennard-Jones pour tenir compte des forces de dispersions et de répulsions : par exemple une version généralisée du potentiel de Lennard-Jones, appelé potentiel de Mie, dans laquelle les exposants 6 et 12 sont des paramètres variables, le potentiel de Buckingham dans lequel la composante en r^{-12} du potentiel de Lennard-Jones est remplacée par une fonction exponentielle ou encore le potentiel de Born-Huggins-Meyer qui correspond à une combinaison de fonctions en loi de puissance décrivant les énergies associées aux forces de dispersions et d'une fonction exponentielle permettant de décrire les forces de répulsions.

Beaucoup d'autres éléments peuvent être évoqués concernant les champs de forces, de la forme des potentiels d'interactions à l'évaluation des paramètres en passant par les manière de modéliser les effets de polarisation ainsi que par l'évaluation de la pertinence de l'utilisation des différents champs de force en fonction du problème étudié. Les choix concernant ces champs de force ainsi que leurs constructions constituent une étape fondamentale du travail de modélisation en chimie. En effet, ces forces intra- et intermoléculaires sont celles qui vont régir les comportements des constituants du système, et donc régir le comportement du système tout entier. Les éditeurs des codes de dynamiques moléculaires indiquent dans leurs manuels d'utilisation les caractéristiques des champs de forces, notamment la forme des potentiels. Les paramètres de ces potentiels peuvent être choisis par ailleurs et proviennent souvent de calculs numériques de chimie quantique. L'ensemble des calculs de dynamique moléculaire présentés dans cette thèse ont été fait avec le code sander qui est un module d'Amber[25] et qui permet de prendre en compte explicitement les effets de polarisation, avec le formalise décrit ci-dessus.

1.2.2 Pendant la simulation

Les équations du mouvement, les paramètres de l'algorithme de résolution : le pas de temps et les conditions initiales sur les positions et impulsions des atomes, ainsi que les formes et les paramètres des potentiels d'interaction intra- et intermoléculaires constituent l'ensemble des données initiales à prendre en compte avant de pouvoir effectuer les calculs de dynamique moléculaire. De manière générale, à chaque nouvelle étape de la simulation, les forces ressenties par les atomes sont calculées selon les énergies d'interactions imposées par le champ de force, et les atomes sont déplacés en conséquence selon « *l'équation du mouvement discrète de Verlet* » (1.26). Il reste néanmoins à préciser des spécificités propres à la simulation moléculaire qui seront importants lors des calculs numériques ; notamment concernant la question des conditions aux limites du système étudié, sur la mise en œuvre du calcul des forces d'interactions et sur la manière de simuler le contact du système étudié avec un environnement extérieur, lui imposant par exemple une température ou une pression particulière.

Conditions aux limites périodiques

L'une des principales limites des simulations de dynamique moléculaire concerne la taille des systèmes simulés. En effet, seul un nombre relativement limité d'atomes peut être considéré dans une seule simulation (de l'ordre du millier d'atomes à la centaine de milliers d'atomes), étant donné l'important temps de calcul nécessaire à la réalisation des étapes de la dynamique. Les systèmes simulés sont donc d'une taille qui est telle qu'une proportion non négligeable de molécules se trouve à la surface du système simulé. Les molécules à la surface du système ne sont pas dans le même environnement que celles au centre du système ; ce qui constitue un problème lorsque l'on cherche à étudier les propriétés macroscopiques des systèmes simulés. En effet, dans cette situation les effets de bord ont une grande importance, alors que pour un système macroscopique réel, la plupart des molécules ne se trouvent pas aux bords. Une manière de résoudre ce problème consiste à considérer des « *conditions aux limites périodiques* ». Le système simulé est considéré comme étant juxtaposé à au moins six de ses répliques (deux par dimensions spatiales) de telle sorte que chacun des bords du système puisse coïncider avec un autre bord. Ainsi, un atome qui « *traverserait* » l'un des bords du système « *réapparaitrait* » dans le système simulé par un autre côté. C'est d'ailleurs l'une des raisons qui fait que les systèmes

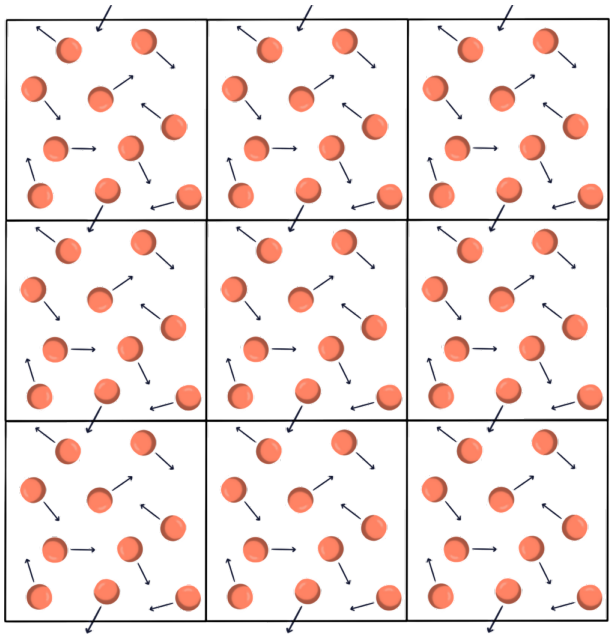


FIGURE 1.1 – Représentation schématisée en deux dimensions des conditions aux limites périodiques d'un système moléculaire répliqué dans deux directions de l'espaces. Les flèches indiquent les directions des particules.

simulés en modélisation moléculaire constituent souvent des ensembles volumiques ayant une structure géométrie orthorhombique. Il s'agit en effet de structures géométriques dont les conditions aux limites périodiques sont immédiates à définir « *un constituant qui sort d'un côté du système rentre par le côté opposé* ». Le fait que la structure géométrique des systèmes simulés est orthorhombique fait qu'il est très souvent dit des systèmes simulés qu'ils constituent une « *boîte de simulation* ». Ainsi, en imposant des conditions aux limites périodiques aux systèmes simulés, il est possible d'étudier les propriétés macroscopiques de ces derniers sans pour autant qu'ils soient de taille très importante. Il s'agit donc d'un artifice numérique qui permet, en fin de compte, d'améliorer l'efficacité des procédures de simulation moléculaire en s'affranchissant des effets de bord.

Calculs des forces d'interactions

Une autre manière d'améliorer l'efficacité des procédures de simulations appliquées en dynamique moléculaire consiste à simplifier le calcul des forces d'interaction entre les constituants grâce à différentes approximations. Le calcul des forces s'exerçant sur chaque atome à chaque étape de la simulation est en effet la phase la plus longue de la procédure de la dynamique moléculaire. De plus le temps de calcul des interactions augmente comme le carré du nombre de constituants du système. On dit que la complexité calculatoire du calcul des forces d'interaction est $\mathcal{O}(N^2)$ où N correspond au nombre d'atomes dans le système simulé. Il est possible d'accélérer cette phase de la procédure en réduisant artificiellement le nombre de d'interactions à prendre en compte dans le calcul des forces ressenties par chaque atome.

Distance de coupure On considère par exemple que le calcul des forces d'interactions de courte portée - autrement dit, celles dont l'énergie d'interaction entre deux atomes décroît, avec leur distance de séparation r, plus « *rapidement* », qu'une fonction en $r^{-\alpha}$,

où α peut être égal à 1 ou 2 par exemple - peut-être approché en ne considérant que les forces d'interaction entre les atomes dont la distance de séparation est inférieure à une valeur appelée « *distance de coupure* » généralement notée r_c. C'est le cas des forces de Van der Waals par exemple, dont l'énergie d'interaction est en r^{-6}.

Par ailleurs, il est important de noter qu'il est fondamental de considérer une distance de coupure dans les systèmes présentant des conditions périodiques aux limites. Et que celle-ci soit au moins inférieure ou égale à la moitié de la longueur du plus petit côté de la boite de simulation ($L_{\min}$) :

$$r_c \leq \frac{L_{\min}}{2}. \tag{1.36}$$

Afin, d'une part, de ne pas considérer l'interaction non physique d'un atome avec l'une de ses représentations répliquées du fait des conditions aux limites périodiques du système simulé, mais aussi afin de ne pas prendre en compte plusieurs fois l'interaction entre les deux mêmes atomes, toujours du fait des conditions aux limites périodiques.

Sommation d'Ewald Du fait de la plus lente décroissance des énergies d'interaction, dites de longues portées, par opposition à celle de courtes portées, il n'est pas possible d'appliquer le principe de la distance de coupure sans que cela ne génère de trop grandes erreurs. Pour pallier cette difficulté calculatoire : tenir compte explicitement des forces d'interaction de longue portée sans que cela n'entraine un trop long temps de calcul, il est possible d'utiliser une méthode numérique poussée appelée « *sommation d'Ewald* ». Cette méthode tire profit des conditions aux limites périodiques du système simulé. En effet, une partie de la contribution associée aux interactions de longues portées est calculée grâce à un développement en série de Fourier à partir duquel les calculs des forces d'interactions peuvent être fait rapidement. L'autre partie de la contribution associée aux interactions de longues portées dont le calcul n'est pas plus simple dans la représentation de Fourier est calculée dans l'espace réel.

Thermostats et barostats

Afin de modéliser par dynamique moléculaire une situation thermodynamique particulière, par exemple telle que la température ou la pression interne du système modélisé corresponde à celle imposée par un environnement extérieur, il est nécessaire de mettre en place des procédures numériques permettant de tenir compte de ces contraintes. L'objectif de ces procédures est précisément de simuler les échanges entre le milieu extérieur et le système modélisé [v]. Nous nous focaliserons ici sur des systèmes dont les échanges sont tels que la température et la pression sont fixées. D'autres situations peuvent néanmoins être envisagées, par exemple, avec un potentiel chimique imposé par l'environnement extérieur, et donc dans lesquelles le nombre de constituants du système modélisé est susceptible de varier. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées. Certaines consistent à considérer un opérateur hamiltonien [w] artificiellement modifié ; d'autres à modifier directement les équations du mouvement ; et d'autres encore à modifier artificiellement à chaque étape les vitesses des constituants microscopiques. Quelle que soit la méthode employée, l'idée est d'obtenir des dynamiques pour les systèmes simulés telles que les propriétés de pression et de température émergeant des configurations microscopiques correspondent à celles qui auraient été imposées par un environnement extérieur.

[v]. Voir pages 12 et 18.
[w]. Voir page 13.

Contrôle de la température Le contrôle de la température des simulations de dynamiques moléculaires présentés dans cette thèse, est fait grâce à la procédure du thermostat de Berendsen. Cette dernière consiste à modifier les équations du mouvement microscopique (1.24) comme suit :

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} + \gamma_i \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right) \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t}, \tag{1.37}$$

où γ_i est une constante de couplage propre à l'atome i qui est telle que, à chaque pas de temps, la vitesse $\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t}$ de cet atome est ré-échelonner d'un facteur :

$$\lambda_i = \left[1 + \frac{\Delta t}{(2\gamma_i)^{-2}} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]^{1/2}, \tag{1.38}$$

où $T(t)$ correspond à la « *température instantanée* » au temps t. Il s'agit donc de la valeur de la « *température* » que l'on obtient par le traitement de la configuration microscopique au temps t [x]. T_0 correspond à la température imposée au système modélisé. Il peut être montré que l'énergie cinétique obtenue d'un système dont les équations du mouvement ont été modifiées comme cela a été présenté ci-dessus correspond bien à celle que l'on aurait pour un système mis en contact avec un thermostat dont la température est T_0.

Contrôle de la pression Le contrôle de la pression a été fait, lui, selon la procédure du barostat de Berendsen. Cette dernière est similaire à celle présenté ci-dessus permettant le contrôle de la température. Il résulte des modifications des équations du mouvement une translation des positions et un ré-échelonnage du volume du système simulé à chaque étape.

Simulation de Monte-Carlo

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'étudier les propriétés d'un système chimique en construisant un échantillon représentatif des configurations à l'équilibre de ce système. Cet échantillonnage des configurations du système à l'équilibre est fait en laissant le système évoluer spontanément au cours du temps grâce à des calculs numériques qui sont essentiellement déterministes. En effet, à partir de conditions initiales correspondant aux positions et aux impulsions des constituants microscopiques, les méthodes présentées dans les sections précédentes calculent l'évolution du système chimique de manière parfaitement déterminée. Au contraire, les simulations de Monte-Carlo (moléculaires), elles, construisent un échantillon des configurations suivant des lois de probabilité (généralement canoniques) par une approche basées sur des tirages aléatoires. À chacune des étapes d'une simulation de Monte-Carlo (moléculaire), les déplacements des constituants du système sont tirés au hasard. Les configurations du système obtenues à l'issu de ces déplacements aléatoires sont retenues ou non en fonction de la probabilité qu'elles ont de représenter le système.

À partir d'une configuration donnée $\mathcal{C}_n$, l'ensemble des constituants sont déplacés de manière à former une autre configuration $\mathcal{C}_{n+1}$. La variation d'énergie $(\Delta E)_{n+1}$ entre les configurations $\mathcal{C}_{n+1}$ et $\mathcal{C}_n$ est utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration. Si le niveau d'énergie de la configuration $\mathcal{C}_{n+1}$ est égal ou plus bas au

[x]. Nous rappelons que seule la température calculée grâce une moyenne temporelle sur un grand nombre d'étapes de simulations correspond à la température au sens macroscopique.

niveau d'énergie de la configuration précédente, la nouvelle configuration sera systématiquement acceptée. En revanche, si le niveau d'énergie a augmenté entre les configurations $\mathcal{C}_n$ et $\mathcal{C}_{n+1}$, la nouvelle configuration sera acceptée de manière aléatoire avec une certaine probabilité. Cette probabilité correspond au rapport des facteurs de Boltzmann des deux configurations [y]. En pratique, lorsque la nouvelle configuration est telle que $(\Delta E)_{n+1} > 0$, un nombre entre 0 et 1 est tiré au hasard ; s'il est inférieur à $\exp\left(-\beta(\Delta E)_{n+1}\right)$, la nouvelle configuration est retenue, s'il est supérieur à $\exp\left(-\beta(\Delta E)_{n+1}\right)$, la nouvelle configuration est rejetée. L'ensemble de configurations ainsi obtenu forme une chaîne de Markov satisfaisant les lois de probabilité canoniques considérées.

Les configurations obtenues pas une telle méthode de simulation peuvent constituer un ensemble statistique valable pour étudier les propriétés d'équilibre d'un système. En revanche, la trajectoire ne correspond pas une trajectoire « physique » dans la mesure où le passage d'une configuration donnée à la suivante est faite par des tirages aléatoires. Il n'est donc pas possible d'étudier de manière directe des phénomènes dépendant du temps par simulation moléculaire de Monte-Carlo.

1.2.3 Après la dynamique

Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, comprise dans le contexte de la simulation de la dynamique moléculaire comme étant la probabilité de trouver deux atomes à une distance donnée l'un de l'autre, correspond à une grandeur dont le calcul est quasiment immédiat pour un modélisateur grâce aux logiciels classiques d'analyse des simulations de dynamique moléculaire. Et bien que l'essence de cet objet pour un modélisateur réside dans cette simple phrase : *probabilité de trouver deux atomes à une distance donnée l'un de l'autre*, il est important de reprendre la construction précise de cette grandeur depuis sa définition donnée dans champs de la physique des liquides [18].

Nous considérons l'objet suivant :

$$P^{(N)}\left(\mathbf{r}^N\right)\mathrm{d}\mathbf{r}^N = \frac{1}{Z_N}e^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N, \tag{1.39}$$

où Z_N est un facteur de normalisation tel que :

$$\int_{\mathbb{R}^N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N P^{(N)}\left(\mathbf{r}^N\right)\mathrm{d}\mathbf{r}^N = 1, \tag{1.40}$$

où $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$ et où $U_N = U_N(\mathbf{r}^N)$ correspond à l'énergie d'interaction entre les N particules du système. $P^{(N)}\left(\mathbf{r}^N\right)\mathrm{d}\mathbf{r}^N$ donne la probabilité de trouver la particule étiquetée par 1 (que ce soit un atome, une molécule un colloïde, etc.) entre $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_1+\mathrm{d}\mathbf{r}_1$, la particule étiquetée par 2 entre $\mathbf{r}_2$ et $\mathbf{r}_2+\mathrm{d}\mathbf{r}_2$ ... et la particule étiquetée par N entre $\mathbf{r}_N$ et $\mathbf{r}_N+\mathrm{d}\mathbf{r}_N$. De manière plus concise, on parle de la probabilité de trouver les N particules du système à la cordonnée $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_N\}$ de l'espace des phases (peu importe leur quantité de mouvement) avec une précision $\mathrm{d}\mathbf{r}^N = \{\mathrm{d}\mathbf{r}_1, \mathrm{d}\mathbf{r}_2, \ldots \mathrm{d}\mathbf{r}_N\}$.

Cet objet, $P^{(N)}\left(\mathbf{r}^N\right)\mathrm{d}\mathbf{r}^N$, constitue le point de départ de la construction de la fonction de distribution radiale. Il permet notamment de définir la densité de probabilité à n particules $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$. Il s'agit de la densité de probabilité de trouver n particules, peu importe

[y]. Voir page 21.

lesquelles et peu importe les positions des $N-n$ autres, parmi les N du système aux coordonnées $\mathbf{r}^n$:

$$\rho_N^{(n)}\left(\mathbf{r}^n\right) = \frac{N!}{(N-n)!}\int_{\mathbb{R}^{(N-n)}} P^{(N)}\left(\mathbf{r}^N\right)\mathrm{d}\mathbf{r}^{(N-n)}, \tag{1.41}$$

où le pré-facteur traduit le fait que n'importe laquelle des N particules du système peut se trouver en $\mathbf{r}_1$, n'importe laquelle des $N-1$ particules restantes peut se trouver en $\mathbf{r}_2$ (la première particule étant déjà placée), etc. À partir de la densité de probabilité à n particules, nous définissons (dans l'approximation d'un système homogène dont la densité serait ρ) la fonction de distribution à n particules :

$$g_N^{(n)}\left(\mathbf{r}^n\right) = \rho^{-n}\rho_N^{(n)}\left(\mathbf{r}^n\right). \tag{1.42}$$

$g_N^{(n)}$ peut être vu comme un facteur de correction indiquant à quel point un système est structuré par les interactions entre ses constituants. Lorsqu'il est proche de 1, il n'y a pas de correction, on a :

$$\rho^n = \rho_N^{(n)}\left(\mathbf{r}^n\right) \tag{1.43}$$

et les interactions interparticulaires sont négligeables. Avec la définition présentée ci-dessus, $\rho_N^{(1)}\left(\mathbf{r}\right)$ correspond à la densité de probabilité de trouver une particule quelconque parmi les N, à la position $\mathbf{r}$. Il peut être intéressant de voir cette densité de probabilité comme une moyenne d'ensemble d'une somme de fonctions delta de Dirac :

$$\begin{aligned}\left\langle\sum_i \delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right)\right\rangle &= \frac{1}{Z_N}\int\sum_i \delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right)\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N \\ &= \frac{N}{Z_N}\int\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N \\ &= \frac{N}{Z_N}\int\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^{N-1} = \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Et de manière similaire la densité de probabilité de trouver une particule quelconque parmi les N du système en $\mathbf{r}_1$ et une autre en $\mathbf{r}_2$, $\rho_N^{(2)}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right)$ (que l'on appelle également densité de paires), comme une moyenne d'ensemble d'une somme de produit de fonctions delta de Dirac :

$$\begin{aligned}\left\langle\sum_{i,j}\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right)\delta\left(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j\right)\right\rangle &= \frac{1}{Z_N}\int\sum_{i,j}\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right)\delta\left(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j\right)\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N \\ &= \frac{N\left(N-1\right)}{Z_N}\int\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1\right)\delta\left(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_2\right)\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^N \\ &= \frac{N\left(N-1\right)}{Z_N}\int\mathrm{e}^{-\beta U_N}\mathrm{d}\mathbf{r}^{N-2} = \rho_N^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}').\end{aligned} \tag{1.44}$$

Le produit de Dirac peut être récrit de sorte que :

$$\begin{aligned}\left\langle\sum_{i,j}\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j+\mathbf{r}_i\right)\right\rangle &= \left\langle\int\sum_{i,j}\delta\left(\mathbf{r}'+\mathbf{r}-\mathbf{r}_j\right)\delta\left(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_i\right)\mathrm{d}\mathbf{r}'\right\rangle \\ &= \int\rho_N^{(2)}\left(\mathbf{r}'+\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathrm{d}\mathbf{r}'\ ;\end{aligned} \tag{1.45}$$

et si le système est invariant par translation et par rotation, (ou dit en d'autres termes, s'il est homogène et isotrope) on a :

$$\left\langle \frac{1}{N}\sum_{i,j}\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j+\mathbf{r}_i\right)\right\rangle = \frac{\rho^2}{N}\int g_N^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathrm{d}\mathbf{r}' := \rho g(r) \tag{1.46}$$

où $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. Une quantité proportionnelle à la densité de probabilité de trouver une paire de particules séparées par une distance r :

$$g(r) = \frac{\rho}{N}\int g_N^{(2)}(r-r')\mathrm{d}\mathbf{r}' = \frac{\rho}{N}\int g_N^{(2)}(r-r')\left(\mathrm{r}'\right)^2\mathrm{d}r' \tag{1.47}$$

L'équation (1.46) correspond exactement à ce qui est fait numériquement : un comptage du nombre de fois où l'on observe deux particules séparées par une distance r.

La fonction de distribution radiale est particulièrement importante dans les champs de la simulation moléculaire et de la physico-chimie théorique dans la mesure où elle est utilisée dans le calcul de nombreuses propriétés structurelles et thermodynamiques des systèmes auxquelles elles se rapportent. Quelques exemples intéressants d'applications de la fonction de distribution radiale sont proposés dans l'ouvrage de référence de J.-P. Hansen et I.R. McDonald[18] concernant les outils fondamentaux de la physique des liquides ou celui de D. Chandler concernant la physique statistique en général[9]. L'ouvrage de référence concernant les simulations moléculaires de D. Frenkel et B. Smit[26] propose quant à lui une version commentée d'un algorithme permettant de calculer une fonction de distribution radiale à partir de résultats de simulation. On peut également citer l'ouvrage en français d'A. Gershel qui propose une introduction détaillée à la physico-chimie[2]. Il convient par ailleurs de noter l'important lien qu'il existe entre la fonction de distribution radiale, telle qu'elle peut être calculée à partir d'une simulation moléculaire, et les données expérimentales que l'on peut obtenir à l'issue de caractérisations d'échantillons réels par diffusion, que ce soit de neutrons ou de rayons X. Il est en effet possible de mesurer la fonction de distribution radiale d'un fluide réel à partir d'expériences de diffusions de neutrons[27] ; et inversement, de calculer les spectres de diffusion à partir de simulation moléculaire[28,29]. Fonctions de distributions radiales et spectres de diffusion constituent donc un miroir entre les études expérimentales et théoriques d'un même système. En effet une correspondance entre les deux jeux de données indique une reproduction satisfaisante de la structure du système réel avec sa simulation. Il sera donc possible, à partir de là, de caractériser les propriétés structurelles, et éventuellement thermodynamiques de ce système à partir de sa simulation avec l'assurance de leurs fiabilités[30–34].

Il peut être montré facilement la nature précise du lien entre la fonction de distribution radiale et le spectre de diffusion. Cette grandeur est appelée facteur de structure et elle est généralement noté S :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho\int \mathrm{d}\mathbf{r}\left(g(\mathbf{r})-1\right)\mathrm{e}^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}}, \tag{1.48}$$

où $\mathbf{q}$ correspond au vecteur de l'espace spatial réciproque tandis que ρ correspond à la densité moyenne. Le facteur de structure est donc lié par une transformée de Fourier à la fonction de distribution radiale. Dans le cas particulier où le système est invariant par rotation (ou dit autrement isotrope), ce qui correspond à une majorité des cas traités en physico-chimie des solutions, l'expression ci-dessus revient à la relation intégrale suivante :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho\int r^2\mathrm{d}r\left(g(r)-1\right)\frac{\sin(qr)}{qr}. \tag{1.49}$$

On parlera d'un facteur de structure atomique partiel $S_{\alpha\beta}$ lorsque la fonction de distribution radiale dont on calcule la transformée de Fourier correspond à celle de l'atome α avec l'atome β notée $g_{\beta\alpha}$ [z]. Finalement, le spectre correspondant à celui obtenu à l'issue d'une expérience par diffusion des rayons X aux petits angles, sera donné par une grandeur proportionnelle à une combinaison linéaire de tous les facteurs de structures atomiques partiels possibles (y compris non croisés, c'est-à-dire de l'atome α avec l'atome α). Nous ne discuterons pas beaucoup plus des spectres de diffusion et de leur modélisation dans cette thèse. Ils seront simplement tracés lorsque cela sera possible afin de montrer le bon accord entre la structure obtenue à l'issue de simulations de dynamiques moléculaires et celle des systèmes expérimentaux correspondants.

En simulation moléculaire, il est également courant d'utiliser les fonctions de distributions radiales afin de calculer des nombres de coordinations. Ces derniers sont des grandeurs indiquant le nombre moyen d'une espèce a à l'intérieur d'une sphère de rayon R autour d'une espèce b. Ils sont calculés par une intégration de la fonction de distribution radiale de b avec a :

$$n_{ba}(R) = 4\pi\rho_b \int_0^R \mathrm{d}r r^2 g_{ba}(r), \tag{1.50}$$

où ρ_b correspond à la densité moyenne de l'espèce b dans le système. Dans certaines approximations, les nombres de coordinations peuvent être utilisés pour donner des informations sur la structure du système. Par exemple, si l'on considère un système contenant des agrégats et que l'on fait l'hypothèse que ceux-ci sont sphériques, le calcul du nombre de coordination permet d'estimer la taille moyenne des agrégats, aussi appelée nombre d'agrégation moyen.

Méthode des blocs

Lorsque que l'on mesure une observable d'un système physique simulé numériquement, que ce soit par dynamique moléculaire, simulation de Monte-Carlo, dynamique de Langevin, brownienne, etc. cette observable $\mathcal{O}$, (ou des grandeurs permettant de calculer cette observable) est échantillonnée périodiquement au cours du temps. Par exemple à chaque étape de la simulation, toutes les deux étapes, toutes les dix étapes, etc. On obtient ainsi une série chronologique finie des valeurs de cette observable $\mathcal{O}_i$. Dans une majorité de cas, où ce sont des états stationnaires qui sont étudiés, la première étape de l'analyse des données consiste à calculer les moyennes temporelles de ces observables instantanées qui, selon l'hypothèse ergodique, sont équivalentes à des moyennes d'ensemble :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_{\text{ensemble}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \mathcal{O}_i, \tag{1.51}$$

où N correspond à la taille de l'échantillon, et $\mathcal{O}_i$ à la valeur de cette observable au i-ème point de cet échantillon. Dans un second temps, afin d'estimer l'erreur associée à l'estimation de la moyenne, la variance de cette série temporelle est calculée :

$$\sigma^2_{\mathcal{P}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\mathcal{P}_i - \langle \mathcal{P} \rangle \right)^2 . \tag{1.52}$$

[z]. $g_{\beta\alpha}(r)$ est donc une grandeur proportionnelle à la densité de probabilité de trouver un atome α à une distance r d'un atome β.

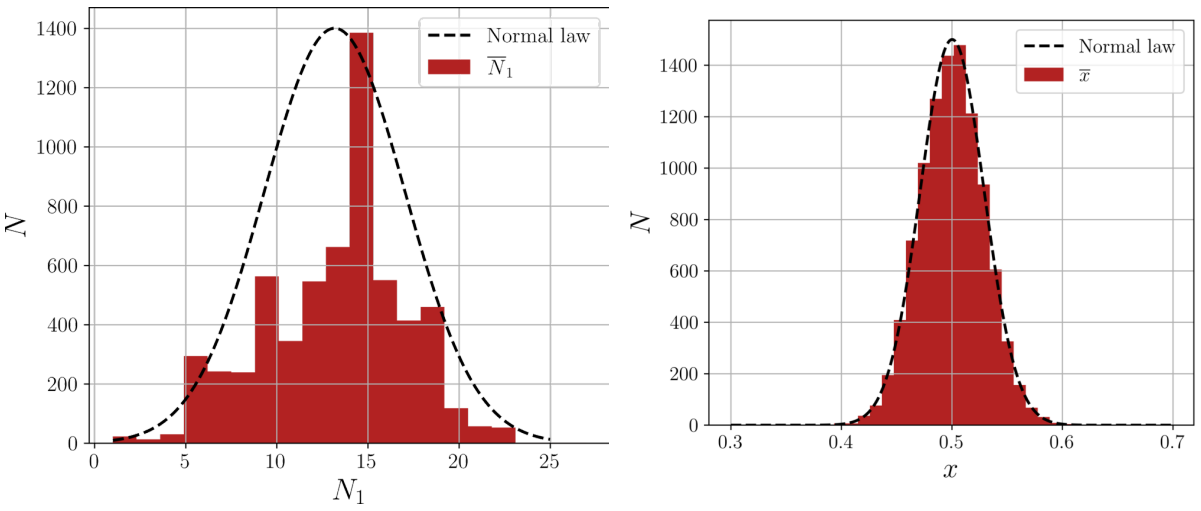


FIGURE 1.2 – Distribution des valeurs présentes dans la série temporelle (a), pour des données corrélées entre elles correspondant au nombre de molécules extractantes libres dans une portion de la simulation présentée dans ce chapitre, (b) pour une série de valeurs non corrélées.

D'après le théorème central limite, la série chronologique finie converge vers une loi normale, et par conséquent l'erreur (ou l'incertitude) associée à l'estimation de la moyenne est donnée par :

$$\mathrm{Err}(\langle \mathcal{P} \rangle) = \sigma_{\mathcal{P}} / \sqrt{N}. \tag{1.53}$$

Ceci est vrai tant que les valeurs de la série chronologique ne sont pas corrélées entre elles, ce qui n'est en général pas le cas d'une série chronologique issue d'une trajectoire de dynamique moléculaire faite avec un grand échantillonnage. Lorsque les données sont corrélées entre elles, l'une des hypothèses du théorème central limite n'est pas vérifiée et la série chronologique n'est pas distribuée selon une loi normale.

Nous avons tracé sur la figure (1.2.a) la distribution d'espèces ayant une taille donnée au cours d'une simulation de dynamique moléculaire équilibrée. Cette distribution provient de résultat qui sont présentés dans le chapitre suivant. Il apparait clairement que celle-ci n'est pas distribuée selon une loi normale, centrée autour de la valeur moyenne et d'écart-type correspondant à celui de la série temporelle. Au contraire, la distribution représentée figure (1.2.b), elle, est distribuée selon une loi normale. Cette dernière distribution correspond à celle obtenue pour un échantillon de 10000 variables aléatoires, x telle que :

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} r_i, \tag{1.54}$$

où $N = 100$ et où les r_i prennent des valeurs de manière uniforme entre 0 et 1. La distribution prend naturellement une allure gaussienne centrée sur la valeur moyenne 1/2, et dont l'écart-type est $\sigma \simeq 0{,}03$. L'incertitude sur la moyenne est donnée par $\mathrm{Err}(\langle x \rangle) = \sigma/\sqrt{10000} = 0{,}0003$.

Il est également possible de voir que les valeurs de la distribution issue de la simulation de dynamique moléculaire sont corrélées entre elles en étudiant la fonction d'autocorrélation temporelle de cette grandeur - ainsi que l'allure de la série temporelle - qui est donnée figure (1.3.a). Il apparait une décroissance extrêmement lente de cette fonction, signe de l'importante corrélation des valeurs de cette grandeur au cours du temps. Ce

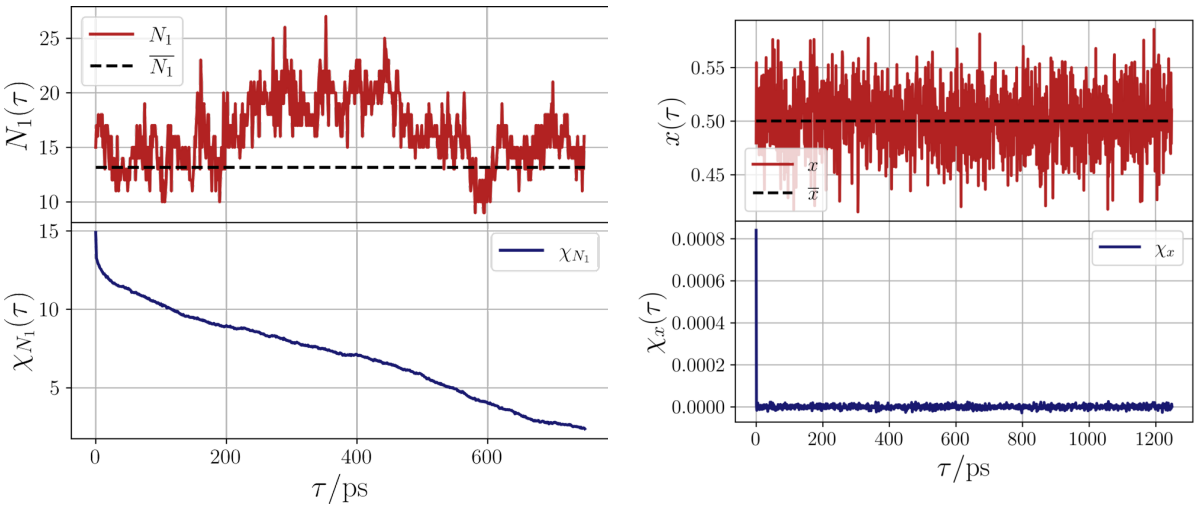


FIGURE 1.3 – En bleu, fonction d'autocorrélation temporelle de la série temporelle représentée en rouge, (a) pour les données corrélées issue de la dynamique moléculaire, (b) pour une série de valeurs non corrélées.

n'est pas le cas de la série chronologique non corrélée donnant la distribution normale évoquée ci-dessus, et dont l'autocorrélation temporelle et l'évolution au cours du temps sont représentées figure (1.3.b). L'autocorrélation fait en effet apparaitre une décroissant immédiate.

L'estimateur de la moyenne classique construit sur la base du théorème central limite ne permet donc pas de donner l'incertitude de la mesure de la moyenne de manière satisfaisante. Il est néanmoins possible de se raccrocher à cet estimateur en décorrélant les données de la série chronologique en utilisant une méthode appelée méthode des blocs. Celle-ci consiste, dans un premier temps, à séparer la série chronologique en N_b blocs de taille T_b tels que $N_b \times T_b = N$. Dans un second temps, la moyenne, $\langle x \rangle_{b_i}$ et l'écart-type, $\sigma_{b_i}(x)$, de chacun des blocs, notés b_i, sont calculés. Enfin, la moyenne et l'incertitude sur la moyenne sont calculées :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} \langle x \rangle_{b_i} \\ \mathrm{Err}(\langle x \rangle) &= \frac{1}{\sqrt{N_b - 1}} \sum_{i=1}^{N_b} \sigma_{b_i}(x). \end{aligned} \tag{1.55}$$

Les figures (1.4.a) et (1.4.b) présentent l'évolution de la moyenne et de l'estimateur de la moyenne en fonction de la taille du bloc. Pour de petites tailles de blocs, l'estimateur par bloc donne des valeurs proches de celles que l'on aurait obtenues en utilisant l'estimateur classique qui sous-estime l'incertitude de la moyenne. Cette incertitude croit à mesure de la taille du bloc augmente jusqu'à atteindre un plateau. La valeur de ce plateau correspond à une estimation correcte de l'incertitude de la moyenne. Le même traitement appliqué à la série chronologique non corrélée, ne fait apparaitre aucune dépendance significative de l'incertitude avec la taille du bloc, dont la valeur correspond à celle que l'on avait obtenue en appliquant le théorème central limite.

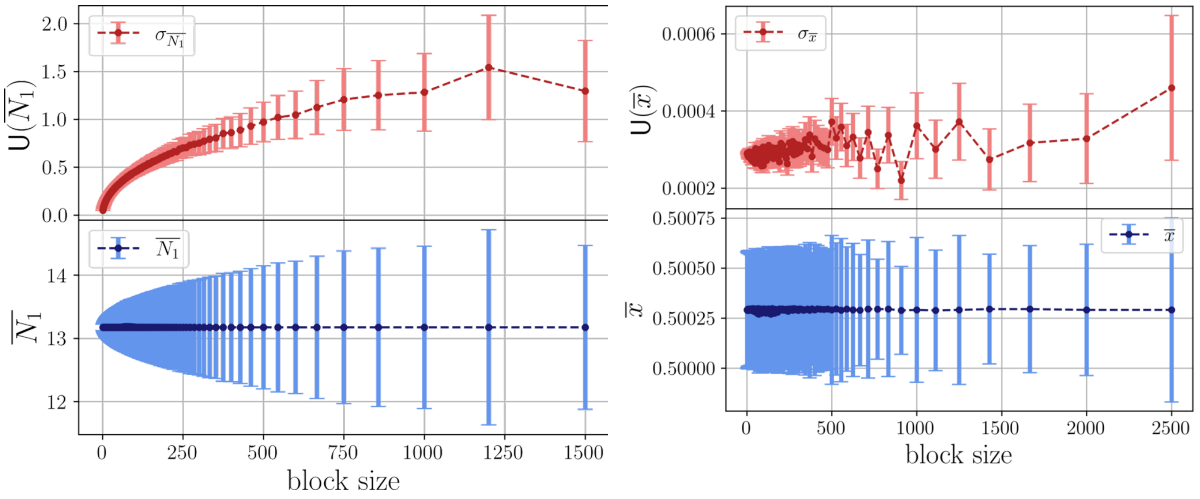


FIGURE 1.4 – En bleu, moyenne et incertitude sur la moyenne en fonction de la taille des blocs ; en rouge, incertitude sur la moyenne et incertitude associée en fonction de la taille de blocs, (a) pour les données corrélées issue de la dynamique moléculaire, (b) pour une série de valeurs non corrélées.

Bibliographie

[1] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.

[2] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires-Les forces en jeu dans la matière condensée*. EDP Sciences, 2012.

[3] J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics : developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*. Yale University Press, 1902.

[4] B. Diu, *Les atomes existent-ils vraiment ?* Odile Jacob, 1997.

[5] B. Diu et C. Guthmann, *Eléments de physique statistique*. Editions Hermann, 1989.

[6] E. T. Jaynes, « Information theory and statistical mechanics », *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 4, p. 620, 1957.

[7] J.-P. Perez, « L'entropie de Boltzmann et l'entropie de Shannon, même concept ? », *Bull. Union phys.*, no. 92, pp. 145–155, 1998.

[8] J.-F. Dufrêche, « Les différentes version du second principe comprises grâce à la formule de Boltzmann $S = k_{\mathrm{B}} \ln(\Omega)$. Ou comment la thermodynamique peut se ramener à une simple question de bon sens », *Bull. Union phys.*, no. 805, pp. 805–847, 2020.

[9] D. Chandler et D. Wu, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.

[10] L. Landau et E. Lifshitz, *Cours de Physique théorique - Physique statistique*. Ellipses, 1995.

[11] R. Kubo, M. Toda, et N. Hashitsume, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*. Springer, 1992.

[12] N. Sator et N. Pavloff, *Physique statistique*. Vuibert, 2016.

[13] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.

[14] J. N. Kapur, *Maximum-entropy models in science and engineering*. John Wiley & Sons, 1989.

[15] P. Attard, *Thermodynamics and statistical mechanics : equilibrium by entropy maximisation*. Academic Press, 2002.

[16] L. Verlet, « Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules », *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.

[17] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, et K. R. Wilson, « A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982.

[18] J.-P. Hansen et I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Elsevier, 1990.

[19] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, et H. J. Berendsen, « Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes », *J. Comput. Phys.*, vol. 23, no. 3, pp. 327–341, 1977.

[20] S. Miyamoto et P. A. Kollman, « Settle : An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models », *J. Comput. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 952–962, 1992.

[21] G. Ciccotti, M. Ferrario, et J.-P. Ryckaert, « Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates A general formulation », *Mol. Phys.*, vol. 47, no. 6, pp. 1253–1264, 1982.

[22] H. C. Andersen, « RATTLE : A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular dynamics calculations », *J. Comput. Phys.*, vol. 52, no. 1, pp. 24–34, 1983.

[23] H. A. Lorentz, « Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase », *Ann. Phys.*, vol. 248, no. 1, pp. 127–136, 1881.

[24] D. Berthelot, « Sur le mélange des gaz », *C. r. hebd. séances Acad. sci.*, vol. 126, pp. 1703–1706, 1898.

[25] D. A. Case, T. E. Cheatham III, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz Jr, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, et R. J. Woods, « The amber biomolecular simulation programs », *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 1668–1688, 2005.

[26] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, vol. 1. Elsevier, 2001.

[27] J. Yarnell, M. Katz, R. G. Wenzel, et S. Koenig, « Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 k », *Phys. Rev. A*, vol. 7, no. 6, p. 2130, 1973.

[28] J.-P. Hansen et D. Schiff, « Influence of interatomic repulsion on the structure of liquids at melting », *Mol. Phys.*, vol. 25, no. 6, pp. 1281–1290, 1973.

[29] D. A. Keen, « A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 172–177, 2001.

[30] A. Coste, A. Poulesquen, O. Diat, J.-F. Dufrêche, et M. Duvail, « Investigation of the structure of concentrated naoh aqueous solutions by combining molecular dynamics and wide-angle x-ray scattering », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, no. 24, pp. 5121–5130, 2019.

[31] M. Duvail, T. Dumas, A. Paquet, A. Coste, L. Berthon, et P. Guilbaud, « UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 15, pp. 7894–7906, 2019.

[32] G. Hura, J. M. Sorenson, R. M. Glaeser, et T. Head-Gordon, « A high-quality x-ray scattering experiment on liquid water at ambient conditions », *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 20, pp. 9140–9148, 2000.

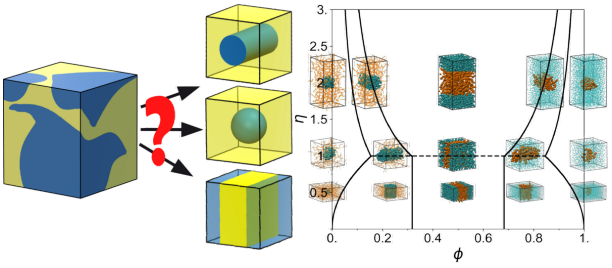
[33] C. F. Buitrago, D. S. Bolintineanu, M. E. Seitz, K. L. Opper, K. B. Wagener, M. J. Stevens, A. L. Frischknecht, et K. I. Winey, « Direct comparisons of x-ray scattering and atomistic molecular dynamics simulations for precise acid copolymers and ionomers », *Macromol.*, vol. 48, no. 4, pp. 1210–1220, 2015.

[34] R. Troitzsch, G. Martyna, S. McLain, A. Soper, et J. Crain, « Structure of aqueous proline via parallel tempering molecular dynamics and neutron diffraction », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 28, pp. 8210–8222, 2007.

Chapitre 2

Interface liquide-liquide

Ces schémas représentent les différentes configurations à l'équilibre d'une interface liquide-liquide dans un système présentant des conditions aux limites périodiques. La figure de droite correspond à un diagramme de phase dont l'élaboration est faite dans ce chapitre.



2.1 Introduction

Certaines méthodes basées sur la minimisation de potentiels thermodynamiques permettent de mener une enquête sur la géométrie et la stabilité d'interfaces liquide-liquide simulées numériquement dans des espaces présentant des conditions aux limites périodiques. Une telle étude, par dynamique moléculaire et par approche mésoscopique, peut se révéler particulièrement intéressante dans le contexte de la modélisation de l'extraction liquide-liquide du fait de la multiplicité des interfaces que l'on peut y rencontrer.

Au-delà du seul cas de l'extraction liquide-liquide, les interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz sont étudiées par un grand nombre de disciplines, allant de la physico-chimie fondamentale aux sciences industrielles. Leur importance dans les phénomènes de nucléation et de cavitation[1,2], dans la structure et la stabilité des émulsions et microémulsions[3–5], ou encore dans la structure et le fonctionnement des organites cellulaires[6–8] justifie que des pans entiers de la recherche fondamentale y soient consacrés. Dans certains secteurs industriels - génie chimique ou pharmaceutique, industrie alimentaire et pétrolière - une compréhension profonde de la formation des interfaces et une étude de leur influence sur les systèmes dans lesquels elles se trouvent peuvent se révéler cruciales, aussi bien à des fins productives que pour le recyclage[9].

Suivant sa composition et les contraintes imposées par l'espace dans lequel il se trouve, un système liquide peut présenter une grande variété de comportements et de structures,

comme une homogénéisation dans le cas où deux liquides miscibles sont mis en contact ou une séparation de phase si les deux liquides sont non miscibles - séparation de phase qui laisse apparaitre une interface dont la géométrie peut être variable. Il est également possible d'observer des systèmes plus inhabituels, par exemple les microémulsions qui sont des mélanges d'eau, d'huile et de surfactants, qui, dans des conditions très particulières, peuvent donner naissance à des systèmes atypiques composés d'une seule phase macroscopique et thermodynamiquement stable. Ces systèmes atypiques peuvent correspondre à des gouttelettes d'eau dispersées dans de l'huile, à des gouttelettes d'huile dispersées dans de l'eau, ou encore, à des mélanges bi-continus d'eau et d'huile[10–15]. L'ensemble de ces phénomènes peut être décrit par une étude portant sur l'interface liquide-liquide[13,16–19].

Parmi les premiers travaux de recherche portant sur les interfaces liquide-liquide, l'un des plus importants a été réalisé par Young et Laplace au début du XIXe siècle sur la base d'une description mécanique de l'interface.[20,21] Il a donné naissance au concept de la tension superficielle. Il a ensuite fallu attendre la seconde moitié du XIXe siècle pour qu'une description thermodynamique, réalisée par Willard Gibbs, voit le jour[22]. Le développement des simulations numériques a rendu possible des descriptions moléculaires des propriétés dynamiques et structurelles des interfaces[23–28]. Outre la possibilité d'évaluer les valeurs des tensions superficielles de systèmes complexes[29,30], la dynamique moléculaire permet d'observer, à l'échelle atomique, le comportement de l'interface et son influence sur le système dans lequel elle se trouve : par exemple les phénomènes de transferts[31–33], les diffusions proches de l'interface[34], ou encore l'adsorption[35,36]. Dans ces études numériques à l'échelle moléculaire, le système est généralement considéré dans un espace présentant des conditions aux limites périodiques afin de s'affranchir des effets de bords rendant difficilement accessibles les résultats recherchés. Ces conditions aux bords particulières laissent parfois observer des structures géométriques de l'interface qu'il ne serait pas forcément possible d'observer autrement[37].

L'étude présentée ici a pour principale vocation de comprendre et de prédire la forme des interfaces liquide-liquide obtenues par simulation de dynamique moléculaire dans des espaces présentant des conditions aux limites périodiques. Elle offre la possibilité de connaitre la forme de l'interface à l'équilibre d'un système en fonction de sa composition - ce qui peut constituer un gain de temps appréciable pour un modélisateur. L'intérêt de notre étude est même plus large, car elle pose l'une des premières briques d'une méthode basée sur des considérations simples permettant d'estimer la configuration à l'équilibre de systèmes typiques de la matière molle, comme les systèmes colloïdaux, les micelles ou les émulsions, dont certains peuvent présenter des interfaces structurées par des ligands, tout en questionnant la cohérence des modèles les plus communs de courbure des interfaces.

Le développement de ce chapitre suit dans ses grandes lignes un de nos articles publié en 2021 dans *Physical Chemistry Chemical Physics*[38]. La partie liminaire de ce chapitre présente la procédure théorique permettant de prédire la géométrie de l'interface d'un mélange liquide-liquide qui ne présente aucun effet de courbure. Afin d'en saisir l'esprit général, cette procédure est, dans un premier temps, appliquée à un système bidimensionnel modèle. Dans un second temps, nous l'avons appliquée à un système tridimensionnel comparable à ce qui pourrait être simulé par dynamique moléculaire. Une vérification du modèle théorique par des simulations de dynamique moléculaire d'un mélange eau-heptane est par ailleurs présentée dans la seconde partie de ce chapitre. La dernière partie de ce chapitre est consacrée au développement de la méthode prédictive de la première section, afin de la rendre à même de prendre en compte les effets de courbure de l'interface.

2.2 Forme de l'interface d'un mélange liquide binaire : approche théorique

2.2.1 Idée du développement théorique

Considérons deux phases liquides, (1) et (2), non miscibles, dans un volume V présentant des conditions aux limites périodiques. L'immiscibilité des deux liquides les conduit à être séparés, et par conséquent, à former une interface dont la forme à l'équilibre peut présenter différents types de structures géométriques. Par des calculs de minimisation, il est possible de mener un examen visant à prédire la géométrie de l'interface qu'adoptera ce système. Il est pour cela nécessaire de considérer l'énergie libre du mélange, dont la formule est donnée par :

$$F = F_1 + F_2 + F_{\text{int}} \tag{2.1}$$

où F_1 et F_2 correspondent respectivement à l'énergie libre des phases (1) et (2) et F_{int} à celle de l'interface.

À température, volume et composition fixés, la différentielle de l'énergie libre totale ne dépend que de la tension de surface, γ[39], et des variations de la taille de l'interface, $\mathrm{d}A$:

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}F_{\text{int}} = \gamma \mathrm{d}A, \tag{2.2}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial A}\right)_T. \tag{2.3}$$

Dans la mesure où les deux phases considérées sont non miscibles, nous avons $\gamma > 0$, ce qui impose à la variation de la taille de l'interface d'être négative ($\mathrm{d}A \leq 0$) afin de rester dans la situation physique dans laquelle la variation de l'énergie libre totale du système est négative. Un système où la tension de surface est négative minimiserait l'énergie libre en augmentant au maximum la taille de la surface de contact ce qui correspond à un cas où les deux phases se mélangent. Ces inégalités rendent compte du fait que l'aire de l'interface séparant les deux phases doit être aussi faible que possible afin de limiter le coût énergétique nécessaire à sa formation.

Si l'on considère un volume suffisamment faible de l'une des deux phases, par exemple de la phase (1), comparé au volume total du système, la configuration d'énergie libre minimale correspond à une gouttelette de forme sphérique de (1) dans (2) (figure (2.1.a)). C'est cette configuration de structure géométrique pour l'interface qui minimise son aire et, par conséquent, l'énergie libre du mélange. Mais si l'on considère une fraction volumique de la phase (1) plus importante, tout en conservant le volume total du système fixé, le coût énergétique associé à la formation d'une interface sphérique pourrait dépasser celui de formation d'un cylindre traversant la boîte de simulation de part en part dont la fraction volumique serait la même (figure (2.1.b)). Dans une configuration cylindrique de l'interface, seule l'aire latérale de ce dernier contribue au coût énergétique surfacique. Les bases cylindriques, qui sont situées aux limites périodiques du système, se trouvent en contact l'une avec l'autre, ce qui n'induit pas de coût énergétique supplémentaire.

Pour une fraction volumique plus importante encore, la forme de l'interface minimisant l'énergie libre du système pourrait être un cuboïde (figure (2.1.c)). De la même manière que les bases cylindriques ne participaient pas au coût énergétique surfacique dans la mesure où elles se trouvaient aux limites périodiques du système, 4 des 6 faces du cuboïde

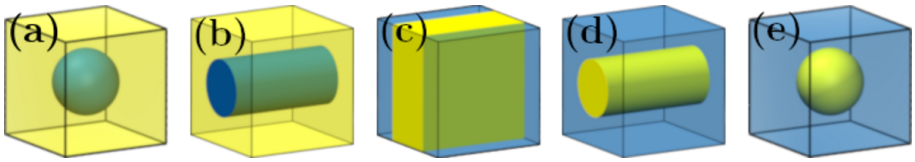


FIGURE 2.1 – Représentations des différentes structures géométriques d'interface liquide-liquide. **(a)** sphère de **(1)** dans (2), **(b)** cylindre de (1) dans (2), **(c)** plan, **(d)** cylindre de (2) dans (1) et **(e)** sphère de (2) dans (1).

n'y participent pas non plus, ce qui fait de ce dernier une structure géométrique potentiellement moins coûteuse en énergie, et donc potentiellement plus stable qu'une sphère ou un cylindre.

2.2.2 Cas d'un système bidimensionnel carré

Il est possible de faire des calculs analytiques pour déterminer les domaines de stabilité de ces différentes structures géométriques en fonction de la composition du système. Dans un premier temps, nous allons développer ces calculs dans le cas d'un mélange binaire bidimensionnel (2D) présentant des conditions aux limites périodiques. L'objectif à terme est de déterminer ces domaines de stabilité pour une boîte de simulation de dynamique moléculaire tridimensionnelle (3D). Mais il est instructif de détailler le raisonnement pour un système 2D, afin de poser les jalons de la méthode et d'exploiter cette dernière pour comprendre le comportement d'un système bidimensionnel, par essence plus simple que celui d'un système tridimensionnel, mais néanmoins soumis à une physique similaire.

Nous considérons un carré de côté L dans lequel se trouvent deux fluides bidimensionnels, (1) et (2). Ce carré peut être vu comme le *carré de simulation* du système 2D de la même manière que l'on parle d'une boîte de simulation pour un système 3D. La fraction surfacique du premier fluide est donnée par :

$$\phi = \frac{S_1}{S_1 + S_2}, \tag{2.4}$$

où S_1 correspond à la surface du premier fluide, S_2 à celle du second et où $S_1 + S_2$ est fixé et vaut L^2. Il existe trois types de structures géométriques stables pour ce système : le disque de (1) dans (2) caractérisé par un rayon r_1, le disque de (2) dans (1) caractérisé par un rayon r_2, et le rectangle séparant (1) et (2) caractérisé par une largeur h. Ces trois structures géométriques sont représentées sur la figure (2.2). Le premier disque est appelé « *système (a)* », le rectangle « *système (b)* », et le second disque « *système (c)* ».

À chacune de ces structures géométriques est associée la fraction surfacique de la phase (1) :

$$\phi = \begin{cases} \dfrac{\pi r_1^2}{L^2} & \text{pour un disque de (1) dans (2)} \\ \dfrac{hL}{L^2} & \text{pour un rectangle} \\ 1 - \dfrac{\pi r_2^2}{L^2} & \text{pour un disque de (2) dans (1).} \end{cases} \tag{2.5}$$

Les lignes d'interfaces séparant les deux fluides sont exprimables en fonction de la fraction surfacique. Ainsi, la longueur de la ligne correspondant au disque de (1) dans (2) est donnée par $A^{\mathrm{d}}_{1,2} = 2\pi r_1 = 2L\sqrt{\pi\phi}$, celle du disque de (2) dans (1) est donnée par $A^{\mathrm{d}}_{2,1} = 2\pi r_2 = 2L\sqrt{\pi\,(1-\phi)}$, et celle du rectangle par $A^{\mathrm{r}} = 2L = 2h/\phi$.

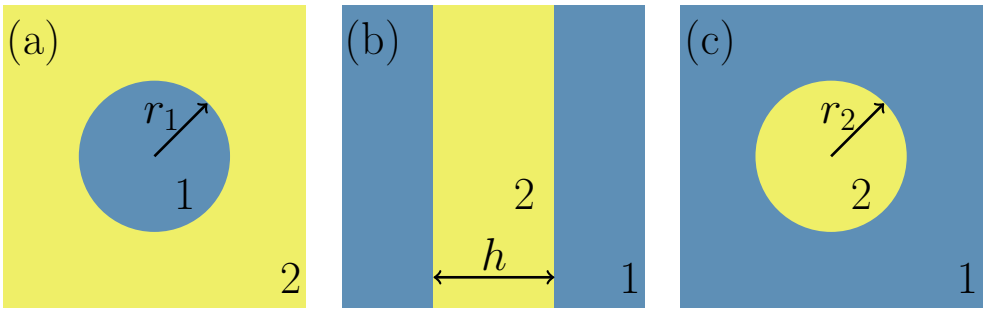


FIGURE 2.2 – Représentations des différentes géométries stables pour un système bidimensionnel composé de deux liquides.

Il existe une fraction surfacique critique notée $\phi^\star$ telle que, pour $\phi < \phi^\star$, la structure géométrique de l'interface minimisant l'énergie du système est un disque, et pour $\phi > \phi^\star$, la structure géométrique de l'interface minimisant l'énergie du système est un rectangle (pour $\phi = \phi^\star$, les deux configurations sont équiprobables). La fraction surfacique critique est donc celle pour laquelle l'énergie correspondant à une « *interface disque* » est égale à celle correspondant à une « *interface rectangle* ».

$$\mathrm{d}F^d_{1,2}(\phi^\star) = \mathrm{d}F^r(\phi^\star) \Leftrightarrow \gamma \mathrm{d}A^d_{1,2}(\phi^\star) = \gamma \mathrm{d}A^r(\phi^\star) \tag{2.6}$$

$$\Leftrightarrow 2L\sqrt{\pi\phi^\star} = 2L \tag{2.7}$$

$$\Rightarrow \phi^\star = 1/\pi. \tag{2.8}$$

La tension de ligne - qui joue un rôle à la tension de surface en deux dimensions - contrôle la séparation de phase, mais sa valeur n'a pas d'influence sur la valeur de la fraction surfacique critique. En effet, la tension de ligne est factorisée dans le calcul de minimisation ; elle ne dépend pas de la nature des phases considérées.

On détermine de la même manière la fraction surfacique critique $\phi^{\star\star}$, en deçà de laquelle le système adopte une forme rectangulaire et au-delà de laquelle il adopte à nouveau une forme circulaire :

$$\mathrm{d}F^r(\phi^{\star\star}) = \mathrm{d}F^d_{2,1}(\phi^{\star\star}) \Leftrightarrow \gamma \mathrm{d}A^r(\phi^{\star\star}) = \gamma \mathrm{d}A^d_{2,1}(\phi^{\star\star}) \tag{2.9}$$

$$\Leftrightarrow 2L = 2L\sqrt{\pi\left(1-\phi^{\star\star}\right)} \tag{2.10}$$

$$\Rightarrow \phi^{\star\star} = 1 - 1/\pi. \tag{2.11}$$

Il est possible de déterminer la fraction surfacique critique $\phi^{\star\star}$ par des arguments de symétrie. Passer du système (a) à (c) revient à inverser les phases (1) et (2) et, par conséquent, de passer de la fraction surfacique ϕ à la fraction $1-\phi$. De même, la fraction surfacique critique $\phi^\star$ en deçà de laquelle le système se trouvait dans la configuration (a) et au-delà de laquelle il se trouvait dans la configuration (b), devient, après inversion des deux phases, la fraction surfacique $\phi^{\star\star} = 1 - \phi^\star$, en deçà de laquelle le système se trouve dans la configuration (b) et au-delà de laquelle il se trouve dans la configuration (c).

Il est possible de tracer un diagramme de phase minimal montrant la forme de l'interface la plus stable en fonction de la fraction surfacique de l'une des deux phases. Celui-ci a été représenté sur la figure (2.3).

Pour des fractions surfaciques inférieures à $1/\pi$ et supérieures à $1-1/\pi$, les interfaces circulaires sont celles qui minimisent l'énergie du système ; pour $1/\pi < \phi < 1-1/\pi$ la configuration d'énergie libre minimale correspond à un rectangle.

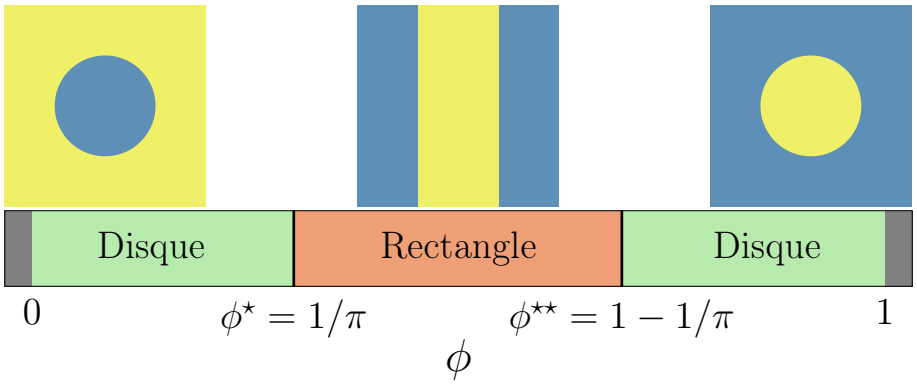


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface la plus stable séparant un mélange liquide-liquide bidimensionnel. Les différentes couleurs correspondent aux différentes configurations d'énergie minimale pour le système ; vert pour le disque et orange pour le rectangle.

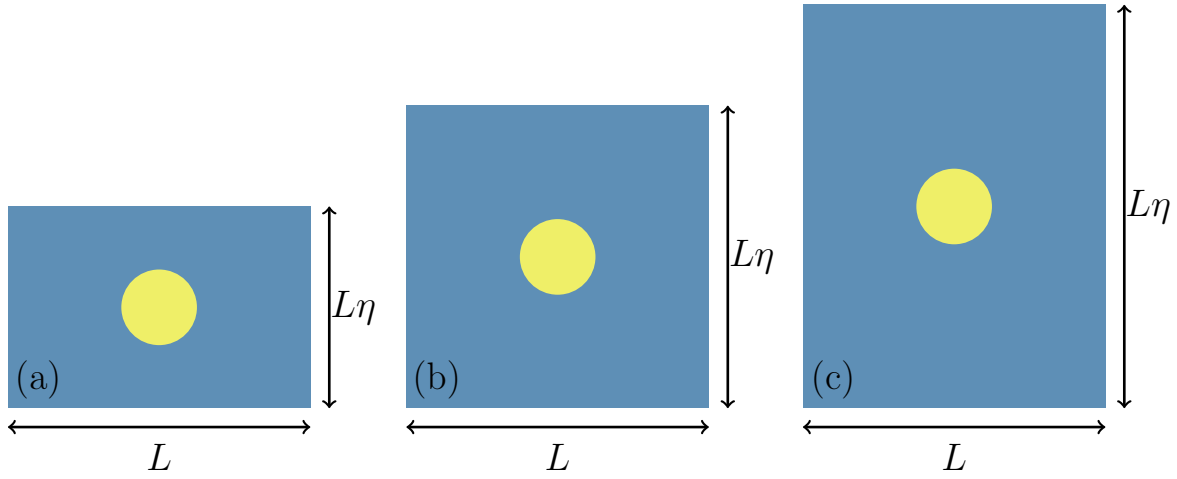


FIGURE 2.4 – Représentations des rectangles de simulations contentant un disque de (1) dans (2) pour trois différentes valeurs de η. (a) $\eta = 2/3$, « *rectangle aplati* », (b) $\eta = 4/3$, « *rectangle carré* », (c) $\eta = 4/3$, « *rectangle allongé* ».

2.2.3 Cas d'un système bidimensionnel rectangulaire

Il est possible de reproduire les calculs visant à prédire les domaines de stabilité des différentes lignes d'interface entre les deux fluides bidimensionnels pour un « *rectangle de simulation* » plutôt que pour un « *carré de simulation* ». On considère un nouveau paramètre, η, qui correspond à la longueur relative du côté vertical, soit l'« *élongation du rectangle* », en considérant fixée celle du côté horizontal.

$$\eta = \frac{\text{Longueur du côté vertical}}{\text{Longueur du côté horizontal}}. \tag{2.12}$$

Des représentations des rectangles de simulations sont données figure (2.4) pour trois différentes valeurs d'élongation. Les expressions des fractions volumiques des trois systèmes sont modifiées de manière à prendre en compte explicitement la géométrie du rec-

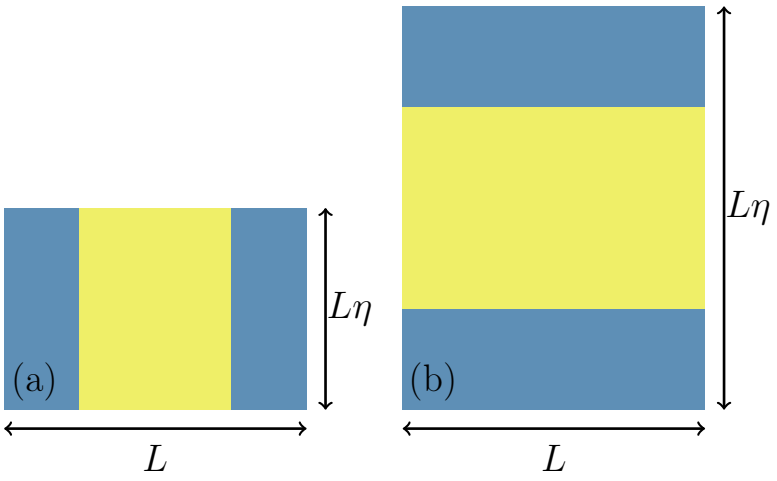


FIGURE 2.5 – Représentations des rectangles de simulation contentant un rectangle (1) dans (2) dans le cas où (a) $\eta = 2/3$, (b) $\eta = 4/3$. Le rectangle est orienté dans la direction la plus petite, de manière à ce que sa ligne de contact soit aussi faible que possible.

tangle de simulation paramétrée par η :

$$\phi = \begin{cases} \dfrac{\pi r_1^2}{L^2\eta} & \text{pour un disque de (1) dans (2)} \\ \dfrac{h\min(L,L\eta)}{L^2\eta} & \text{pour un rectangle} \\ 1 - \dfrac{\pi r_2^2}{L^2\eta} & \text{pour un disque de (2) dans (1).} \end{cases} \tag{2.13}$$

La fraction surfacique de la forme rectangulaire fait intervenir $\min(L,L\eta)$ qui correspond au plus petit côté du rectangle de simulation dans lequel a lieu la séparation de phase. Pour minimiser la longueur de sa ligne de contact, le rectangle est nécessairement orienté dans la direction du plus petit côté du rectangle de simulation, comme il est montré sur la figure (2.5). D'une manière analogue au cas précédent, on exprime la longueur de la ligne de contact en fonction de ϕ et de η :

$$A^{\mathrm{d}}_{1,2} = 2\pi r_1 = 2L\sqrt{\pi\eta\phi} \tag{2.14}$$
$$A^{\mathrm{r}} = 2\min(L,L\eta) \tag{2.15}$$
$$A^{\mathrm{d}}_{2,1} = 2\pi r_2 = 2L\sqrt{\pi\eta\,(1-\phi)}, \tag{2.16}$$

et, en suivant le même raisonnement, on obtient $\phi^\star = \pi^{-1}\min(\eta,\eta^{-1})$, pour la fraction surfacique critique en deçà de laquelle la forme de la ligne de contact minimisant l'énergie du système correspond à un disque de (1) dans (2), et au-delà de laquelle la ligne correspond à un rectangle séparant les deux phases. Par les arguments de symétrie, on obtient $\phi^{\star\star} = 1 - \pi^{-1}\min(\eta,\eta^{-1})$ pour la fraction surfacique critique qui fait passer du rectangle au disque de (2) dans (1).

Un diagramme de phase montrant les configurations d'énergie en fonction de la fraction surfacique ϕ et de l'élongation η est représenté sur la figure (2.6). Pour $\eta = 1$, on a affaire à un carré de simulation et on retrouve le cas précédent. Pour le rectangle de simulation allongé ($\eta > 1$) et pour le rectangle aplati ($\eta < 1$), le disque est très largement

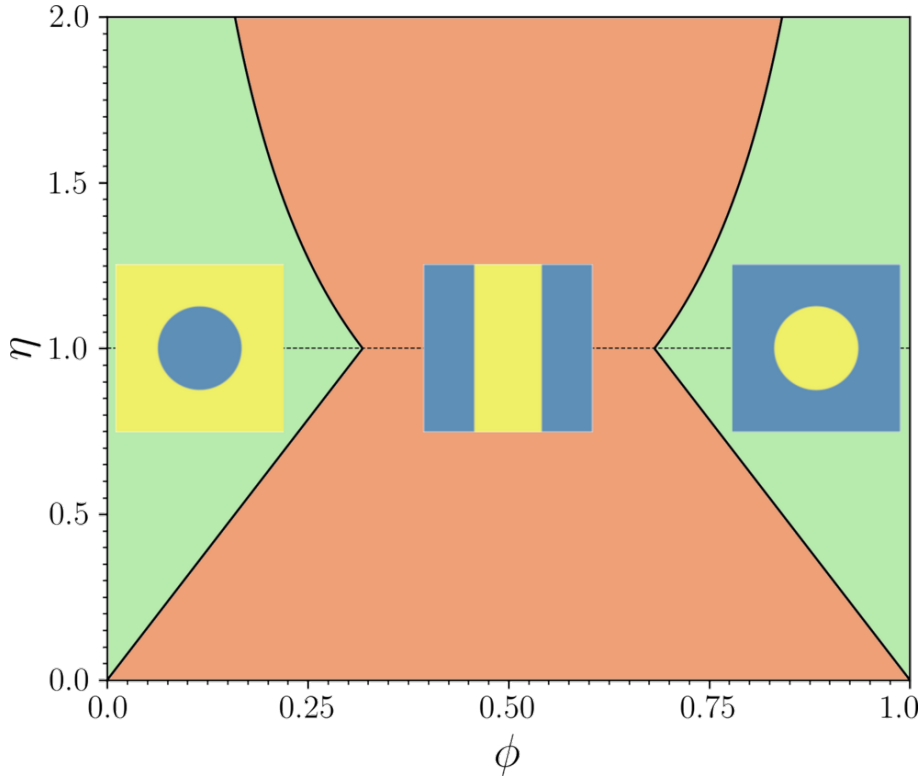


FIGURE 2.6 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface la plus stable séparant un mélange liquide-liquide bidimensionnel en fonction de la fraction surfacique de la phase (1) et de la hauteur relative du rectangle η.

sous-représenté comparé au rectangle. Une phase rectangulaire orientée selon la direction la plus courte du rectangle de simulation correspond à la configuration d'énergie libre minimale pour une grande gamme de fractions surfaciques. Le domaine de stabilité des phases rectangulaires est d'autant plus grand que le rectangle de simulation est allongé ou, inversement, aplati. Pour un rectangle infiniment aplati ($\eta \to 0$), seule la géométrie rectangulaire est accessible pour le système. On est dans un cas trivial de séparation liquide-liquide en dimension un (1D) où le système tout entier correspond à une simple ligne et où la fraction surfacique devient une fraction linéique directement proportionnelle à la longueur de fluide 1D.

2.2.4 Cas d'un système tridimensionnel

L'étude d'un système 3D est similaire à celle effectuée pour le système 2D. Les principes du modèle, les méthodes de développement et les interprétations physiques sont les mêmes, mais tout se passe désormais dans des boîtes de simulation 3D. Ces boîtes ont pour base un carré de côté L et une hauteur variable de côté $L\eta$. Cinq types de structures géométriques de l'interface sont possibles : la gouttelette sphérique de (1) dans (2), le cylindre de (1) dans (2), le plan, le cylindre de (2) dans (1) et la gouttelette sphérique de (2) dans (1). Des représentations de ces différentes structures géométriques sont données en figure (2.1).

Les fractions volumiques correspondant à ces différentes structures géométriques d'in-

terface sont données par :

$$\phi = \begin{cases} \dfrac{4\pi r_1^3}{3L^3\eta} & \text{pour une gouttelette de (1) dans (2)} \\ \dfrac{\pi r_1^2 \min(L,L\eta)}{L^3\eta} & \text{pour un cylindre de (1) dans (2)} \\ \dfrac{hL\min(L,L\eta)}{L^3\eta} & \text{pour un cuboïde} \\ 1 - \dfrac{\pi r_2^2 \min(L,L\eta)}{L^3\eta} & \text{pour un cylindre de (2) dans (1)} \\ 1 - \dfrac{4\pi r_2^3}{3L^3\eta} & \text{pour une gouttelette de (2) dans (1).} \end{cases} \tag{2.17}$$

Pour la même raison que dans le cas 2D, les formes cylindriques et cuboïdes sont nécessairement orientées selon la direction qui minimise l'énergie de formation de l'interface correspondante. C'est pourquoi, d'une manière analogue au cas 2D, les fractions volumiques correspondant à ces structures géométriques font intervenir $\min(L,L\eta)$. Les aires des interfaces de ces systèmes sont données par :

$$A_{1,2}^{\mathrm{sp}} = 4\pi r_1^2 = L^2\left(6\pi^{1/2}\phi\right)^{2/3} \tag{2.18}$$

$$A_{1,2}^{\mathrm{cy}} = 2\pi r_1 \min(L,L\eta) = 2L^2\sqrt{\pi\min(1,\eta)\eta\phi} \tag{2.19}$$

$$A^{\mathrm{cu}} = 2L\min(L,L\eta) = 2L^2\min(1,\eta) \tag{2.20}$$

$$A_{2,1}^{\mathrm{cy}} = 2\pi r_2 \min(L,L\eta) = 2L^2\sqrt{\pi\min(1,\eta)\eta\,(1-\phi)} \tag{2.21}$$

$$A_{2,1}^{\mathrm{sp}} = 4\pi r_2^2 = L^2\left(6\pi^{1/2}\,(1-\phi)\right)^{2/3}. \tag{2.22}$$

Les fractions volumiques critiques $\phi_{\mathrm{I}}^\star$, séparant les domaines de stabilité des interfaces sphériques et cylindriques, et $\phi_{\mathrm{II}}^\star$, séparant les domaines de stabilité des interfaces cylindriques et planes, se calculent de la même manière que dans le cas 2D :

$$\mathrm{d}F_{1,2}^{\mathrm{sp}}(\phi_{\mathrm{I}}^\star) = \mathrm{d}F_{1,2}^{\mathrm{cy}}(\phi_{\mathrm{I}}^\star) \Leftrightarrow \gamma\mathrm{d}A_{1,2}^{\mathrm{sp}}(\phi_{\mathrm{I}}^\star) = \gamma\mathrm{d}A_{1,2}^{\mathrm{cy}}(\phi_{\mathrm{I}}^\star) \tag{2.23}$$

$$\Rightarrow \phi_{\mathrm{I}}^\star = \frac{4\pi\min(1,\eta^3)}{81}. \tag{2.24}$$

$$\mathrm{d}F_{1,2}^{\mathrm{cy}}(\phi_{\mathrm{II}}^\star) = \mathrm{d}F^{\mathrm{cu}}(\phi_{\mathrm{II}}^\star) \Leftrightarrow \gamma\mathrm{d}A_{1,2}^{\mathrm{cy}}(\phi_{\mathrm{II}}^\star) = \gamma\mathrm{d}A^{\mathrm{cu}}(\phi_{\mathrm{II}}^\star) \tag{2.25}$$

$$\Rightarrow \phi_{\mathrm{II}}^\star = \frac{\min(1,\eta)}{\pi\eta}. \tag{2.26}$$

Tout comme dans le cas 2D, la valeur de la tension de surface n'influence pas la valeur des transitions géométriques. Par les arguments de symétrie, il est possible de déduire immédiatement les fractions volumiques critiques restantes, $\phi_{\mathrm{II}}^{\star\star}$ et $\phi_{\mathrm{I}}^{\star\star}$, délimitant respectivement le domaine de stabilité des plans de celui des cylindres de (2) dans (1) et le domaine de stabilités des cylindres de (2) dans (1) de celui des sphères de (2) dans (1).

$$\phi_{\mathrm{II}}^{\star\star} = 1 - \frac{\min(1,\eta)}{\pi\eta} \tag{2.27}$$

$$\phi_{\mathrm{I}}^{\star\star} = 1 - \frac{4\pi\min(1,\eta^3)}{81}. \tag{2.28}$$

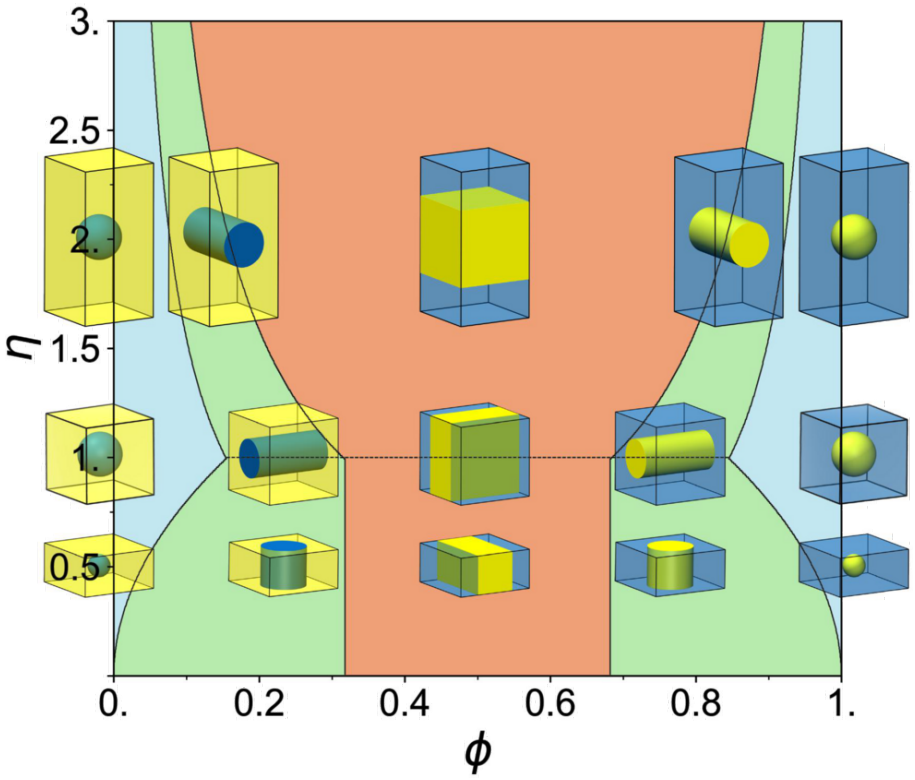


FIGURE 2.7 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface la plus stable séparant un mélange liquide-liquide en fonction de la fraction volumique de la phase (1) et de la hauteur relative de la boîte de simulation η. Les différentes couleurs correspondent aux différentes configurations d'énergie libre minimale pour l'interface, bleu pour les sphères, vert pour les cylindres, et orange pour les interfaces planes.

La figure (2.7) représente le diagramme de phase donnant la forme de l'interface à l'équilibre d'un mélange binaire au sein d'une boîte de simulation dont la base est un carré de côté L et de hauteur $L\eta$, en fonction de sa fraction volumique ϕ et de son élongation η. Pour $\eta = 1$, la boîte est un cube de côté L. Dans ce cas, pour $\phi < 4\pi/81$ et $\phi > 1 - 4\pi/81$, la structure géométrique de l'interface à l'équilibre est sphérique. Pour $4\pi/81 < \phi < 1/\pi$ et $1 - 1/\pi > \phi > 1 - 4\pi/81$, l'interface à l'équilibre est cylindrique. Et enfin, pour $1/\pi < \phi < 1 - 1/\pi$, la structure géométrique de l'interface est plane. Cette étude concernant la boîte cubique était suggérée dans la conclusion d'un article de 1965 par Mayer et Wood [40] et a été traitée depuis les années 2000 dans le cas d'une séparation liquide-gaz par MacDowell *et al.* [41] et Binder *et al.* [37].

Dans la mesure où la surface de contact entre les deux fluides est indépendante de la hauteur de la boîte de simulation, les interfaces planes sont particulièrement représentées dans les boîtes allongées ($\eta > 1$). Les domaines de stabilité des interfaces sphériques et cylindriques, sont, quant à eux, particulièrement sous-représentés. Dans une boîte de simulation allongée, quatre arêtes de la boîte de simulation sont plus courtes que les autres : une interface plane parallèle à ces quatre arêtes les plus courtes sera donc l'interface la plus stable dans la majorité des cas. De plus, plus une boîte de simulation est allongée, plus la gamme de fractions volumiques pour lesquelles l'interface plane est l'interface la plus stable est importante. Ainsi, si l'on souhaite simuler une interface plane par dynamique moléculaire, il vaut mieux considérer des boîtes de simulation allongées.

De même, plus la boîte de simulation est plus aplatie ($\eta < 1$), plus les cylindres y sont fréquemment représentés. Un cylindre orienté dans la direction de l'arête la plus courte correspond à l'interface la plus stable dans la majorité des cas. Par ailleurs, il est à noter que le domaine de stabilité de l'interface plane est indépendant de la hauteur de la boîte de simulation.

La ligne $\eta = 1$ correspond à une transition de l'orientation des cylindres et des interfaces planes. En effet, pour une boîte aplatie, la base du cylindre est nécessairement positionnée sur la base carrée de la boîte de simulation. Les surfaces de contact du cuboïde, elles, ont une géométrie rectangulaire. Pour une boîte de simulation allongée, la base du cylindre est positionnée sur la base non carrée de la boîte de simulation, tandis que les surfaces de contact du cuboïde sont nécessairement carrées. Pour $\eta = 1$, les longueurs de la boîte de simulation sont les mêmes et par conséquent les orientations pour les interfaces cylindriques et planes sont équivalentes.

Dans la limite d'une boîte infiniment aplatie ($\eta \rightarrow 0$), on retrouve les fractions volumiques critiques du cas 2D. Les sphères deviennent des points dont le volume, la surface et la ligne de contact sont nuls, les cylindres deviennent des disques, et les cuboïdes deviennent des rectangles.

2.3 Modélisation à l'échelle moléculaire de la forme d'une interface liquide-liquide

Il est intéressant de vérifier les prédictions théoriques du modèle analytique décrit ci-dessus dans un cas pratique et pour l'une des situations de mélange non miscible la plus simple : le mélange eau-huile.

Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire d'un mélange eau-*n*-heptane de différentes proportions et dans différentes géométries de boîte de simulation, de manière à vérifier les quinze situations mises en évidence dans la partie précédente (figure (2.7)). Les quinze simulations ont été faites à pression et température constantes (respectivement 1 bar et 298,15 K) et pour un nombre de molécules fixé. Les molécules d'eau sont décrites par le modèle POL3[42,43] qui tient compte explicitement des forces de polarisation ; celles de *n*-heptane sont décrites par le champ de force parm99 de AMBER qui, lui aussi, tient compte des effets de polarisation. Les charges partielles atomiques de la molécule de *n*-heptane ont été calculées par la méthode du potentiel électrostatique restreint[44–47]. L'état initial de chacun des quinze systèmes est un mélange homogène de molécules d'eau et de molécules de *n*-heptane dont les positions des atomes ont été définies aléatoirement en tenant compte des contraintes internes des molécules et des effets de répulsions stériques grâce au logiciel Packmol[48]. La formation de l'interface à partir du système purement aléatoire nécessite deux nanosecondes de simulation au minimum. Les interfaces sont d'ailleurs d'autant plus lentes à se former que les systèmes simulés sont grands et que la fraction volumique de la phase aqueuse est importante. Ceci est simplement dû au fait que le coefficient de diffusion d'une molécule d'heptane dans l'eau est plus grand que le coefficient de diffusion d'une molécule d'eau dans l'heptane.

La figure (2.8) représente le diagramme de phase prédit dans la section précédente sur lequel ont été représentées les configurations à l'équilibre des quinze boîtes de simulation. Ces dernières ont été placées sur le diagramme de telle sorte que leurs positions correspondent à l'élongation et à la fraction volumique de la boîte considérée.

Les observations concernant la structure géométrique de l'interface à l'équilibre issues

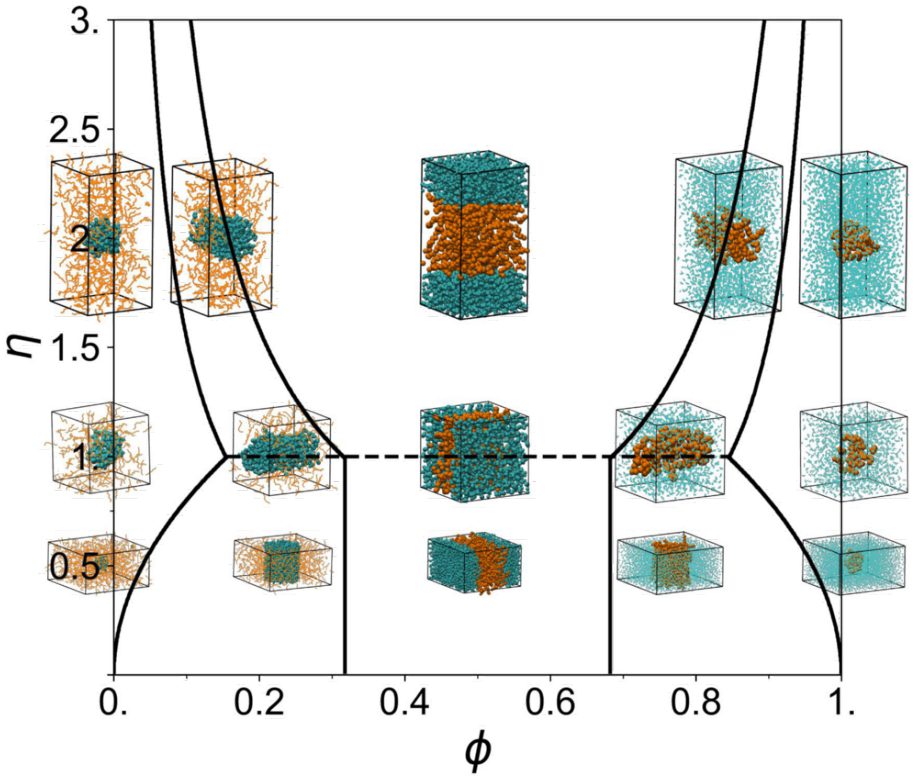


FIGURE 2.8 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface à l'équilibre séparant un mélange eau-heptane en fonction de la fraction volumique de l'eau ϕ, et de la hauteur relative de la boîte de simulation η. Les lignes délimitent les régions de stabilité d'une structure géométrique de surface donnée. Pour chacune de ces régions a été représentée une boîte de simulation correspondant au système considéré.

des simulations de dynamique moléculaire correspondent bien aux prédictions théoriques.

Le diagramme de phase présenté figures (2.7) et (2.8) est particulièrement intéressant dans un contexte de simulation de dynamique moléculaire car la configuration à l'équilibre ne dépend pas de la tension de surface. Ce diagramme est par conséquent général et peut donc être appliqué à n'importe quel mélange diphasique (y compris liquide-gaz) tant que les effets de courbure sont négligeables. Il ne faut cependant pas sous-évaluer l'importance de la tension de surface, tout d'abord parce que c'est elle qui est à l'origine de la séparation de phase, mais aussi parce qu'elle joue un rôle important dans les configurations de métastabilité. Dans une étude réalisée en 2007 visant à évaluer la stabilité de films de n-heptane dans de l'eau par dynamique moléculaire, Kuznicki *et al.*[49] ont observé des configurations qui ne sont pas toujours en accord avec les prédictions théoriques que nous avons faites. Ils ont, par exemple, observé des cylindres très plats d'heptane dans l'eau. S'ils ont pu observer ces configurations particulières, c'est parce qu'elles correspondaient à des configurations métastables de leur système. Pour réaliser leur étude, ces auteurs sont partis de configurations particulières dans lesquelles les deux fluides étaient déjà partiellement séparés et les ont laissé évoluer pendant deux nanosecondes. La nature non aléatoire des systèmes dans leur état initial favorise ici leur entrée dans un état métastable qui pourrait s'effondrer si l'on considérait un temps de simulation plus important. Dans une configuration initiale complètement aléatoire, des déplacements individuels ont lieu au début de la simulation, ce qui permet au système d'atteindre rapidement la configuration dans laquelle la structure géométrique de leur interface est la plus stable. Ce n'est pas le

cas pour un système dans lequel des nanostructures stables existent dès le premier instant de la simulation, lequel peut rester dans cet état métastable tout au long de la simulation.

Les phénomènes de fluctuations d'aire de l'interface, qui sont de l'ordre de $k_{\mathrm{B}}T/\gamma$, sont à l'origine de la transition d'un système d'une configuration métastable vers une autre, ou vers sa configuration à l'équilibre. Ainsi, une tension de surface de forte magnitude entrainera de trop petites fluctuations de surface pour permettre à un système de quitter sa configuration métastable. Dans des boîtes de simulation suffisamment grandes ($L > \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\gamma}}$), toutes les configurations sont des états métastables et le système se trouve dans celle qui est la plus favorable. Pour une interface eau-huile, cette situation correspond typiquement à des boîtes de quelques nanomètres.

2.4 Effets dus à la courbure de l'interface

La taille des systèmes considérés a une influence importante sur la structure géométrique observée des interfaces, d'une part en raison des phénomènes de fluctuation, d'autre part en raison de phénomènes de courbure qui peuvent se montrer particulièrement importants sur les systèmes de petites tailles. La dépendance en courbure de la tension de surface, mis en évidence depuis la fin des années 1950, et largement étudiée depuis [50–62], peut avoir une influence considérable sur la géométrie et, par conséquent, sur la structure et les propriétés d'une grande variété de systèmes micro- voire mésoscopiques - par exemple sur la taille typique des micelles et des micelles inverses [63], sur la composition de solutions colloïdales [64], sur la structure d'une microémulsion [65], ou encore sur la distribution de la taille et des formes de matériaux poreux [66,67]. L'effet dû à la courbure sur les diagrammes de phases est attendu particulièrement important dans le cas des interfaces rencontrées en extraction liquide-liquide. Les molécules extractantes ont en effet tendance à se trouver aux interfaces et à imposer une courbure spontanée à ces dernières.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'établir à nouveau le diagramme de phase d'un système eau-huile comme décrit dans la partie précédente, mais en considérant cette fois une correction de courbure de la tension de surface. Comme le modèle présenté dans la partie précédente, celui qui est développé ici peut être appliqué à n'importe quel mélange de deux fluides. Il fait cependant apparaitre un jeu de paramètres auxquels il est impératif de donner des valeurs afin de tracer un diagramme de phase. Nous avons donc choisi d'appliquer le modèle au cas d'un mélange *n*-heptane-eau dont la surface contient des ligands adsorbés. Le ligand considéré est l'extractant DMDOHEMA (*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioctylhexylethoxymalonamide) utilisé dans le processus DIAMEX (DIAMide EXtraction) [68,69].

2.4.1 Modélisation des effets de courbure de l'interface

Nous considérons $\gamma(c_1,c_2)$, la tension de surface qui dépend de c_1 et de c_2, les courbures de l'interface qu'elle caractérise. Dans la situation où les courbures de l'interface considérées sont suffisamment faibles, γ peut être exprimée comme un développement limité en fonction des puissances des courbures :

$$\gamma(c_1,c_2) = \gamma(0,0) + c_1\frac{\partial\gamma}{\partial c_1} + c_2\frac{\partial\gamma}{\partial c_2} + c_1^2\frac{\partial^2\gamma}{\partial c_1^2} + c_2^2\frac{\partial^2\gamma}{\partial c_2^2} + c_1c_2\frac{\partial^2\gamma}{\partial c_1 c_2} + O(c^3). \qquad (2.29)$$

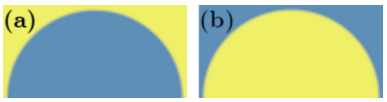


FIGURE 2.9 – Représentations schématiques des deux sens de courbures accessibles au système. (a) courbure vers l'eau. (b) courbure vers l'huile.

En 1973, Helfrich a proposé un développement au second ordre de la tension de surface pour tout type de surfaces courbées[54]. On réécrit l'expression précédente ainsi :

$$\gamma^{\text{eff}} = \gamma_{\min} + 2\kappa \left(H - H_0\right)^2 + \bar{\kappa} K. \tag{2.30}$$

Dans ce modèle, $\gamma_{\min}$ correspond théoriquement à la valeur minimale de la tension de surface, mais ce n'est pas forcément une interface plane comme nous le verrons plus loin. κ correspond à une combinaison linéaire des coefficients du premier et du second ordre et $\bar{\kappa}$ à ceux du second ordre. Ces deux derniers coefficients peuvent être vus comme des constantes de rigidité qui contrôlent la réponse à une perturbation de la forme de l'interface, de la même manière que la constante de rigidité d'un ressort va contrôler sa réponse à une perturbation. $K = c_1 c_2$ est appelé courbure gaussienne et correspond au coût en énergie libre pour ajouter un trou dans le système ; $\bar{\kappa}$ est la constante de rigidité gaussienne. $H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ est appelé courbure moyenne et H_0, courbure spontanée : il s'agit du rayon de courbure qu'adoptera le système à l'équilibre (à l'image de la longueur d'équilibre d'un ressort) en l'absence de courbure gaussienne ou si la constante de rigidité gaussienne est négligeable. H et H_0 sont des grandeurs algébriques dont le signe indique le sens de la courbure entre les deux fluides selon la convention choisie. Dans notre convention, pour $H > 0$ le sens de courbure est vers l'eau (figure (2.9.a)) tandis que pour $H < 0$, le sens de courbure est vers l'huile (figure (2.9.b)).

2.4.2 Modèle de Tolman

En 1949, Tolman proposait une expression de la tension de surface d'une gouttelette liquide dans un gaz faisant apparaitre un développement à l'ordre 1 en fonction des puissances de la courbure[50] :

$$\gamma_s(R) = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right) + O(R^{-2}). \tag{2.31}$$

Dans cette dernière expression, γ_0 correspond à la valeur de la tension de surface dans le cas d'une interface plane. Le paramètre δ correspond à un coefficient de correction de la tension de surface proportionnel aux coefficients d'ordre 1 du développement limité de l'équation (2.29). Ce paramètre est communément appelé longueur de Tolman.

Une simple identification en fonction des puissances de $1/R$ permet, d'une part, d'exprimer γ et δ en fonction des paramètres du modèle d'Helfrich et d'autre part, d'étendre le modèle de Tolman de manière à ce qu'il puisse aussi décrire des cylindres.

Pour une sphère de rayon R_{s}, $c_1 = c_2 = 1/R_{\text{s}}$; tronquée au second ordre, l'équation (2.30) devient :

$$\gamma^{\text{eff}}(R_{\text{s}}) = \gamma_{\min} + 2\kappa H_0^2 - 4\kappa H_0 R_{\text{s}}^{-1} + O(R_{\text{s}}^{-2}). \tag{2.32}$$

En comparant les équations (2.31) et (2.32), il apparait que $\gamma_0 = \gamma_{\min} + 2\kappa H_0^2$ et que $\delta = \frac{2\kappa H_0}{\gamma_0}$. κ étant une constante de rigidité, elle est définie positive, ainsi une valeur positive de la longueur de Tolman correspond à une valeur positive de H_0, et inversement.

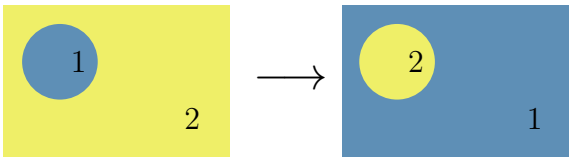


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de la loi de symétrie lors de la transformation $\phi \to 1-\phi\,;\, \chi \to -\chi$.

Dans le premier cas, afin de minimiser son énergie, le système tend à former une interface vers l'eau, ce qui revient à former une micelle inverse, tandis que, dans le second, le système tend à former une interface courbée vers l'huile, ce qui revient à former une micelle directe. Ce constat permet d'établir une symétrie générale utile aux calculs qui suivent et qui est résumée graphiquement dans la figure (2.10). Formellement, loi de symétrie du système est la suivante :

$$\begin{cases} \phi & \to & 1-\phi \\ \delta & \to & -\delta \end{cases}. \tag{2.33}$$

En effet, si l'on considère la situation dans laquelle le liquide (1) constitue la phase interne tandis que le liquide (2) constitue la phase externe, nous avons à considérer une courbure de (2) vers (1) plutôt que de (1) vers (2).

Pour une interface cylindrique de rayon R_c, $c_1 = 1/R_c$, $c_2 \to 0$, et l'équation (2.30) tronquée au deuxième ordre devient :

$$\gamma^{\text{eff}}(R_c) = \gamma_0 - 2\kappa H_0 R_c^{-1} + O(R_c^{-2}). \tag{2.34}$$

Une identification de la longueur de Tolman dans cette dernière équation permet d'établir l'égalité suivante :

$$\gamma_c = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta}{R_c}\right). \tag{2.35}$$

De la même manière que précédemment, nous exprimons le rayon de la sphère et celui du cylindre en fonction des paramètres de la boîte dans laquelle ils se trouvent afin de disposer d'une expression des énergies correspondantes en fonction de ϕ, la fraction volumique de la phase (1) et de η, l'élongation de la boîte de simulation :

$$F_{\text{sphère}} = \gamma_0 L^2 \left(6\sqrt{\pi}\eta\phi\right)^{2/3} \left(1 - 2\chi\left(\frac{4/3\pi}{\eta\phi}\right)^{1/3}\right), \tag{2.36}$$

$$F_{\text{cylindre}} = 2\gamma_0 L^2 \sqrt{\pi\eta\phi\min(1,\eta)} \left(1 - \chi\sqrt{\frac{\pi\min(1,\eta)}{\eta\phi}}\right), \tag{2.37}$$

$$F_{\text{plan}} = 2\gamma_0 L^2 \min(1,\eta). \tag{2.38}$$

Ces équations font apparaitre en plus de ϕ et η, un nouveau paramètre adimensionné caractérisant le système : $\chi = \delta/L$ qui est la « *longueur de Tolman réduite* » et dépend explicitement des paramètres de courbure H_0, κ et γ_0.

La figure (2.11) représente le diagramme de phase montrant les domaines de stabilités des différentes structures géométriques d'interface liquide-liquide en prenant en compte les effets dus à la courbure. La valeur de la longueur de Tolman a été choisie arbitrairement de manière à représenter 10% de la longueur du côté de la base carrée de la boîte de simulation.

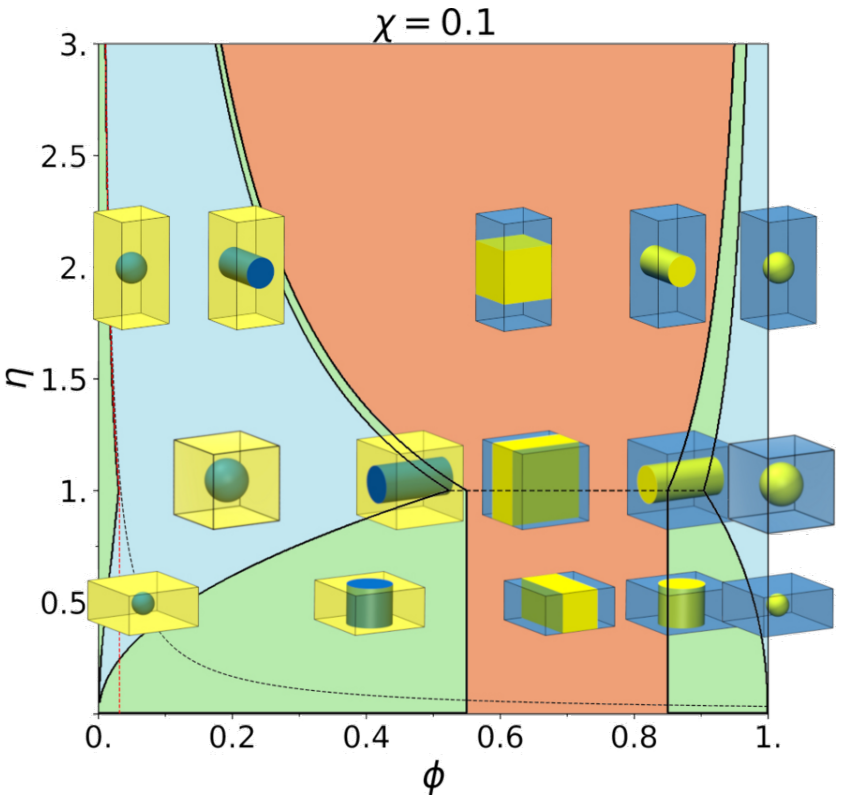


FIGURE 2.11 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface à l'équilibre séparant un mélange eau-heptane en fonction de la fraction volumique de l'eau ϕ, et de la hauteur relative de la boîte de simulation η pour une longueur de Tolman réduite $\chi = 0{,}1$. Les lignes délimitent les régions de stabilité d'une géométrie de surface donnée. Pour chacune de ces régions a été représentée une boîte de simulation correspondant au système considéré. Dans ce modèle, la correction de la tension superficielle par Tolman fait apparaitre des tensions de surface négatives. Ces régions où la tension de surface est négative apparaissent lorsque l'on a affaire à une configuration où le rayon de la sphère est inférieur à 2δ $\left(\chi = \left(\frac{\phi\eta}{4/3\pi}\right)^{2/3}\right.$ à gauche de la courbe pointillée noire $\left.\right)$, ou à une configuration où le rayon du cylindre est inférieur à δ $\left(\chi = \sqrt{\frac{\phi\eta}{\pi \min(1,\eta}}\right.$ à gauche de la courbe pointillée rouge$\left.\right)$.

La complexité des équations (2.36 - 2.38) ne permet pas de déterminer analytiquement une ligne d'équation $f(\phi,\eta)$ simple délimitant les domaines de stabilité des différentes structures géométriques, comme cela a pu être fait dans le modèle précédent. Par ailleurs, une importante contrainte géométrique doit désormais être prise en compte : une sphère ou un cylindre ne peut se former que si son rayon est tel que : $r < \frac{1}{2}L\min(1,\eta)$. Dans le cas précédent où l'on ne prenait pas en compte les effets de courbure, cette situation n'était pas possible pour des raisons thermodynamiques, aussi bien en 2D qu'en 3D. En revanche, dans ce nouveau modèle, il est possible qu'une interface courbée comme une sphère ou un cylindre soit stable alors même que la configuration géométrique de la boîte dans laquelle ces structures géométriques se trouvent ne permet pas leur formation. Nous avons donc tracé le diagramme présenté figure (2.11) en recherchant la valeur de l'énergie de la surface la plus faible tout en prenant en compte les contraintes géométriques et les symétries du système pour un grand nombre de configurations du système donnée par

(ϕ,η).

La valeur de la longueur de Tolman réduite ($\chi = 0{,}1$), qui a été choisie afin d'évaluer l'influence de la paramétrisation sur les domaines de stabilité, a tendance à favoriser la stabilité des sphères d'eau dans l'huile par rapport au modèle sans courbure. Les cylindres d'eau dans l'huile, eux, sont particulièrement peu représentés dans les boîtes allongées puisqu'ils ne sont stables que pour une gamme de fractions volumiques particulièrement étroite. Cependant, il s'agit de la structure géométrique la plus représentée dans les boîtes aplaties.

Globalement, les domaines de stabilité des structures géométriques présentant une courbure vers l'eau sont plus représentés que les domaines de stabilité présentant la courbure inverse avec ce paramétrage. Le modèle de Tolman pour la tension superficielle est capable de reproduire correctement le comportement attendu pour le système considéré : pour des valeurs positives de la courbure spontanée H_0, on s'attend à obtenir des micelles inverses ; or pour $H_0 > 0$, on a $\delta > 0$ et l'on a tendance à favoriser la stabilité de ces structures géométriques.

Dans ce modèle, il est possible d'obtenir des tensions superficielles négatives. Ces dernières correspondent à une homogénéisation du mélange. On obtient une tension de surface négative pour la sphère si son rayon est inférieur à 2δ, ce qui, exprimé avec les paramètres du modèle de Tolman, revient à $\chi > \left(\frac{\phi\eta}{4/3\pi}\right)^{2/3}$. Pour un cylindre, on obtient une tension de surface négative si son rayon est inférieur à δ, cela correspond à $\chi > \sqrt{\frac{\phi\eta}{\pi \min(1,\eta)}}$. On comprend ainsi que les effets de courbure et de tension de surface ne font pas que modifier la topologie des interfaces. Ils contrôlent la séparation de phase, et peuvent notamment la faire disparaitre si les effets de courbure sont telles que la tension de surface devient négative.

Nous avons tracé sur la figure (2.12) trois autres diagrammes construits à partir du modèle de Tolman. Ils présentent les domaines de stabilité des différentes structures géométriques, non pas en fonction de ϕ et de η pour χ fixée, mais en fonction de ϕ et de χ pour trois valeurs de η fixées. Le premier des diagrammes correspond à une boîte allongée ($\eta = 2$), le second à une boîte cubique ($\eta = 1$) et le troisième à une boîte aplatie ($\eta = 1/2$).

Outre la symétrie faisant intervenir la longueur de Tolman et la fraction volumique évoquée au début de cette partie qui apparait très distinctement sur chacun des trois diagrammes, un examen de ceux-ci permet de constater que le domaine de stabilité des sphères d'eau dans l'huile est d'autant plus important que la valeur de la longueur de Tolman réduite est grande, et ce, toute élongation de boîte confondue. Réciproquement, le domaine de stabilité des sphères d'huile dans l'eau est d'autant plus important que la valeur de la longueur de Tolman est réduite. Ceci s'explique simplement par le fait qu'en augmentant la valeur de la longueur de Tolman, on favorise les courbures de l'eau vers l'huile, et qu'en réduisant cette valeur, on favorise les courbures de l'huile vers l'eau

On peut remarquer que le domaine de stabilité des sphères est d'autant plus réduit que les boîtes sont aplaties. Ceci est une conséquence directe de la forte contrainte géométrique évoquée plus haut. Si l'on considère une valeur suffisamment importante de la longueur de Tolman il est possible de décrire des sphères stables dont la taille dépasse les limites de la boîte de simulation. Cette configuration est impossible pour le système. Du fait ce cette contrainte géométrique, le système, va se trouver dans la seconde configuration minimisant son énergie. Dans la majorité des cas, une sphère dépassant les limites de la boîte dans laquelle elle se trouve donne un cylindre. Dans les diagrammes de la figure (2.12), on passe d'une transition entre sphères et cylindres, dont l'origine est thermodynamique

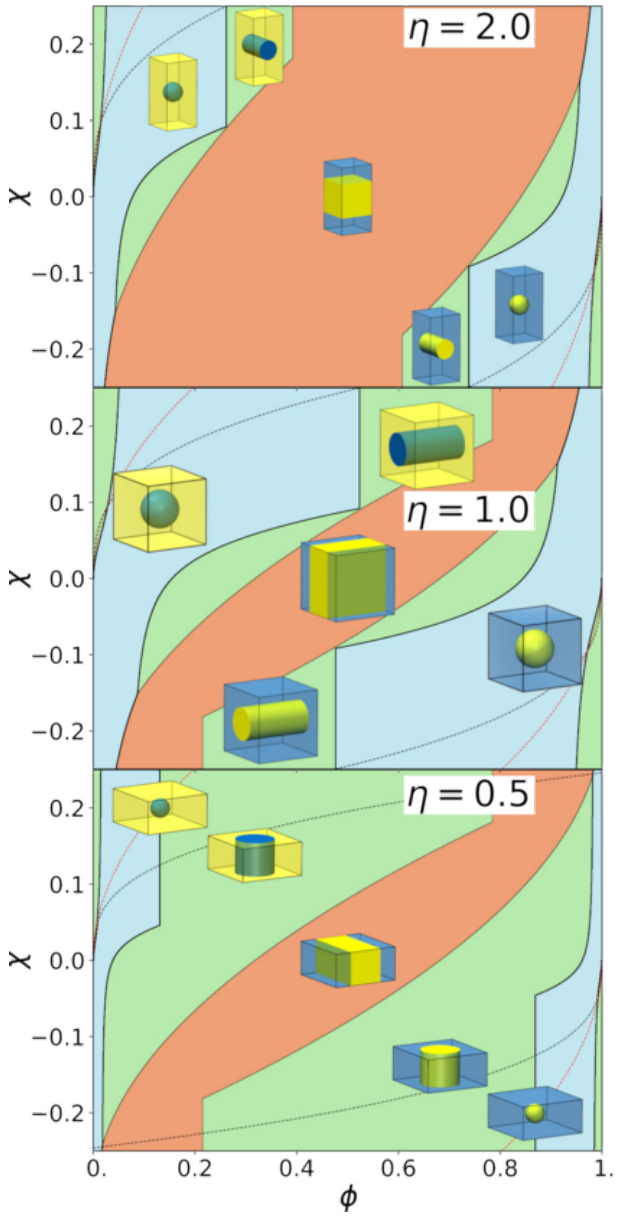


FIGURE 2.12 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface à l'équilibre séparant un mélange eau-heptane en fonction de la fraction volumique de l'eau ϕ, et de la hauteur relative de la boîte de simulation η. Les lignes délimitent les régions de stabilité d'une structure géométrique de surface donnée. Pour chacune de ces régions a été représentée une boîte de simulation correspondant au système considéré.

(caractérisée par une ligne courbée dépendant de χ), à une séparation dont l'origine est géométrique (caractérisée par une ligne droite verticale ne dépendant pas de χ)). On observe les mêmes phénomènes pour les séparations cylindres plans.

Une autre particularité remarquable observée sur les diagrammes des figures (2.11) et (2.12) est qu'une nouvelle phase cylindre apparait pour de très faibles fractions volumiques (de l'ordre de 5%). Dans cette gamme de fractions volumiques, les effets de courbures dominent les effets dus à la taille de l'interface ; cela conduit à une stabilité plus importante des cylindres sur les sphères dont le rayon est plus petit pour une fraction volumique donnée.

Jusqu'à présent, pour établir les diagrammes de phases présentés ci-dessus, nous n'avons considéré qu'une seule interface par système. Considérons désormais le cas d'un mélange binaire contenant un nombre variable de cylindres N pour une fraction volumique donnée ϕ. L'énergie libre des interfaces des N cylindres délimitant les deux phases de ce

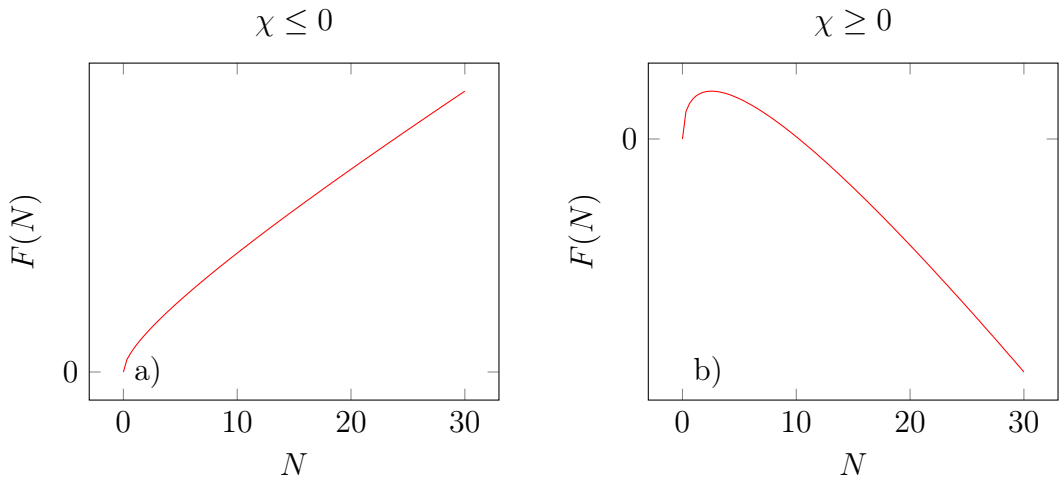


FIGURE 2.13 – Représentation schématique des paysages énergétiques d'un mélange liquide-liquide pour une fraction volumique donnée et élongation donnée contenant N cylindres. a) Pour $\chi \leq 0$, dans ce cas la courbure est défavorable et l'énergie est minimale pour $N = 1$. b) Pour $\chi \geq 0$, dans ce cas la courbure est favorable et le système tend à former un nombre infini d'infiniment petits cylindres.

système est donnée par :

$$F_{\text{int}} = \sum_{i=1}^{N} A_i \gamma_i, \tag{2.39}$$

où $A_i = 2\pi R_i L \min(1,\eta)$ est l'aire du cylindre i de rayon R_i et où $\gamma_i = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta}{R_i}\right)$ est la tension de surface dépendant de la courbure de ce même cylindre de rayon R_i. La fraction volumique du mélange est donnée par :

$$\phi = \sum_{i=1}^{N} \phi_i^{\text{cy}} \tag{2.40}$$

où $\phi_i^{\text{cy}} = \frac{\pi R_i^2 L \min(1,\eta)}{L^3 \eta}$ est la fraction volumique du cylindre i.

Cette contrainte sur la fraction volumique peut être réécrite comme suit :

$$f = \sum_i R_i^2 - L^2 \frac{\phi\eta}{\pi \min(1,\eta)}. \tag{2.41}$$

Minimiser F_{int} en tenant compte de la contrainte pour tout R_i revient à minimiser $F - \lambda f$ où λ est un multiplicateur de Lagrange satisfaisant la contrainte sur la fraction volumique.

$$\partial_{R_i} F_{\text{int}} - \lambda \partial_{R_i} f = 0 \Longleftrightarrow R_i = L\pi\gamma_0 \min(1,\eta)/\lambda. \tag{2.42}$$

Les cylindres ont un rayon unique $R = L\sqrt{\frac{\phi\eta}{N\pi \min(1,\eta)}}$ et, par conséquent, l'énergie libre de l'interface est simplement donnée par :

$$F = N\gamma_0 L^2 2\pi \min(1,\eta) \left(\sqrt{\frac{\phi\eta}{N\pi \min(1,\eta)}} - \chi \right). \tag{2.43}$$

La figure (2.13) représente des paysages énergétiques schématisés de l'énergie libre des interfaces de N cylindres en fonction de leur nombre. Dans le cas où $\chi \leq 0$ et $\phi \approx 1/3$,

le système a tendance à former des interfaces courbées de l'huile vers l'eau. Dans la configuration étudiée ici, l'énergie est minimale pour $N = 1$: afin de minimiser son énergie de surface, le système forme un unique cylindre. Dans le cas où $\chi \geq 0$ pour la même configuration de boîte, l'énergie libre de l'équation (2.43) calculée à partir du modèle de Tolman est non bornée ; le système tend alors à former un nombre infini d'infiniment fins cylindres.

Dans la mesure où le modèle de Tolman n'admet pas de courbure spontanée à la différence de celui d'Helfrich, le minimum d'énergie correspond à une géométrie d'interface infiniment courbée. Le faible coût énergétique associé à la formation d'interfaces infiniment courbées compense très largement le coût dû à l'augmentation de la surface de contact associé. Il est possible de mener un examen similaire pour le cas de multiples interfaces sphériques plutôt que pour le cas étudié ici de multiples interfaces cylindriques. Cette étude donne le même résultat : dans le cas d'une courbure favorable, une homogénéisation du mélange est prédite si l'on ne contraint pas le nombre d'interfaces, le modèle de Tolman prédisant une tension de surface effective négative pour les fortes courbures. Par ailleurs, l'apparition d'une autre région de stabilité des interfaces cylindriques pour les fractions volumiques extrêmes et la possibilité de calculer des tensions de surface négatives non physiques invite à raffiner la modélisation, ce que nous allons faire dans la partie suivante.

2.4.3 Modèle de d'Helfrich

Pour chacune des structures géométriques, nous exprimons, comme précédemment, l'énergie libre de l'interface associée en fonction des paramètres de composition et de géométrie de la boîte de simulation (ϕ et η). Et nous considérons désormais le modèle de la tension superficielle d'Helfrich dont l'expression est donnée par l'équation (2.30).

Une interface plane n'ayant, par essence, pas de rayon de courbure, $H = K = 0$. L'énergie libre de son interface est simplement donnée par :

$$\frac{F_{\text{plan}}}{L^2} = A_{\text{plan}}\gamma_{\text{plan}}/L^2 = 2\min(1,\eta)\left(\gamma_{\min} + 2kH_0^2\right) = 2\gamma_0\min(1,\eta). \tag{2.44}$$

Pour une interface cylindrique de rayon R, $H = 1/2R$ et $K = 0$ dont la surface par A_{cy}, l'expression de l'énergie libre prend la forme :

$$\begin{aligned}
\frac{F_{\text{cylindre}}}{L^2} &= A_{\text{cy}}\left(\gamma_{\min} + 2\kappa\left(\frac{1}{2R} - H_0\right)^2\right) \\
&= 2\pi\min(1,\eta)\left(\frac{\kappa}{2L^2}\sqrt{\frac{\pi\min(1,\eta)}{\phi\eta}} - \frac{2\kappa H_0}{L} + \left(\gamma_{\min} + 2\kappa H_0^2\right)\sqrt{\frac{\phi\eta}{\pi\min(1,\eta)}}\right) \\
&= 2\pi\min(1,\eta)\left(\frac{\kappa}{2L^2}\sqrt{\frac{\pi\min(1,\eta)}{\phi\eta}} - \frac{2\kappa H_0}{L} + \gamma_0\sqrt{\frac{\phi\eta}{\pi\min(1,\eta)}}\right).
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Enfin, pour une interface sphérique de rayon R dont la surface est A_{sp}, $H = 1/2R$ et $K = 1/R^2$, nous avons pour l'énergie libre :

$$\begin{aligned}\frac{F_{\text{sphère}}}{L^2} &= A_{\text{sphère}}\left(\gamma_{\min}+2\kappa\left(\frac{1}{R}-H_0\right)^2+\frac{\bar{\kappa}}{R^2}\right)\\ &= 4\pi\left(\frac{2\kappa+\bar{\kappa}}{L^2}-\frac{4\kappa H_0}{L}\left(\frac{\phi\eta}{4\pi/3}\right)^{1/3}+\left(\gamma_{\min}+2\kappa H_0^2\right)\left(\frac{\phi\eta}{4\pi/3}\right)^{2/3}\right)\\ &= 4\pi\left(\frac{2\kappa+\bar{\kappa}}{L^2}-\frac{4\kappa H_0}{L}\left(\frac{\phi\eta}{4\pi/3}\right)^{1/3}+\gamma_0\left(\frac{\phi\eta}{4\pi/3}\right)^{2/3}\right).\end{aligned} \tag{2.46}$$

Tout comme avec le modèle de Tolman, avec le modèle d'Helfrich, une inversion des deux phases liquides du système correspond à inverser la fraction volumique et également à inverser les rayons de courbure $H \rightarrow -H$. H n'apparaissant que sous la forme $(H-H_0)^2$, inverser H revient à inverser H_0. On admet donc la loi de symétrie suivante :

$$\begin{cases}\phi & \rightarrow & 1-\phi\\ H_0 & \rightarrow & -H_0\end{cases}. \tag{2.47}$$

Le terme de courbure gaussienne ne subit, lui, aucun changement à l'issue de la transformation ; aussi bien pour les interfaces sphériques que les cylindriques ou planes.

Il est possible de décrire des systèmes plus complexes avec le modèle d'Helfrich, qu'avec celui de Tolman, car il permet de décrire des interfaces dont la forme est contrôlée par une courbure spontanée induite, par exemple par la présence de molécules surfactantes adsorbées sur les surfaces considérées. Grâce à ce modèle, on pourrait prédire un système dont la configuration la plus stable correspondrait à un nombre $N \neq 1$ de sphères dont les rayons seraient proches du rayon imposé par la courbure spontanée ou encore des structures géométriques moins triviales, par exemple des coquilles sphériques ou cylindriques d'huile dans de l'eau entourant de l'eau, ou d'eau dans de l'huile entourant de l'huile. En effet, si l'on considère un système dans lequel le sens de courbure le plus favorable est de l'huile vers l'eau, pour une importante fraction volumique d'eau, la configuration d'énergie libre minimale correspond à des gouttelettes d'eau dans l'huile dans l'eau, comme cela a pu être observé dans par Duvail *et al.*[13]. Une configuration comme celle-ci est relativement faible en énergie, dans la mesure où la courbure de l'interface eau-huile externe est vers l'huile, ce qui compense le coût énergétique associé à l'interface huile-eau interne, dont la courbure est vers l'eau.

Le dernier diagramme tracé à partir du modèle d'Helfrich tient compte de ces systèmes en forme de coquille sphérique. Celle-ci correspondent simplement à une sphère entourant une autre sphère, et dont le sens de la courbure de l'interface interne est opposé à celui de la courbure de l'interface externe. On peut exprimer l'énergie libre d'une « *coquille* » comme étant celle des contributions additives des énergies libres des interfaces de deux sphères, en prenant garde au signe du rayon de courbure :

$$F_{\text{coquille}} = F^{-H_0}_{\text{sphère}}(R_1) + F^{H_0}_{\text{sphère}}(R_2). \tag{2.48}$$

R_1 correspond au rayon de l'interface interne dont la courbure est négative, ce qui dans les calculs revient à considérer $-H_0$ plutôt que H_0, d'où la notation en exposant. R_2 correspond au rayon de l'interface externe. R_1 et R_2 sont liés à la fraction volumique *via* la formule suivante :

$$0 = \frac{3L^3\eta\phi}{4\pi} + R_1^3 - R_2^3. \tag{2.49}$$

Cette formule traduit le fait que l'huile est contenue dans un volume compris entre deux sphères de rayon $R_2 > R_1$.

Comme cela a été dit précédemment, pour tracer le diagramme de phase à partir du modèle d'Helfrich, il est nécessaire de donner des valeurs à l'ensemble du jeu de paramètres κ, $\bar{\kappa}$, H_0. Une étude faite par Duvail *et al.*[70], dont l'objet était de déterminer la valeur de ces paramètres à partir d'un traitement de résultats de simulations de dynamique moléculaire, a permis d'établir des relations reliant les paramètres entre eux et à des grandeurs microscopiques. Cette étude porte sur la stabilité de micelles inverses composées de sels de nitrates de lanthanide et de molécules de DMDOHEMA dans de l'heptane. Ce système appartient précisément à la catégorie de système que la présente étude vise à décrire. Nous avons donc tracé un diagramme en considérant $\gamma_{\min} = 0$, et $\bar{\kappa}/\kappa = -\frac{4H_0 l}{3}$; où $l = 10$ Å correspond à la longueur des chaînes de la molécule extractante. La courbure spontanée H_0 vaut ici 0,2 Å^{-1}, soit un rayon de courbure spontanée R_0 de 5 Å. Nous avons considéré une boîte dont le côté de la base carrée vaut $L = 50$. Ce choix d'une boîte de 50 Å a été fait de sorte que le diagramme de la figure (2.11) réalisé avec la correction de Tolman, dont le paramètre contrôlant la courbure était $\chi = \delta/L = 0{,}1$, puisse être comparé avec celui présenté figure (2.14) avec la correction d'Helfrich dont l'un des paramètres contrôlant la courbure est H_0, qui ici est tel que $H_0^{-1}/L = 0{,}1$.

Nous avons coloré en gris chacun des points (ϕ,η) du diagramme de phase représenté figure (2.14) dans les cas où l'énergie associée à une configuration « *coquille* » est la plus faible de toutes, tout en tenant compte de la contrainte de l'équation (2.49) et de la contrainte géométrique interdisant l'existence d'une structure géométrique de taille supérieure à celle de la taille de la boîte.

Le diagramme présenté figure (2.14) est globalement le même que celui de la figure (2.11) pour les faibles fractions volumiques, mais contrairement à ce dernier, il ne fait apparaitre ni l'hyper-stabilité des cylindres pour les faibles fractions volumiques, ni des tensions de surface négatives pour les cylindres. En revanche, les tensions de surface négatives des structures géométriques sphériques demeurent. Il est également à noter que la région de stabilité des cylindres pour les boîtes allongées est ici encore plus étroite que dans le diagramme de la figure (2.11).

À la différence du diagramme réalisé sur la base du modèle de Tolman, le diagramme réalisé sur celle du modèle de Helfrich est fortement modifié pour les hautes fractions volumiques car ce modèle autorise la présence de coquilles sphériques. Dans ce jeu de paramètres, le système est alors frustré pour ces hautes fractions volumiques du fait du coût énergétique associé à la formation d'interfaces courbées de l'huile vers l'eau. Cette structure géométrique est pourtant attendue pour les hautes fractions volumiques en raison de la forte composition en eau du système. En conséquence, pour une fraction volumique $\phi > 1/2$, les configurations les plus stables pour l'interface de ce système sont le plan et la coquille sphérique. Il existe néanmoins une petite région laissant apparaitre des cylindres d'huile dans l'eau pour les boîtes aplaties. La configuration coquille permet au système de former des interfaces dont la courbure est plus proche de celle qui est imposée par le paramétrage.

La ligne délimitant le domaine de stabilité des coquilles de celui des plans fait apparaitre deux points anguleux. Celui dont l'ordonnée est à $\eta = 1$ correspond au point de transition entre les boîtes aplaties et les boîtes allongées, repéré déjà sur les premiers diagrammes. Il traduit simplement le fait que les géométries sphériques, qu'elles soient de simples sphères ou des coquilles, sont les plus stables dans les boîtes cubiques. Celui dont l'ordonnée est aux alentours de $\eta = 0{,}6$ correspond au point de transition entre

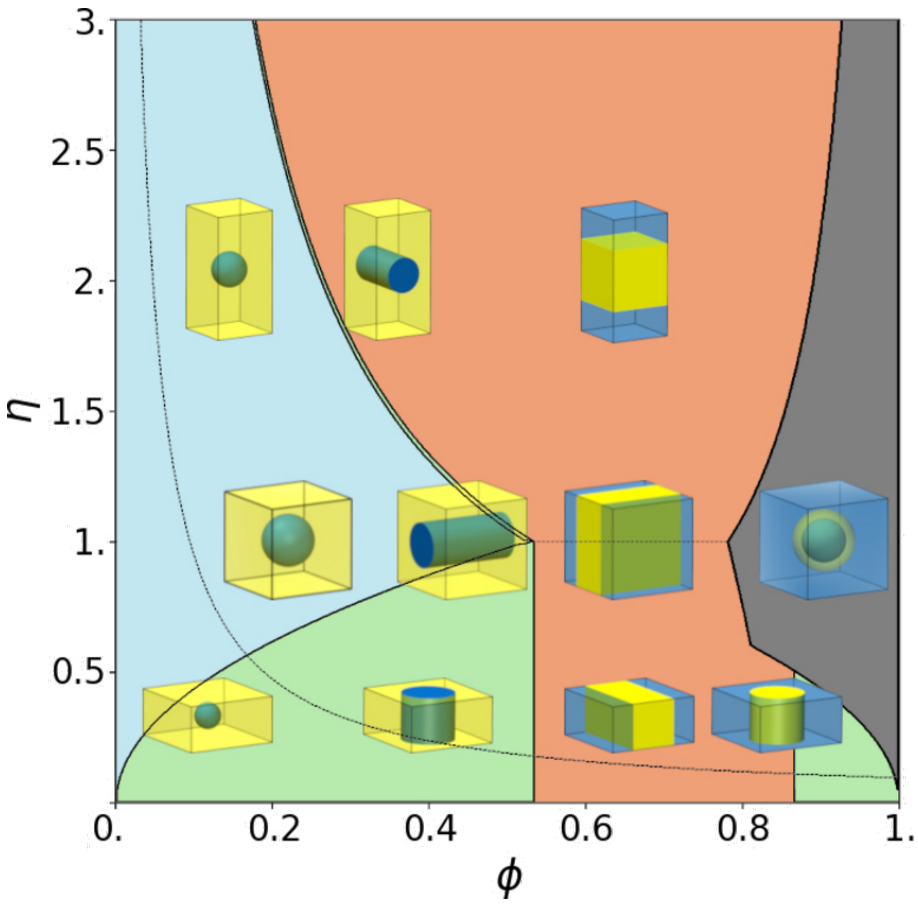


FIGURE 2.14 – Diagramme de phase montrant la forme de l'interface à l'équilibre séparant un mélange eau-heptane en fonction de la fraction volumique de l'eau ϕ, et de la hauteur relative de la boîte de simulation η. Les lignes délimitent les régions de stabilité d'une structure géométrique de surface donnée. Pour chacune de ces régions a été représentée une boîte de simulation correspondant au système considéré.

la séparation dont la nature est géométrique (pour $\eta \lesssim 0{,}6$) et la séparation dont la nature est thermodynamique (pour $\eta \gtrsim 0{,}6$). La présence d'une ligne de séparation de nature géométrique pour les boîtes aplaties souligne le fait que les coquilles sphériques sont des configurations particulièrement stables pour le système. En effet, si elles sont absentes dans les gammes de fractions volumiques intermédiaires, c'est avant tout du fait des raisons de contraintes géométriques.

Le modèle d'Helfrich ne prédit plus l'apparition de tensions de surface négatives pour les cylindres, car, en l'absence du terme de courbure gaussienne, la tension de surface est définie positive. Ce n'est pas le cas pour la tension de surface des sphères dont les valeurs négatives sont uniquement dues au terme de courbure gaussienne. Dans notre jeu de paramètres, le terme de courbure gaussienne n'est pas nécessairement compensé par le terme de courbure moyenne. Dans la situation où $-\bar{\kappa}/\kappa > 2$, le système est en dehors du critère de stabilité du modèle d'Helfrich de l'énergie de courbure[71], et le modèle présenté ci-dessus prédit la formation de coquilles ponctuelles (des coquilles dont le rayon interne approche 0 alors que le rayon externe approche celui de la sphère) pour les faibles fractions volumiques en dépit du fait que le système n'est pas frustré. L'ensemble de ces problèmes pourrait être éliminés en remplaçant l'approche d'Helfrich par un modèle plus physique basé sur le paramètre d'empilement, « *packing parameter* » en anglais[72,73].

2.5 Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude des structures géométriques des interfaces séparant les phases aqueuses des phases organiques obtenues par simulations de dynamique moléculaire dans des espaces présentant des conditions aux limites périodiques.

L'objectif premier était d'établir un modèle permettant de prédire la forme de l'interface la plus stable en fonction des propriétés du système simulé : composition de ce dernier et géométrie de la boîte de simulation. En partant de l'hypothèse que la séparation de phase - et donc la forme de l'interface - était contrôlée par la tension de surface, il est apparu que les interfaces sphériques étaient les plus stables pour les fractions volumiques extrêmes (proche de 1 ou 0) et que les interfaces planes étaient les plus stables pour les fractions volumiques proches de 1/2 ; pour des fractions volumiques intermédiaires (*entre extrêmes et proche de 1/2*), des interfaces cylindriques sont prédites. Les prédictions théoriques ont été vérifiées par des simulations de dynamique moléculaire de mélanges d'eau et d'heptane. Ce résultat n'est cependant pas propre aux mélanges d'eau et d'huile mais à tout type de mélange liquide-liquide ou liquide-gaz tant que les deux fluides sont non miscibles et que les effets dus à la courbure de l'interface sont négligeables.

Le modèle a ensuite été étendu de manière à décrire des systèmes dont la tension de surface dépend de la courbure de l'interface. Deux approches ont été considérées, celle de Tolman et celle d'Helfrich. Toutes deux correspondent à des développements limités de la tension de surface en fonction de la courbure pour les grands rayons de courbures, donc pour une interface presque plane. La première correspond à un développement limité au premier ordre et permet de modéliser correctement l'effet dû à un sens de courbure préférentiel. En revanche, elle n'est pas valide pour les faibles fractions volumiques car les structures géométriques des interfaces prédites font alors apparaitre des rayons de courbures de petites tailles qui ne sont pas dans la gamme où le développement limité est valide. L'approche d'Helfrich, elle, correspond à un développement limité au second ordre, toujours pour les grands rayons de courbure, et fait apparaitre un terme correspondant à un rayon de courbure spontanée. Avec le modèle d'Helfrich, il est possible de modéliser de nouvelles structures géométriques pour l'interface, nous permettant de nous rapprocher des systèmes formés par les mélanges eau-huile-surfactant que l'on obtient lors des procédés d'extraction liquide-liquide, à commencer par les coquilles sphériques présentées dans ce chapitre.

De manière générale, la présence de molécules tensioactives dans un mélange eau-huile aura une grande influence sur la structure de ce mélange. Une grande variété de structures géométriques différentes pourrait être obtenue en fonction des propriétés du système. Par exemple, plusieurs sphères plutôt qu'une seule, des phases lamellaires courbées ou non, et d'autres structures comme les microémulsions, qui ne peuvent être simplement décrites par la géométrie standard. D'autres modèles pourraient être utilisés pour caractériser l'effet dû à la courbure des interfaces, comme celui du paramètre d'empilement qui, à la différence de ceux présentés dans ce chapitre, est construit sur des considérations microscopiques, et seraient donc plus à même de décrire des systèmes à l'échelle microscopique et mésoscopique. Ils nécessitent néanmoins d'avoir une bonne connaissance des caractéristiques microscopiques des systèmes que ces modèles visent à décrire, ne serait-ce que pour mesurer les valeurs de leurs paramètres pertinents. Par conséquent, il est important de continuer de mener des études à l'échelle microscopique de ces systèmes rencontrés dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Nous consacrons donc la suite de ce travail de thèse à une telle étude concernant les phases organiques issues des procédés d'extraction.

Bibliographie

[1] G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, et A. Michaelides, « Crystal nucleation in liquids : Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations », *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, pp. 7078–7116, 2016.

[2] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, et A. B. Pandit, « Cavitationally driven transformations : A technique of process intensification », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 15, pp. 5797–5819, 2019.

[3] D. J. McClements et S. M. Jafari, « Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers : A review », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 55–79, 2018.

[4] M. E. Leunissen, A. Van Blaaderen, A. D. Hollingsworth, M. T. Sullivan, et P. M. Chaikin, « Electrostatics at the oil–water interface, stability, and order in emulsions and colloids », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 104, no. 8, pp. 2585–2590, 2007.

[5] J. M. Dickhout, J. Moreno, P. Biesheuvel, L. Boels, R. G. Lammertink, et W. M. de Vos, « Produced water treatment by membranes : a review from a colloidal perspective », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 487, pp. 523–534, 2017.

[6] H. I. Okur, O. B. Tarun, et S. Roke, « Chemistry of lipid membranes from models to living systems : A perspective of hydration, surface potential, curvature, confinement and heterogeneity », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 31, pp. 12168–12181, 2019.

[7] C. L. Curchoe et U. Manor, « Actin cytoskeleton-mediated constriction of membrane organelles via endoplasmic reticulum scaffolding », *ACS. Biomater. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 11, pp. 2727–2732, 2017.

[8] S. D. Hann, K. J. Stebe, et D. Lee, « All-aqueous assemblies via interfacial complexation : Toward artificial cell and microniche development », *Langmuir*, vol. 33, no. 39, pp. 10107–10117, 2017.

[9] K. Holmberg, D. O. Shah, et M. J. Schwuger, *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2002.

[10] H. Wennerström et B. Lindman, « Micelles. physical chemistry of surfactant association », *Phys. Rep.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–86, 1979.

[11] Y. Chevalier et T. Zemb, « The structure of micelles and microemulsions », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, no. 3, p. 279, 1990.

[12] F. Testard et T. Zemb, « Solute effect on connectivity of water-in-oil microemulsions », *Langmuir*, vol. 16, no. 2, pp. 332–339, 2000.

[13] M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth, et T. Zemb, « Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 19, pp. 7133–7141, 2013.

[14] T. Zemb, M. Duvail, et J.-F. Dufrêche, « Reverse aggregates as adaptive self-assembled systems for selective liquid-liquid cation extraction », *Isr. J. Chem*, vol. 53, no. 1-2, pp. 108–112, 2013.

[15] T. Zemb, « The DOC model of microemulsions : microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints », *Colloids Surf. A.*, vol. 129, pp. 435–454, 1997.

[16] P. De Gennes et C. Taupin, « Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 13, pp. 2294–2304, 1982.

[17] S. Prévost, M. Gradzielski, et T. Zemb, « Self-assembly, phase behaviour and structural behaviour as observed by scattering for classical and non-classical microemulsions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 247, pp. 374–396, 2017.

[18] C. Taupin, « New ideas for microemulsion structure : the talmon-prager and de gennes models », in *Progress in Microemulsions*, pp. 113–123, Springer, 1989.

[19] M. Teubner, « Level surfaces of gaussian random fields and microemulsions », *Europhys. Lett.*, vol. 14, no. 5, p. 403, 1991.

[20] T. Young, « An essay on the cohesion of fluids », *Philos. Trans. Royal Soc.*, no. 95, pp. 65–87, 1805.

[21] P.-S. Laplace, *Supplément au livre X, Traité de Mécanique Céleste. Sur l'action capillaire.* 1806.

[22] J. W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs.* 1948.

[23] E. Dıaz-Herrera, J. Alejandre, G. Ramırez-Santiago, et F. Forstmann, « Interfacial tension behavior of binary and ternary mixtures of partially miscible lennard-jones fluids : A molecular dynamics simulation », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 16, pp. 8084–8089, 1999.

[24] J. Stecki et S. Toxvaerd, « The liquid–liquid interface of simple liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 10, pp. 4352–4359, 1995.

[25] S. Toxvaerd et J. Stecki, « Density profiles at a planar liquid-liquid interface », *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 18, pp. 7163–7168, 1995.

[26] Y. Zhang, S. E. Feller, B. R. Brooks, et R. W. Pastor, « Computer simulation of liquid/liquid interfaces. i. theory and application to octane/water », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 23, pp. 10252–10266, 1995.

[27] P. A. Fernandes, M. N. D. Cordeiro, et J. A. Gomes, « Molecular dynamics simulation of the water/2-heptanone liquid-liquid interface », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 30, pp. 6290–6299, 1999.

[28] L. X. Dang, « Intermolecular interactions of liquid dichloromethane and equilibrium properties of liquid–vapor and liquid–liquid interfaces : a molecular dynamics study », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 20, pp. 10113–10122, 1999.

[29] A. Ghoufi, P. Malfreyt, et D. J. Tildesley, « Computer modelling of the surface tension of the gas–liquid and liquid–liquid interface », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 5, pp. 1387–1409, 2016.

[30] G. V. Lau, I. J. Ford, P. A. Hunt, E. A. Müller, et G. Jackson, « Surface thermodynamics of planar, cylindrical, and spherical vapour-liquid interfaces of water », *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 11, p. 114701, 2015.

[31] R. Diss et G. Wipff, « Lanthanide cation extraction by malonamide ligands : from liquid–liquid interfaces to microemulsions. a molecular dynamics study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 2, pp. 264–272, 2005.

[32] B. Qiao, J. V. Muntean, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « Ion transport mechanisms in liquid–liquid interface », *Langmuir*, vol. 33, no. 24, pp. 6135–6142, 2017.

[33] N. Kikkawa, L. Wang, et A. Morita, « Microscopic barrier mechanism of ion transport through liquid–liquid interface », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 8022–8025, 2015.

[34] C. Zhang, H. Dai, P. Lu, L. Wu, B. Zhou, et C. Yu, « Molecular dynamics simulation of distribution and diffusion behaviour of oil–water interfaces », *Molecules*, vol. 24, no. 10, p. 1905, 2019.

[35] G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanỳsek, et M. L. Schlossman, « Ion distributions near a liquid-liquid interface », *Science*, vol. 311, no. 5758, pp. 216–218, 2006.

[36] F. Jiménez-Ángeles, H.-K. Kwon, K. Sadman, T. Wu, K. R. Shull, et M. Olvera de la Cruz, « Self-assembly of charge-containing copolymers at the liquid–liquid interface », *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 688–699, 2019.

[37] K. Binder, B. J. Block, P. Virnau, et A. Tröster, « Beyond the van der waals loop : What can be learned from simulating lennard-jones fluids inside the region of phase coexistence », *Am. J. Phys.*, vol. 80, no. 12, pp. 1099–1109, 2012.

[38] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Liquid/liquid interface in periodic boundary condition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 2, pp. 1178–1187, 2021.

[39] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, et B. Andreotti, « Why is surface tension a force parallel to the interface ? », *Am. J. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 999–1008, 2011.

[40] J. E. Mayer et W. W. Wood, « Interfacial tension effects in finite, periodic, two-dimensional systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 12, pp. 4268–4274, 1965.

[41] L. G. MacDowell, V. K. Shen, et J. R. Errington, « Nucleation and cavitation of spherical, cylindrical, and slablike droplets and bubbles in small systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, p. 034705, 2006.

[42] J. W. Caldwell et P. A. Kollman, « Structure and properties of neat liquids using nonadditive molecular dynamics : water, methanol, and n-methylacetamide », *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 16, pp. 6208–6219, 1995.

[43] E. C. Meng et P. A. Kollman, « Molecular dynamics studies of the properties of water around simple organic solutes », *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 27, pp. 11460–11470, 1996.

[44] D. A. Case, T. E. Cheatham III, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz Jr, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, et R. J. Woods, « The amber biomolecular simulation programs », *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 1668–1688, 2005.

[45] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, et P. A. Kollman, « A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the resp model », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 40, pp. 10269–10280, 1993.

[46] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, et P. A. Kollman, « A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, 1995.

[47] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, et P. Guilbaud, « Elucidation of the structure of organic solutions in solvent extraction by combining molecular dynamics and x-ray scattering », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, 2014.

[48] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, et J. M. Martínez, « Packmol : a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations », *J. Comput. Chem.*, vol. 30, no. 13, pp. 2157–2164, 2009.

[49] T. Kuznicki, J. H. Masliyah, et S. Bhattacharjee, « Stability and disintegration of ultrathin heptane films in water : Molecular dynamics simulations », *Langmuir*, vol. 23, no. 4, pp. 1792–1803, 2007.

[50] R. C. Tolman, « The effect of droplet size on surface tension », *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 333–337, 1949.

[51] J. G. Kirkwood et F. P. Buff, « The statistical mechanical theory of surface tension », *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 338–343, 1949.

[52] S. Ono et S. Kondo, « Molecular theory of surface tension in liquids », in *Structure of Liquids/Struktur der Flüssigkeiten*, pp. 134–280, Springer, 1960.

[53] D. S. Choi, M. S. Jhon, et H. Eyring, « Curvature dependence of the surface tension and the theory of solubility », *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 2608–2614, 1970.

[54] W. Helfrich, « Elastic properties of lipid bilayers : theory and possible experiments », *Z. Naturforsch., C, J. Biosci.*, vol. 28, no. 11-12, pp. 693–703, 1973.

[55] S. Hemingway, J. Henderson, et J. Rowlinson, « The density profile and surface tension of a drop », in *Faraday Symposia of the Chemical Society*, vol. 16, pp. 33–43, Royal Society of Chemistry, 1981.

[56] J. Henderson, « Statistical mechanics of fluids at spherical structureless walls », *Mol. Phys.*, vol. 50, no. 4, pp. 741–761, 1983.

[57] J. Henderson et J. Rowlinson, « Statistical mechanics of fluid interfaces in cylindrical symmetry », *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 26, pp. 6484–6487, 1984.

[58] R. Guermeur, F. Biquard, et C. Jacolin, « Density profiles and surface tension of spherical interfaces. numerical results for nitrogen drops and bubbles », *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 2040–2051, 1985.

[59] A. Van Giessen et E. Blokhuis, « Determination of curvature corrections to the surface tension of a liquid–vapor interface through molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 1, pp. 302–310, 2002.

[60] Y. A. Lei, T. Bykov, S. Yoo, et X. C. Zeng, « The tolman length : Is it positive or negative ? », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15346–15347, 2005.

[61] E. M. Blokhuis et J. Kuipers, « Thermodynamic expressions for the tolman length », *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 7, p. 074701, 2006.

[62] S. Kim, D. Kim, J. Kim, S. An, et W. Jhe, « Direct evidence for curvature-dependent surface tension in capillary condensation : Kelvin equation at molecular scale », *Phys. Rev. X*, vol. 8, no. 4, p. 041046, 2018.

[63] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, S. D. Stoyanov, J. L. Cook, I. P. Stott, et E. G. Pelan, « Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions : Quantitative theory vs. experiment », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 256, pp. 1–22, 2018.

[64] J. A. Bollinger et T. M. Truskett, « Fluids with competing interactions. II. validating a free energy model for equilibrium cluster size », *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 6, p. 064903, 2016.

[65] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, S. D. Stoyanov, J. L. Cook, et I. P. Stott, « Analytical modeling of micelle growth. 2. molecular thermodynamics of mixed aggregates and scission energy in wormlike micelles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 551, pp. 227–241, 2019.

[66] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, Z. R. Ismagilov, et J. C. Schouten, « Determination of the tolman length in the improved derjaguin–broekhoff–de boer theory for capillary condensation of ethanol in mesoporous thin films by ellipsometric porosimetry », *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 123, no. 1-3, pp. 243–252, 2009.

[67] B. Baumgartner, J. Hayden, J. Loizillon, S. Steinbacher, D. Grosso, et B. Lendl, « Pore size-dependent structure of confined water in mesoporous silica films from water adsorption/desorption using atr–ftir spectroscopy », *Langmuir*, 2019.

[68] D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, J.-P. Glatz, R. Malmbeck, et G. Modolo, « Towards a diamex process using high active concentrate. production of genuine solutions », *Radiochim. Acta*, vol. 93, no. 6, pp. 357–361, 2005.

[69] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, et P. Baron, « Diamex counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 439–452, 2007.

[70] M. Duvail, S. Van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb, et J.-F. Dufrêche, « The role of curvature effects in liquid–liquid extraction : assessing organic phase mesoscopic properties from MD simulations », *Soft Matter*, vol. 13, no. 33, pp. 5518–5526, 2017.

[71] P. Pieruschka et S. Marcelja, « Monte carlo simulation of curvature-elastic interfaces », *Langmuir*, vol. 10, no. 2, pp. 345–350, 1994.

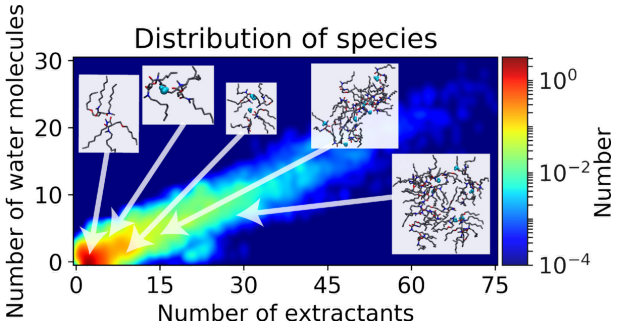
[72] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, et B. W. Ninham, « Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 1525–1568, 1976.

[73] J.-F. Dufrêche et T. Zemb, « Bending : from thin interfaces to molecular films in microemulsions », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2020.

Chapitre 3

Agrégation en phase organique de molécules extractantes en présence d'eau

Distribution des agrégats dans une phase organique à 0,6 M en molécules extractantes en fonction de leur composition. La composition des agrégats est indiquée sur les 2 axes et un code couleur donne leur nombre. Des représentations instantanées des agrégats ont été placées sur le diagramme en fonction de leur compostions.



3.1 Introduction

Les extractants sont les agents moléculaires fondamentaux utilisés dans les processus d'extraction liquide-liquide utilisés pour extraire les ions solutés d'une phase aqueuse (où les métaux sont dissous) et les solubiliser dans une phase organique de laquelle ils pourront être facilement récupérés. La plupart des molécules extractantes ont des propriétés amphiphiles permettant la coexistence d'éléments hydrophiles (attirés par l'eau) et hydrophobes (interagissant plutôt avec l'huile) au sein d'une même solution macroscopiquement homogène. Il en résulte généralement la formation d'agrégats contenant les métaux extraits et des molécules d'eau dans une phase organique complexe[1–4].

Il a été montré que les phases organiques présentes en chimie séparative n'étaient pas de simples solutions moléculaires contenant des extractants mais des solutions présentant des structures supramoléculaires complexes, résultant des interactions entre les extractants, comme des micelles inverses ou des agrégats[5,6]. Les premières études des phénomènes de micellisation dans le contexte de l'extraction liquide-liquide remontent au début des

années 1990. À partir du moment où ont été mis en évidence puis précisés les similitudes entre les molécules tensioactives et les molécules extractantes [7], un grand nombre d'autres études portant sur la compréhension des mécanismes de formation de complexes contenant des ions extraits en phase organique et de leurs interactions ont été réalisées. Ceci a permis de mieux appréhender l'efficacité des procédés [8–11].

Par ailleurs, les interactions entre les agrégats peuvent être responsables d'une demixion de la phase organique en une phase dite « *lourde* » contenant principalement des extractants et des solutés, et une phase dite « *légère* » contenant principalement du diluant. Cette séparation de phase est généralement associée à une perte d'efficacité du procédé industriel. La prédiction de ce phénomène appelé « *formation de la troisième phase* » est donc l'un des points les plus importants rencontré dans les questions relatives à l'optimisation des procédés de séparation par extraction liquide-liquide [12].

Bien que des études portant sur une grande variété de systèmes et basées sur différentes techniques d'analyse et de caractérisation expérimentale et théorique telles que la diffusion de rayons X, la diffusion de neutrons, l'osmométrie, la spectroscopie UV-visible, ou les simulations de dynamique moléculaire, la caractérisation multi-échelle correcte de la structure des solutions organiques impliquées dans les procédés d'extraction liquide-liquide reste difficile. Il est pourtant fondamental d'avoir une bonne connaissance de la structure de ces phases organiques afin de pouvoir proposer une description complète et détaillée de l'extraction liquide-liquide. Une connaissance précise de la composition et de la spéciation dans les phases organiques constitue le point de départ de l'établissement de modèles fiables portant sur l'équilibre thermodynamique et la cinétique au sein des phases organiques de l'extraction. En effet, à partir de la composition et de la spéciation, il est possible de calculer différentes grandeurs telles que les constantes de la loi d'action de masse ou les enthalpies de formation des espèces, lesquelles sont essentielles pour construire un modèle capable de prédire les processus d'extraction liquide-liquide.

Pour répondre à ces questions fondamentales relatives à la structure et à la thermodynamique des solutions organiques à l'équilibre, nous avons développé une méthode numérique permettant de déterminer la distribution à l'équilibre des espèces présentes en solution. Cette dernière est basée sur des critères simples de distance d'association entre les molécules. Cette méthode a l'avantage de donner des résultats qui peuvent être considérés comme exacts dès lors que la dynamique moléculaire et les critères d'association sont considérés comme valides. De plus, à partir de cette méthode, il est possible de calculer des quantités physico-chimiques utiles à l'étude des propriétés d'équilibre d'un système telles que les enthalpies standard de formation, le nombre d'agrégation moyen, ou la pression osmotique, et de comparer ces résultats avec ceux d'études expérimentales.

Le développement de ce chapitre suit dans ses grandes lignes un de nos articles publié en 2021 dans *The Journal of Physical Chemistry B* [13]. Les premières sections sont consacrées aux aspects méthodologiques de l'étude présentée dans ce chapitre, avec, dans un premier temps, la présentation de détails de la simulation de dynamique moléculaire, et, dans un second temps, celle de la méthode numérique qui permet de caractériser la distribution des espèces dans la solution simulée. La suite du chapitre est dédiée, d'une part, au commentaire de la distribution des espèces, et, d'autre part, aux calculs des énergies d'association des agrégats, et à l'établissement de modèles prédictifs de l'agrégation en phase organique.

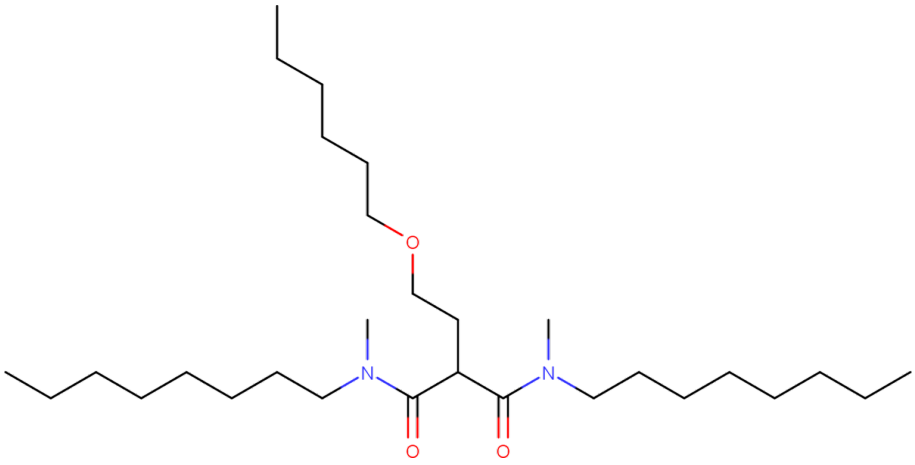


FIGURE 3.1 – Structure de la molécule extractante DMDOHEMA.

3.2 Simulation de dynamique moléculaire d'une solution organique contenant du DMDOHEMA

3.2.1 Système d'étude

Le ligand considéré dans cette étude est la molécule extractante DMDOHEMA (*N*,*N*'-dimethyl-*N*,*N*'-dioctylhexyloxyethyl malonamide). Cet extractant, dont la structure est représentée figure (3.1), est un représentant typique de la famille des ligands malonamides[14,15]. Il est principalement utilisé pour extraire des cations actinides et lanthanides lors des processus de traitement du combustible nucléaire[16,17] et dans les processus de purification des terres rares. Par conséquent, il a été abondamment étudié. Il existe donc une vaste littérature à son sujet qui nous offre une grande quantité de données expérimentales et de modèles concernant ses propriétés physico-chimiques[18–25].

Le procédé d'extraction d'actinides et de lanthanides des produits de fission, appelé DIAMEX, pour *diamide extraction*, utilise le DMDOHEMA dilué dans un composé aliphatique. Il s'agit généralement de TPH (tétrapropylène hydrogéné), un mélange d'hydrocarbures contentant principalement un alcane de douze carbones appelé abusivement *dodécane ramifié*. Afin de conserver un système d'étude proche des systèmes industriels tout en simplifiant la simulation du solvant, nous avons considéré ce ligand dans une phase organique dont l'unique diluant est le *n*-heptane. Nous avons adopté ce système pour nous confronter aux situations expérimentales d'un nombre important d'études passées[18,19,26,27].

3.2.2 Simulation du système par dynamique moléculaire

Afin d'étudier la structure de la phase organique après son contact avec une phase aqueuse pure en eau et de modéliser la thermodynamique des phénomènes d'agrégation dont elle est le siège, nous avons réalisé une simulation de dynamique moléculaire d'un mélange contenant du DMDOHEMA, des molécules de *n*-heptane, et des molécules d'eau. Les molécules de *n*-heptane et de DMDOHEMA sont décrites par un champ de force prenant explicitement en compte les effets de polarisation : parm99 d'AMBER[28]. Les charges partielles atomiques de ces deux molécules sont estimées avec la méthode du potentiel électrostatique restreint[26,28–30] ; l'ensemble des paramètres (charges atomiques

Tableau 3.1 – Paramètres utilisés pour décrire les molécules de DMDOHEMA et de *n*-heptane. ϵ_{ii} et σ_{ii} correspondent aux paramètres utilisés dans les potentiels de Lennard-Jones respectivement en $kJ \cdot mol^{-1}$ et Å. α_i correspond à la polarisabilité atomique en $Å^3$. Les notations pour les types d'atome ont été reprises de l'article[34]. C correspond à aux atomes de carbones de la partie polaire des molécules extractantes, CT à ceux des chaines aliphatique et des molécules de *n*-heptane, HC aux atomes d'hydrogène des chaines aliphatique et des molécules de *n*-heptane, H1 à ceux d'hydrogène des parties polaires des molécules extractantes, N correspond aux atomes d'azote, O aux atomes d'oxygène des parties polaires des molécules extractantes et enfin OS aux atomes d'oxygène des fonctions éthers des molécules extractantes.

Types d'atome	$\epsilon_{ii}/kJ \cdot mol^{-1}$	$\sigma_{ii}/Å$	$\alpha_i/Å^3$
C	0,360	3,400	0,616
CT	0,458	3,400	0,878
HC	0,066	2,650	0,135
H1	0,066	2,471	0,135
N	0,711	3,250	0,530
O	0,879	2,960	0,434
OS	0,711	3,000	0,465

partielles, polarisabilités atomiques et coefficient du potentiel de Lennard-Jones) sont donnés dans l'article[31] et rappelés dans le tableau (3.1) et la figure (3.2). Les molécules d'eau, elles, sont décrites par le modèles polarisable POL3[32,33].

Le système, simulé à pression et température fixées (respectivement 1 bar et 298,15 K avec barostat et thermostat de Berendsen[35]) pendant 16 ns au total, est composé de 1080 molécules de *n*-heptane, 138 molécules de DMDOHEMA, et 39 molécules d'eau. Nous reproduisons ainsi la solution à 0,6 $mol \cdot L^{-1}$ de DMDOHEMA étudiée dans les articles[18,26]. La quantité d'eau présente dans le système correspond à celle extraite après le contact de la phase organique avec une phase aqueuse. Le système simulé est soumis à des conditions aux limites périodiques, nous avons considéré un pas d'intégration de 1 fs et une longueur de coupure, pour les interactions à longue portée, de 15 Å. Une représentation instantanée du système après équilibration est proposée figure (3.3)

Nous avons vérifié que la structure supramoléculaire de la solution que nous avons simulée par dynamique moléculaire correspondait à la structure obtenue expérimentalement en comparant les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles expérimentaux et théoriques. Les spectres théoriques ont été calculés à partir de la trajectoire de la simulation de dynamique moléculaire en suivant la méthode présentées par Coste et *al.*[36]. Les spectres expérimentaux sont issus d'une récente étude concernant l'organisation supramoléculaire des phases organiques[37]. Les spectres expérimentaux et théoriques sont représentés sur la figure (3.4). La forme du signal théorique est en bon accord avec celle du signal expérimental, ce qui indique que la simulations de dynamique moléculaire permet de reproduire correctement la structure supramoléculaire de la phase organique.

3.2.3 Structure de la solution à l'équilibre

Les fonctions de corrélation de paires entre les molécules d'eau et les têtes polaires des molécules extractantes ont été tracées sur la figure (3.5). Un examen de ces fonctions de corrélation permet de mettre en évidence plusieurs résultats portant sur la structure de

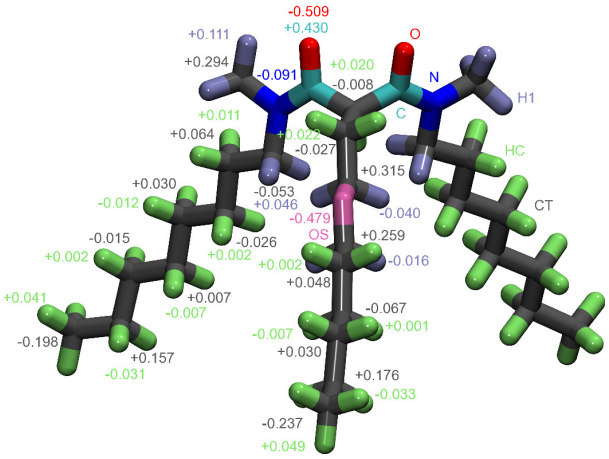


FIGURE 3.2 – Représentation de la molécule de DMDOHEMA avec les charges atomiques partielles de chacun des atomes faite par M. Duvail[31].

la solution à l'équilibre.

La fonction de corrélation de paires entre les têtes polaires des extractants, calculée en prenant l'atome de carbone ternaire au centre de la tête polaire comme point de référence, est représentée sur la figure (3.5.a). Cette dernière fait apparaitre deux pics proches l'un de l'autre. Le premier aux alentours de 5 Å, le second aux alentours de 8 Å. Ils correspondent à deux configurations typiques rencontrées par des paires de molécules de DMDOHEMA. Dans la première, représentée sur la figure (3.6.a), les deux molécules extractantes sont en contact direct et sont, par conséquent, plus proches que dans la configuration représentée sur la figure (3.6.b), où elles sont séparées par une molécule d'eau. Au-delà d'une distance d'environ 10 Å, la fonction de corrélation tend vers 1, ce qui indique qu'il n'y a plus de corrélations entre les positions des têtes polaires de deux molécules extractantes séparées par cette distance. Autrement dit, il est peu probable de trouver une paire de molécules extractantes stable dont la distance de séparation dépasserait 10 Å.

La fonction de corrélation de paires des molécules d'eau a été représentée sur la figure (3.5.b). Les atomes d'oxygène des molécules d'eau ont été pris comme points de référence. La courbe fait apparaitre un pic unique de forte magnitude aux alentours de 3 Å et tend ensuite vers 1. C'est le signe que les quelques molécules d'eau présentes dans la phase organique sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes et qu'elles ne sont pas liées à plus de deux autres molécules d'eau[38,39].

La figure (3.5.c) correspond à la fonction de corrélation de paires des têtes polaires des extractants (toujours avec le carbone ternaire comme point de référence) avec les molécules d'eau (toujours avec l'atome d'oxygène comme point de référence). La courbe fait ici apparaitre deux pics très proches l'un de l'autre, presque confondus, aux alentours de 5 Å. Le premier de ces deux pics correspond à l'association d'une molécule d'eau avec l'un des atomes d'oxygène de la tête polaire de l'extractant, le second correspond à l'association d'une molécule d'eau sur l'atome d'oxygène présent sur la chaine alkyle centrale de la molécule de DMDOHEMA.

Nous avons également représenté en rouge sur chacun de ces trois graphes les nombres de coordination associés. Ils indiquent le nombre moyen de molécules $n(r)$ contenues dans une sphère de rayon r autour de l'atome pris comme référence dans la détermination de la fonction de distribution radiale d'une molécule d'un type donné. Par exemple, un examen du nombre de coordination moyen de la figure (3.5.a) permet de constater qu'il y a en

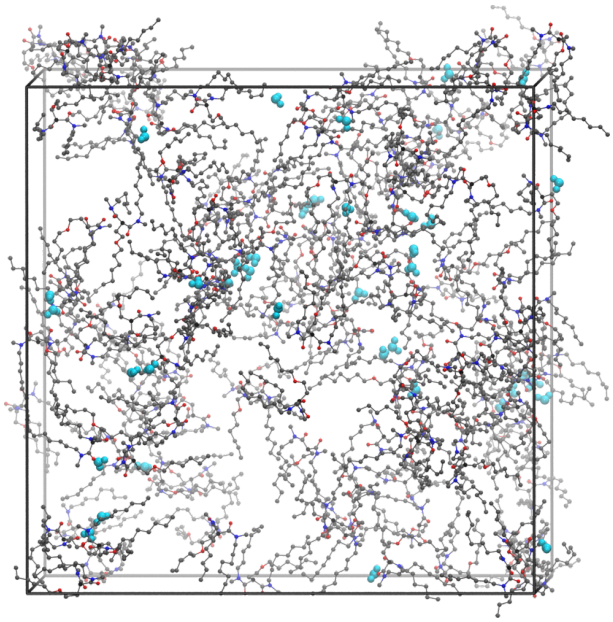


FIGURE 3.3 – Vue instantanée du système lors de la dernière étape de la simulation, après équilibration. Les molécules de *n*-heptane ne sont pas représentées, les extractants sont représentés en noir, et les molécules d'eau en bleu.

moyenne, environ 2,5 molécules extractantes dans une sphère dont le rayon vaut 10 Å.

3.3 Mise en évidence des agrégats

3.3.1 Idée de la méthode

La méthode visant à mettre en évidence les agrégats formés dans la simulation de dynamique moléculaire ne comporte aucune hypothèse *a priori* sur la nature, la composition, ou la géométrie des agrégats. Les seules hypothèses faites concernent les distances d'association entre les atomes des constituants des agrégats. Cette méthode ne prend donc comme entrées que les données « *brutes* » issues de la simulation de dynamique moléculaire : les positions des atomes et les informations contenues dans les fonctions de distribution radiales. Cette méthode est construite en trois étapes numériques simples :

1. Recherche des paires de molécules selon un critère de distance,
2. Mise en évidence des agrégats formés par l'appariement,
3. Comptage des différents types d'agrégats selon leur composition.

Un logigramme résumant la méthode d'analyse a été représenté sur la figure (3.7). La première étape, dont le but est de déterminer les paires de molécules en interaction, nécessite donc, d'une part, de connaitre des informations concernant la position de l'ensemble des atomes du système - cette donnée correspond, avec les vitesses des atomes du système, à l'information la plus simple que l'on obtient à l'issue d'une simulation de dynamique moléculaire -, d'autre part, d'établir un critère permettant de sélectionner l'ensemble des paires de molécules qui sont associées. Nous considérerons comme « *associées* » toutes les molécules séparées par une distance inférieure à leur distance d'interaction, laquelle est estimée par un examen des fonctions de distribution radiale.

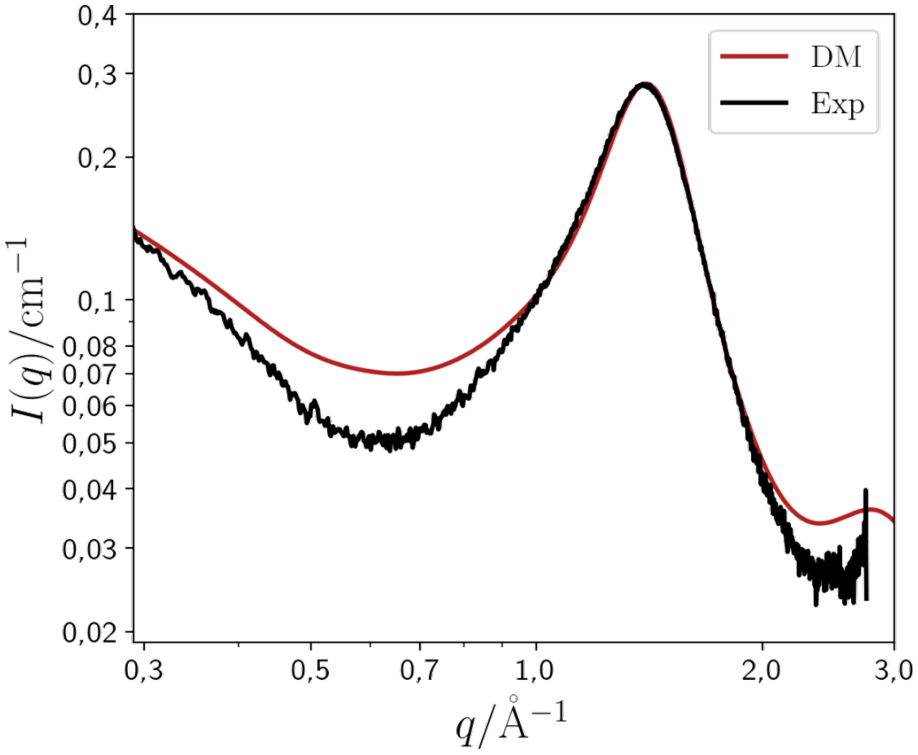


FIGURE 3.4 – Intensités diffusées expérimentale (en noire) et théorique (en rouge) de la solution organique concentrée à 0,6 mol · L^{-1} en DMDOHEMA. Le signal théorique a été normalisé de sorte à ce que le maximum du pic coïncide avec le maximum du pic expérimental.

Ainsi, nous avons considéré comme associées toutes les molécules d'eau séparées par une distance inférieure à 3,4 Å. Il s'agit de la distance à laquelle le pic de la fonction de distribution radiale de la figure (3.5.b) *s'effondre*. Il est statistiquement rare d'observer deux molécules d'eau séparées par plus deux 3,4 Å, alors qu'il est extrêmement courant d'en trouver séparées par une distance inférieure à 3,4 Å. Il est par conséquent sensé de considérer que deux molécules d'eau séparées par moins de 3,4 Å sont associées (et probablement au sein d'un agrégat), et qu'elles ne le sont pas si elles sont séparées par une plus grande distance. Notons que changer le critère d'association de 3,4 Å pour 3,2 Å ou 3,6 Å ne changerait pas de manière significative le nombre de paires associées et, par conséquent, l'interprétation de l'étude.

En suivant un raisonnement similaire, un examen de la fonction de distribution radiale de la figure (3.5.c) nous permet de choisir 6 Å comme distance d'interaction entre une molécule d'eau et la tête polaire d'un extractant. Enfin, l'examen de la fonction de distribution radiale entre deux extractants (3.5.a) nous permet de choisir 10 Å comme distance maximale d'association entre extractants.

Ces critères de distance d'association sont fondamentaux : ce sont eux qui contrôlent la formation et l'existence des différentes espèces chimiques du système et, par conséquent, les prédictions chimiques et macroscopiques faites sur ce dernier, comme la loi d'action de masse ou l'activité des solutés. Des critères trop larges nous feraient compter un trop grand nombre de paires en interaction et, par conséquent, un petit nombre de grands agrégats ; tandis que des critères trop faibles nous feraient compter un trop petit nombre de paires et par conséquent peu, voire aucun agrégat. Dans les deux cas, les interprétations physico-chimiques que l'on ferait à l'issue du comptage seraient maladroites et donneraient

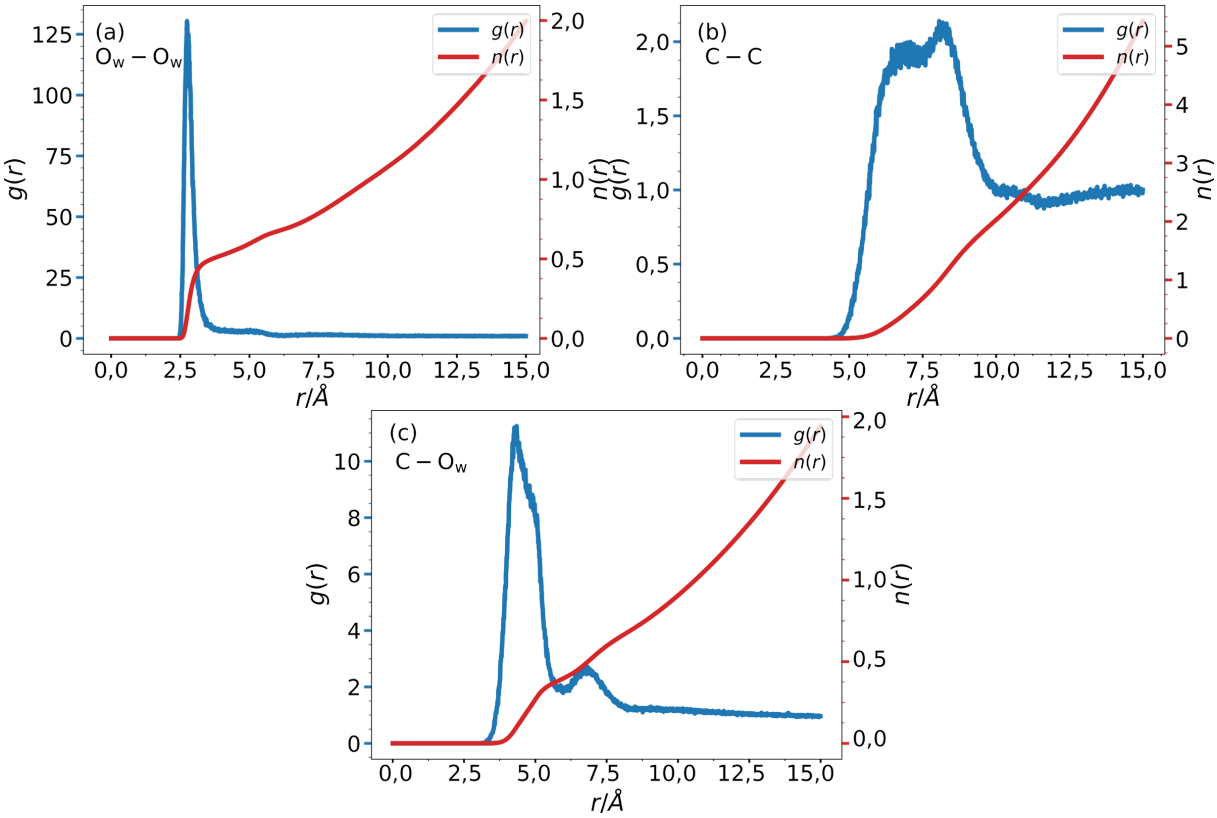


FIGURE 3.5 – Fonctions de distribution radiale (en bleu) et nombre de coordination (en rouge) pour : (a) O_w-O_w (atomes d'oxygène de l'eau), (b) C-C (atomes de carbone centraux de la tête polaire, entre les deux fonctions amides), (c) C-O_w (centré sur les atomes de carbone). Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche, et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

probablement des résultats éloignés des résultats expérimentaux.

La recherche des paires de molécules en interaction a été réalisée grâce à un code développé dans le cadre de cette thèse qui utilise un module de Python permettant de réaliser des traitements des résultats de simulations de dynamique moléculaire : MDAnalysis[40,41]. Ce module permet d'une part de lire les fichiers de sorties binaires *compressées* des principaux logiciels de dynamique moléculaire, d'autre part, de réaliser des actions sur ces derniers de manière rapide. Nous l'avons utilisé afin d'obtenir la liste des paires de molécules concordant avec nos critères d'associations.

Il est possible, par un traitement numérique de la liste des paires d'atomes associés, de déterminer l'ensemble des atomes connectés entre eux sous forme d'un agrégat. Cela constitue la deuxième étape de la méthode générale évoquée ci-dessus. Nous utilisons pour cela l'une des techniques numériques les plus importantes de la théorie des graphes. La théorie des graphes est un champ d'étude qui considère des objets mathématiques appelés graphes. Ces derniers sont des structures mathématiques abstraites composées par des points pouvant être connectés par des liens. Le caractère très général des graphes utilisés dans cette théorie et la richesse des algorithmes élaborés pour résoudre des problèmes les concernant, font de la théorie des graphes un très bon outil pour modéliser la structure et les phénomènes ayant lieu dans de nombreux systèmes, de la physique aux sciences sociales en passant par la chimie, la biologie ou encore la linguistique, pour n'en citer que quelques-uns. En effet, de nombreux problèmes pratiques peuvent être représentés par des

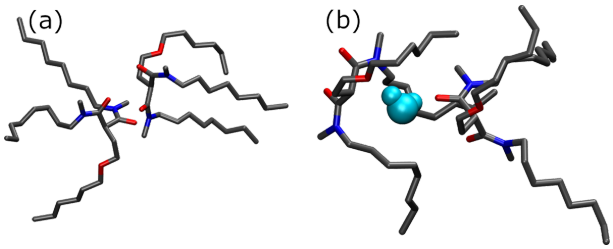


FIGURE 3.6 – Représentation moléculaire d'un dimère (a) sans molécule d'eau, et (b) structuré par une molécule d'eau.

graphes.

Dans cette théorie, les points constitutifs des graphes sont appelés des nœuds ou des sommets. Ils peuvent être, par exemple, les pages de sites internet, ou encore les organes du corps humain. Les connexions entre les nœuds sont appelées des liens ou des arrêtes. Ils peuvent, dans le cas où les nœuds correspondent à des pages internet, représenter les différentes redirections des pages les unes vers les autres ou, dans le cas du corps humain, les connexions fonctionnelles des organes entre eux. Un ensemble de points tous connectés entre eux par des liens est appelé une composante connectée. Dans le champ de la chimie théorique, l'utilisation d'un graphe pour modéliser une molécule est assez naturel : les nœuds représentent les atomes et les liens, les liaisons au sein des molécules. La formule de Lewis d'une molécule peut ainsi être vue comme un graphe associé à celle-ci. Cette approche est particulièrement utilisée en chimie numérique, pour étudier la structure topologique des molécules.

Nous nous sommes servis de la théorie des graphes en utilisant une approche similaire à celle de Clark et ses collaborateurs[42,43], par l'évaluation de la connectivité globale des réseaux formés par les paires d'atomes choisies au sein de molécules différentes. Cette connectivité globale a été utilisée, à travers le prisme associé à de méthodes poussées d'analyse des données, pour étudier la structure fine des mélanges de solvants polaires[44–46], les propriétés rhéologiques des fluides[47] ou des transformations chimiques[48]. Dans notre cas, nous considérerons les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes de carbone au centre de la tête polaire des extractants comme les différents nœuds du graphe. Les liens correspondant à la liste de paires associées mise en évidence par la méthode décrite dans le paragraphe ci-dessus constitueront les liens du réseau. Le graphe correspondant au système modèle présenté sur la figure (3.8) est présenté sur la figure (3.9). En comparant les figures (3.8) et (3.9), il apparait que les composantes connectées du graphe abstrait correspondent aux agrégats du système. Cela justifie notre objectif de calculer automatiquement l'ensemble des composantes connectées du graphe correspondant au système chimique. Nous avons pour cela utilisé le module NetworkX[49] de Python, dont l'une des fonctions permet de calculer la liste des composantes d'un graphe à partir de la liste des paires qu'il contient.

L'intérêt d'utiliser la théorie des graphes dans notre cas réside en la robustesse de ses méthodes. À partir du moment où les critères d'association choisis sont cohérents, on peut être assuré de compter correctement les agrégats. Cependant, il faut souligner que les critères d'association sont moins importants pour les grands agrégats dans la mesure où l'association est maintenue par transitivité. En effet, tant que l'association entre une molécule A et une molécule B, et l'association entre la molécule B et une molécule C ont été prises en considération, les molécules A et C seront considérées comme connectées quand bien même elles n'auraient pas été considérées comme une paire associée. Si l'on

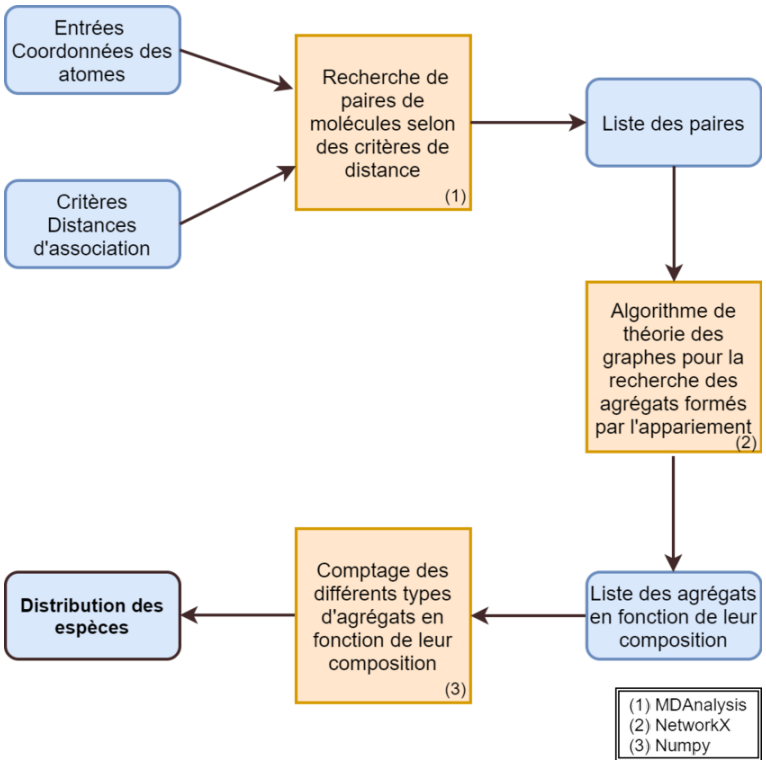


FIGURE 3.7 – Logigramme résumant l'ensemble des méthodes permettant de tracer la distribution des agrégats de la phase organique à partir des coordonnées des molécules. Le schéma indique également les différents modules de Python utilisés à chaque étape de la méthode.

prend l'exemple de la configuration représentée sur la figure (3.6.b) et que l'on imagine qu'avec les critères d'association choisis, seule l'association entre la molécule d'eau et les molécules extractantes aurait été vue - et non l'association entre les deux molécules extractantes - à l'issue du traitement par théorie des graphes, ces trois molécules sont considérées comme connectées et vues comme constitutives d'un agrégat du système.

À l'issue de la seconde étape de notre méthode, nous avons calculé une liste indiquant la composition de chacun des agrégats à un temps donné de la simulation de dynamique moléculaire. Il est alors possible de procéder à la troisième et dernière étape du traitement numérique de la trajectoire simulée. Celle-ci consiste simplement à compter l'ensemble des agrégats ayant une composition donnée. Dans notre cas, un simple décompte de la liste issue du traitement de l'exemple schématisé figure (3.8) nous donne deux dimères (deux molécules extractantes associées) et un agrégat formé par deux molécules extractantes et une molécule d'eau.

L'ensemble des trois étapes du traitement, appliqué à chacune des étapes d'une simulation thermodynamiquement équilibrée, permet de déterminer la distribution moyenne des espèces formées au cours de la simulation.

Afin de confirmer la fiabilité de la méthode présentée ci-dessus, nous avons mené une étude de sensibilité simple dans laquelle les critères de distance ont été choisis légèrement plus grands (10%) et nous avons abouti à des résultats sensiblement égaux aux précédents.

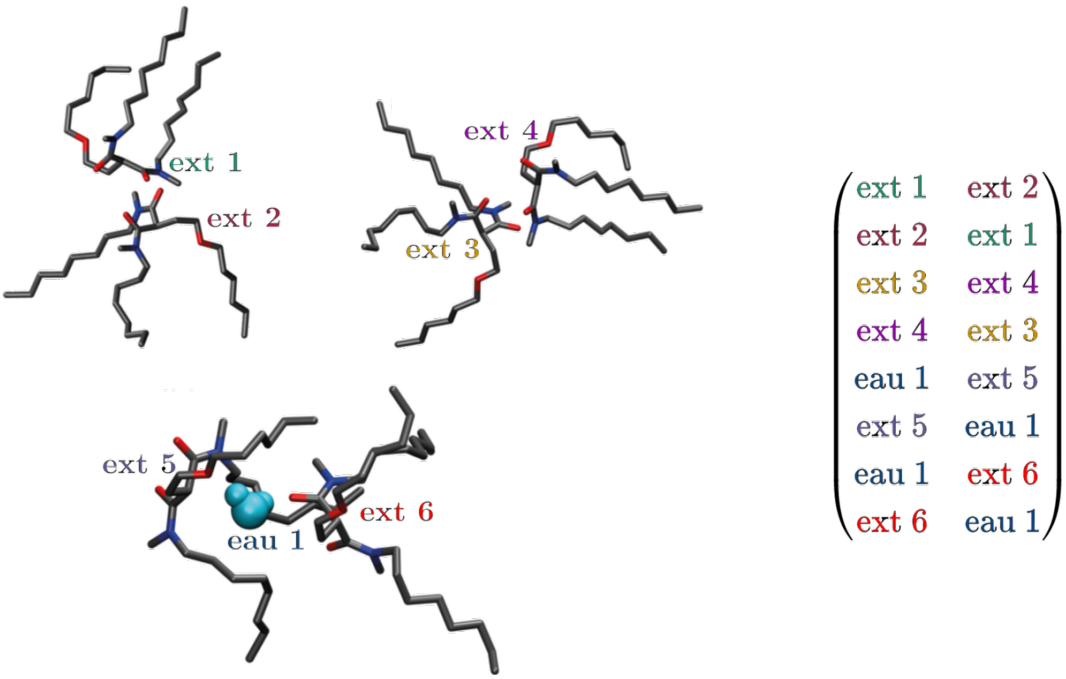


FIGURE 3.8 – À gauche, représentation schématisée d'un système composé de quelques molécules, à droite, la liste de paires associées selon nos critères de distance.

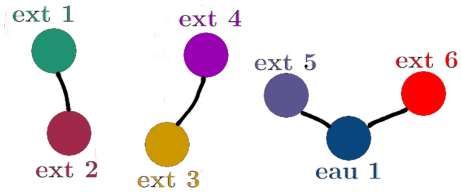


FIGURE 3.9 – Représentation d'un graphe du système schématisé sur la figure (3.8) dont les nœuds correspondent aux atomes d'oxygène des molécules d'eau et aux atomes de carbone centraux de la tête polaire des extractants tandis que les liens symbolisent la proximité des molécules entre elles.

3.3.2 Application de la méthode

3.3.3 Distribution des agrégats dans la phase organique

La figure (3.10) représente la distribution moyenne des espèces formées en phase organique en fonction de leur composition. La moyenne a été faite sur les 8 dernières des 16 ns de la simulation. Le nombre des molécules d'eau et celui des molécules extractantes au sein d'un agrégat ont été représentés respectivement sur les axes y et x tandis qu'une échelle de couleurs indique le nombre moyen d'agrégats. La méthode utilisée ne permet pas de compter les nombres de molécules d'eau et de molécules extractantes restées libres. Ces derniers ne formant de lien avec aucune autre molécule, n'apparaissent pas dans la liste de paires, et ne sont donc pas considérées dans le calcul des composantes connectées. Les coordonnées respectives de ces deux espèces (monomères et molécules d'eau isolées) ont été représentées en rose. Le nombre de molécules extractantes libres peut cependant être calculé par une différence immédiate entre le nombre total de molécules extractantes introduites et le nombre de molécules extractantes présentes dans les agrégats du système.

Il ressort d'une analyse de la distribution que le système est composé d'un nombre

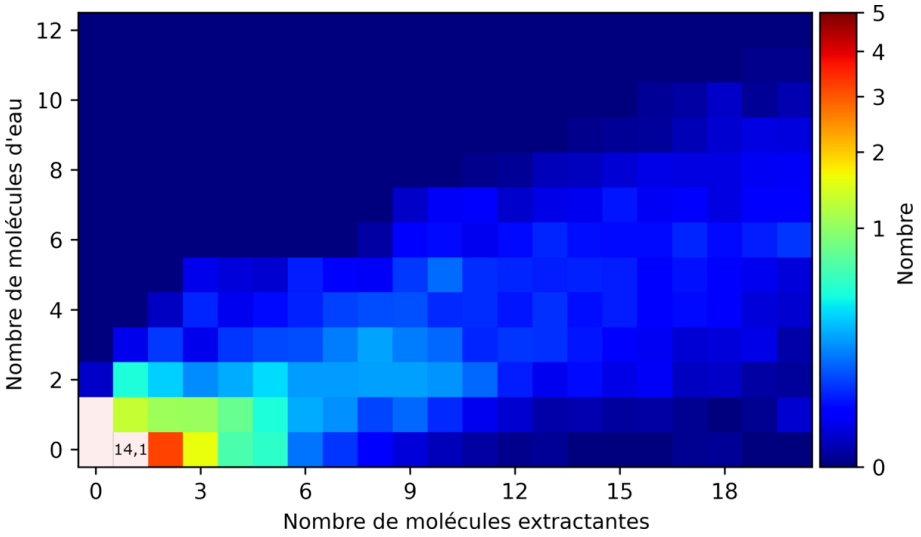


FIGURE 3.10 – Distribution moyenne au cours du temps des espèces présentes dans le système en fonction de leurs compositions. L'axe x correspond au nombre d'extractants, l'axe y au nombre de molécules d'eau et les couleurs correspondent au nombre d'agrégats pour la composition donnée. Le nombre de molécules d'eau et celui de molécules extractantes libres ne sont pas calculés immédiatement par la méthode numérique présentée ici (car ils ne forment de lien avec aucune autre molécule), les coordonnées respectives de ces deux espèces dans la distribution sont représentées en rose. Le nombre d'extractants libres est calculé par la différence entre le nombre d'extractants total introduit et le nombre d'extractants présents dans les agrégats du système.

moyen de 31,6 espèces chimiques (incluant les monomères et les agrégats) et que le nombre moyen de monomères est de 14,1. Les monomères représentent $14{,}1/31{,}6 \times 100 = 44{,}7$ % des espèces chimiques du système ; ils représentent $14{,}1/138 \times 100 = 10{,}2$ % du nombre total de molécules extractantes introduites. Cela fait d'eux l'espèce la plus fréquente dans ce système. Ils sont trois fois plus fréquents que les dimères qui constituent pourtant la deuxième espèce la plus représentée dans la solution.

L'importante proportion de monomères présents dans la solution est une conséquence directe de son entropie de configuration. Lorsque la concentration est diminuée, l'entropie de configuration - proportionnelle à $-\log(c)$ pour tout soluté - est en effet augmentée, d'où l'importante proportion de monomères. La répartition obtenue par la méthode présentée ci-dessus donne une distribution assez différente de celle proposée par Ferru et *al.*[26] pour le même système. Dans cette dernière, la répartition des espèces dans la simulation est déduite d'un traitement graphique des fonctions des distributions radiales en supposant que les agrégats sont sphériques.

Le tableau 6.1 donne des informations concernant la distribution des agrégats dans la phase organique en fonction du nombre d'extractants et du nombre de molécules d'eau impliqués dans les agrégats. Chaque ligne correspond à la taille d'une espèce, c'est-à-dire au nombre d'extractants constituant cette espèce, depuis la taille $N = 1$, le monomère jusqu'aux agrégats ($N \geq 2$). La première colonne indique la taille N de l'espèce, la deuxième indique le pourcentage moyen d'espèces dont la taille est N ; la troisième, le pourcentage moyen de molécules extractantes impliquées dans l'espèce dont la taille est N (par exemple, 6,77 % des molécules extractantes forme des dimères). Enfin, la dernière colonne donne le nombre moyen de molécules d'eau au sein des agrégats dont la taille est

Tableau 3.2 – Pourcentage moyen d'espèces, pourcentage moyen d'extractant correspondante dans ces espèces, et nombre de molécules d'eau impliquées en fonction du nombre d'extractants constituant l'espèce

Nombre d'extractants dans les espèces (N)	Pourcentage moyen d'espèces de taille N (%)	Pourcentage moyenne d'extractant impliqués dans l'espèce (%)	Nombre moyen de molécules d'eau impliquées dans les espèces
1	44,73	10,24	0,04
2	14,78	6,77	0,41
3	9,31	6,39	0,60
4	5,54	5,06	0,89
5	4,56	5,22	1,08
6	2,44	3,36	1,77
7	2,28	3,63	2,09
8	2,06	3,78	2,52
9	2,18	4,53	2,76
10	1,96	4,48	3,28
11	1,11	2,83	3,44
12	0,79	2,19	3,84
13	0,82	2,45	4,40
14	0,70	2,22	4,31
15	0,70	2,37	5,00
16	0,48	1,75	4,96
17	0,54	2,13	5,46
18	0,44	1,79	5,62
$N \geq 19$	4,11	26,93	$\times$

N. La dernière ligne donne l'ensemble des grandeurs présentée ci-dessus, pour l'ensemble des espèces dont la taille est supérieure ou égale à 19. La dernière colonne de la dernière ligne a été laissée volontairement vide car sa valeur n'a pas de sens physique. Un examen de la dernière colonne permet de constater que les agrégats sont composés d'une molécule d'eau pour trois molécules extractantes en moyenne, d'où la direction privilégiée de la distribution de la figure 3.10. Parmi les 138 molécules extractantes présentes dans le système, un nombre moyen d'environ 14 restent libres, tandis que les autres s'associent pour former une vingtaine d'agrégats.

La figure (3.11) présente le pourcentage d'extractants impliqués dans une espèce ($n(N)$) en fonction de sa taille N (en rouge, les valeurs sont à lire sur l'axe de gauche), et le pourcentage cumulé, c'est-à-dire, le pourcentage total d'extractants impliqués dans toutes les espèces dont la taille est inférieure à N (en bleu, les valeurs sont à lire sur l'axe de droite). La courbe rouge décroît exponentiellement avec la taille (N) : plus de 10% des extractants sont sous forme monomérique tandis que moins de 1% d'entre eux forment des agrégats de plus de 30 extractants. Un examen de la courbe bleue permet de constater que près de la moitié des molécules extractantes est impliquée dans des espèces de petite taille (allant du monomère aux agrégats composés de 10 molécules extractantes), tandis que les autres se combinent pour former des agrégats de taille plus importante. Moins de 10% des molécules extractantes sont impliquées dans des agrégats constitués de plus de 30 extractants. Bien que ces grandes structures soient effectivement observées au cours de la simulation, elles ne sont pas représentatives du système simulé. Leur nombre moyen est en fait assez restreint, mais une grande quantité de molécules extractantes est nécessaire pour les former. C'est pourquoi l'on peut observer cette proportion de molécules extractantes qui ne forment ni monomères, ni dimères ou trimères. On remarque enfin une proportion importante d'agrégats composés de 4 ou 5 molécules extractantes. Des représentations de ces derniers sont données figure (3.12).

La méthode développée et présentée ici donne des résultats un peu différents de ceux que présentent Ferru et *al.*[26] car, comme cela a été dit précédemment, la distribution

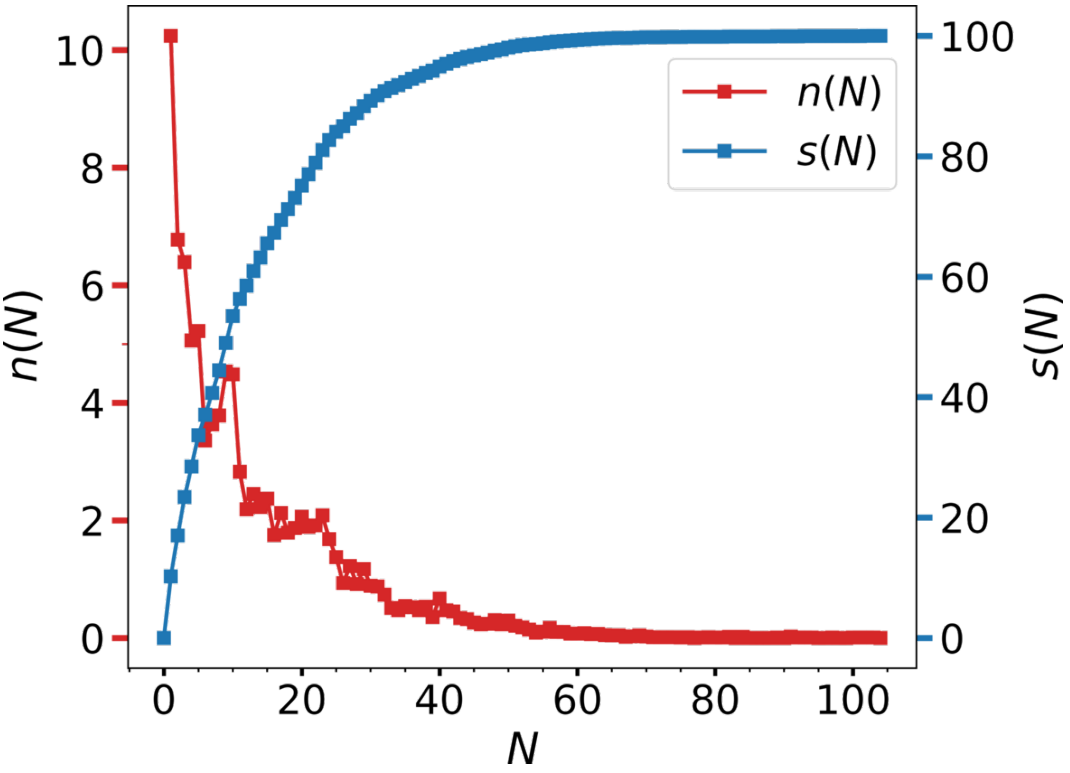


FIGURE 3.11 – Pourcentage d'extractants impliqués dans les espèces de taille N en fonction de la taille N en rouge. Pourcentage cumulé d'extractants impliqués dans les espèces allant du monomère aux agrégats de taille N en fonction de la taille N en bleu.

des agrégats évaluée dans notre étude n'est basée sur aucune hypothèse concernant la composition ou la géométrie des agrégats alors que l'étude faite par Ferru et *al.*[26] part du postulat que les agrégats sont sphériques avant de procéder à une analyse graphique des fonctions de distribution radiale. Par ailleurs, notre méthode a tendance à surestimer le nombre de grands agrégats, puisque toutes les espèces dont les constituants respectent les critères de distances, et ce, quelle que soit leur durée d'existence, sont comptées.

La distribution représentée sur la figure 3.10 est proche de celle prédite par Bley et *al.*[21] pour un système similaire. Cette dernière avait été réalisée par un modèle de micelles.

Comme le montre une étude basée sur des modèles de thermodynamique statistique[50], la distribution des extractants est de nature continue et de nombreuses espèces évoluent simultanément dans le système. Les phénomènes d'agrégation dans notre système sont dus à des interactions faibles et les processus semblent, en eux-mêmes, être plutôt rapides (quelques picosecondes). Il est assez difficile d'estimer la durée de vie des agrégats car le système étudié présente beaucoup d'échanges. Cela ne signifie pas pour autant que les espèces chimiques mises en évidence par notre méthode sont instables : bien que l'équilibre soit rapide, les entités trouvées peuvent légitimement être considérées comme des espèces chimiques. Une analyse dynamique de notre système est donc assez délicate. Mais, étant donnée la durée de la trajectoire simulée, une analyse statistique des équilibres chimiques est possible.

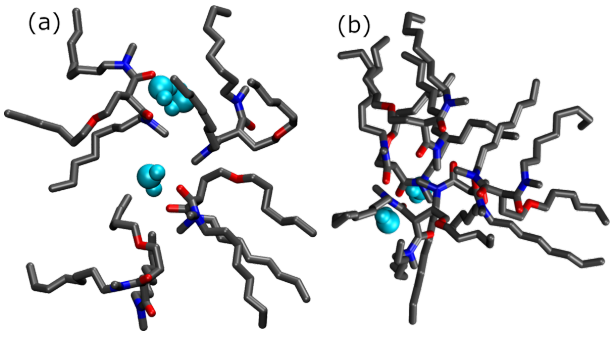


FIGURE 3.12 – Représentation moléculaire d'un agrégat (a) composé de trois molécules d'eau et de quatre molécules extractantes, et (b) de deux molécules d'eau et cinq molécules extractantes.

3.4 Thermodynamique de l'agrégation

3.4.1 Motivations

Des informations présentes dans une distribution comme celle qui est présentée figure (3.10), ou les informations associées présentées dans le tableau (6.1), permettent de calculer facilement les énergies de formation associées aux espèces constitutives du système étudié. De plus, elles ouvrent le champ à une étude riche portant sur la thermodynamique de l'agrégation, en offrant la possibilité de calculer en toute généralité, et sans faire d'hypothèses particulières, des grandeurs caractéristiques des phases organiques considérées en chimie séparative, telle que les nombres d'agrégation moyens ou la valeur de la concentration d'agrégation critique (CAC).

3.4.2 Constantes d'équilibre

Pour cela, il nous faut considérer les réactions d'association-dissociation globales :

$$n\mathrm{E} \overset{K_n^\circ}{\rightleftharpoons} \mathrm{E}_n,$$

où E, symbolisent un monomère et E_n un agrégat composé de n molécules extractantes et d'un certain nombre de molécules d'eau. Nous nous plaçons ici dans la description de McMillan-Mayer[50–53]. Dans cette description, la solution est étudiée dans un ensemble où le potentiel chimique du solvant est constant (équilibre osmotique). Le solvant est ici défini comme étant constitué par les molécules du diluant et les molécules d'eau. Ainsi, les molécules d'eau ne sont plus considérées comme constitutives des agrégats, mais sont assimilées au solvant. K_n° est la constante d'équilibre associée à la réaction ci-dessus, dont l'expression générale est donnée par :

$$K_n^\circ = \frac{a_n}{a_1^n}, \tag{3.1}$$

où a_n correspond à l'activité d'un agrégat fait de n extractants et a_1 à celle des monomères. En première approximation, nous considérons un modèle idéal dans lequel les activités sont directement proportionnelles aux concentrations associées. Ainsi, la constante d'équilibre devient :

$$K_n^\circ = \frac{c_n/c_0}{(c_1/c_0)^n}. \tag{3.2}$$

c_n symbolise la concentration des n-mères (les agrégats composés par n extractants), tandis que c_0 est une concentration de référence prise égale à 1 mol $\cdot$ L^{-1}.

Nous considérons également les réactions élémentaires d'association-dissociation par insertions-expulsions successives de monomères :

$$\begin{aligned} 2\mathrm{E} &\overset{K_2^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons} \mathrm{E}_2, \\ \mathrm{E} + \mathrm{E}_2 &\overset{K_3^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons} \mathrm{E}_3, \\ &\vdots \\ \mathrm{E} + \mathrm{E}_{n-1} &\overset{K_n^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons} \mathrm{E}_n, \\ &\vdots \end{aligned}$$

où $K_n^{\circ\prime}$ correspond à la constante de réaction associés. Les deux jeux de constantes de réaction vérifient :

$$K_n^{\circ\prime} = \frac{K_n^{\circ}}{K_{n-1}^{\circ}}. \tag{3.3}$$

3.4.3 Coefficients d'activité

Si la concentration en extractants est élevée, il faut considérer une correction car la solution n'est plus idéale. L'interaction entre les solutés (moyennées sur les molécules de solvant) n'est plus négligeable. On considère dans ce cas des coefficients d'activité, γ_n, tels que $a_n = \gamma_n c_n / c_0$. Dans le cas où les molécules ont tendance à s'attirer, les coefficients d'activité sont dit attractifs et $\gamma_n < 1$; dans le cas inverse où les solutés ont tendance à se repousser, les coefficients d'activité sont dit répulsifs, et $\gamma_n > 1$. Lorsque $\gamma = 1$, le modèle est idéal. D'après la théorie de McMillan-Mayer, les interactions entre solutés sont négligeables et l'activité est alors égale à la concentration.

L'expression des constantes d'équilibres de l'équation (3.1) faisant explicitement apparaitre les coefficients d'activité est donnée par :

$$K_n^{\circ} = \frac{c_n c_0}{c_1 \cdot c_{n-1}} \frac{\gamma_n}{\gamma_1 \gamma_{n-1}}. \tag{3.4}$$

Dans l'esprit de notre modèle, l'attraction est prise en compte par l'agrégation [50,53,54]. Nous considérons, par conséquent, que le principal phénomène à corriger est celui de la répulsion entre les noyaux polaires des agrégats. Par simplicité, nous considérons que les n-mères (les agrégats fait de n extractants) sont des sphères dures dont le diamètre est σ_n. La répulsion à courte distance est donc décrite comme une répulsion stérique entre sphères dures. En utilisant l'équation d'état de Carnahan-Starling pour les sphères dures étendue aux systèmes polydisperses [55,56], il est possible de calculer l'expression des coefficients d'activité des agrégats constitués de i extractants :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_n &= \frac{\sigma_n^3 \xi_0}{\Delta} \left(1 - \frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2}\right) - \frac{\ln \Delta}{\xi_3^3} \left(\sigma_n \xi_2 - \xi_3\right)^2 \left(2\sigma_n \xi_2 + \xi_3\right) \\ &+ \frac{3\sigma_n \xi_1}{\Delta^2} \left(\sigma_n \left(\sigma_n \xi_2 + \Delta\right) + \xi_2 / \xi_1 \Delta\right) \\ &+ \frac{1}{\Delta^3} \left(\frac{\sigma_n \xi_2}{\xi_3}\right)^2 \left(\sigma_n \xi_2 \left(2\xi_3 - \Delta\right) + 3\xi_3 \Delta\right). \end{aligned} \tag{3.5}$$

Les x_j sont des coefficients dont l'expression est donnée par : $\xi_j = \frac{\pi}{6} \sum_n \rho_n \sigma_n^j$, où ρ_n symbolise la densité de n-mère, et σ_n leur diamètre ; $\Delta = 1 - \xi_3$.

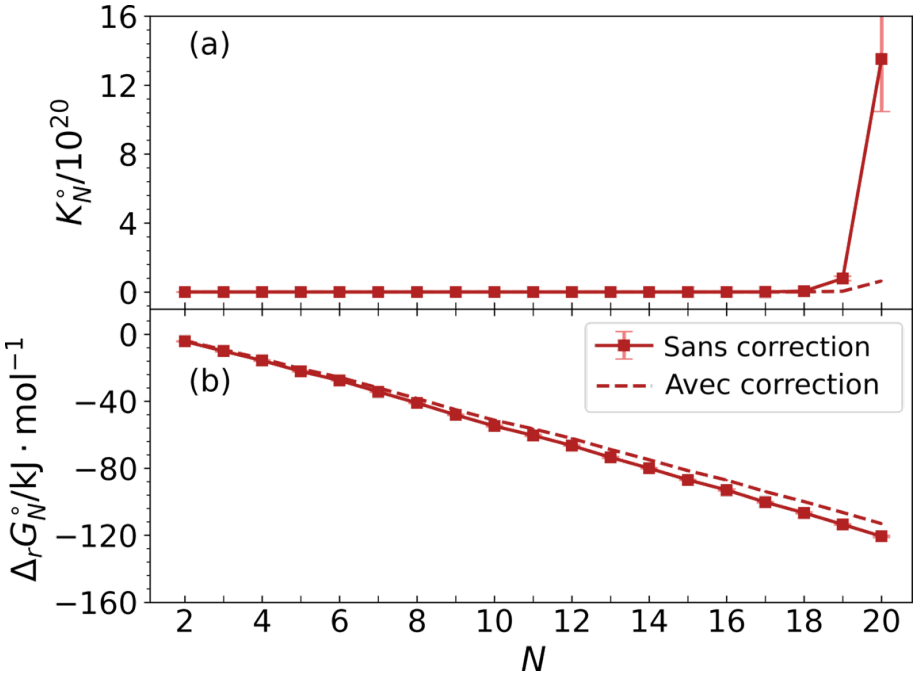


FIGURE 3.13 – (a) Constantes d'équilibre de la réaction $N\mathrm{E}_1 \rightleftharpoons \mathrm{E}_N$ en fonction de N. (b) Enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N. Les lignes correspondent au modèle idéal et les lignes pointillées au modèle non idéal. Les erreurs du modèle idéal ont été reportées sur le modèle non idéal.

L'expression des coefficients d'activité donnée ci-dessus dépend du volume de chaque soluté de la solution. Ces derniers ont été estimés en considérant que leur valeur ne dépendait que du nombre d'extractants et du nombre moyen de molécules d'eau contenues dans les solutés. On suppose ainsi que le diamètre d'un i-mère est :

$$\sigma_n = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}\left(nV_{\mathrm{pol}} + \langle N^{\mathrm{eau}} + \langle N^{\mathrm{eau}}\rangle_n V_{\mathrm{eau}}\right)}, \tag{3.6}$$

où V_{pol} et V_{eau} représentent respectivement le volume de la tête polaire des molécules extractantes et le volume des molécules d'eau. $\langle N^{\mathrm{eau}}\rangle_n$ correspond au nombre moyen de molécules d'eau impliquées dans un n-mère, dont les valeurs sont données dans le tableau 6.1.

Les volumes molaires partiels de la tête polaire du DMDOHEMA et de la molécule d'eau valent respectivement : $\overline{V}_{\mathrm{pol}} = 62{,}2\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, $\overline{V}_{\mathrm{eau}} = 18{,}0\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ [34,57].

3.4.4 Énergies de formation des espèces

Les constantes d'équilibre et les enthalpies standard des réactions globales,

$$N\mathrm{E} \overset{K_N^\circ}{\rightleftharpoons} \mathrm{E}_N,$$

naturellement données par $\Delta_r G_N^\circ = -k_{\mathrm{B}} T \ln\left(K_N^\circ\right)$, sont représentées sur la figure (3.13) avec et sans la correction de l'activité par le modèle de sphère dure. k_{B} est la constante de Boltzmann.

Les coefficients d'activité ont tendance à augmenter la valeur des enthalpies de formation des grands agrégats et, ce d'autant que l'agrégat est composé d'un grand nombre

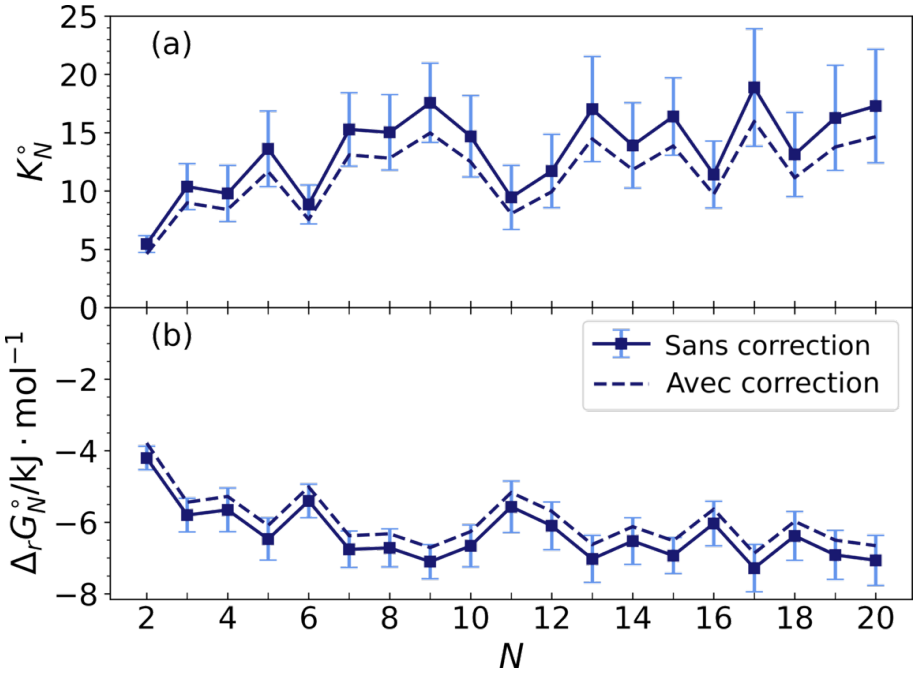


FIGURE 3.14 – (a) Constantes d'équilibre de la réaction $E_1 + E_{N-1} \rightleftharpoons E_N$ en fonction de N. (b) Enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N. Les lignes correspondent au modèle idéal et les lignes pointillées au modèle non idéal. Les erreurs du modèle idéal ont été reportées sur le modèle non idéal.

de molécules extractantes. Ceci est une conséquence directe de la contribution volumique qu'apportent les coefficients d'activité : les grands agrégats sont moins mobiles et ont donc moins de chance de rencontrer d'autres solutés, cela conduirait à la formation de plus grandes espèces encore, d'où l'important coût de formation des grands agrégats.

Les barres d'erreur ont été estimées grâce à la méthode de la moyenne par blocs. Elle présente l'avantage d'être valable lorsque les données utilisées dans les calculs sont corrélées, ce qui est le cas lorsque l'on considère des données de dynamique moléculaire avec une telle fréquence d'échantillonnage[58–60]. Une explication détaillée de cette méthode est faite dans le premier chapitre de ce mémoire de thèse [a].

Les constantes d'équilibre, et les enthalpies libres standard des réactions élémentaires

$$E + E_{N-1} \overset{K_N^\circ}{\rightleftharpoons} E_N$$

ont été représentées sur la figure (3.14). Les valeurs relatives des enthalpies sont presque indépendantes de la taille de l'espèce formée, à l'exception de celles des dimères, dont la formation est gênée, d'où leur coût enthalpique de formation plus important. Il est moins favorable pour un monomère de rencontrer un autre monomère (ce qui pourrait conduire à la formation d'un dimère) que de rencontrer un agrégat de taille quelconque, avec lequel le monomère s'associerait. Ces résultats sont cohérents avec les modèles de microémulsions qui font apparaitre des structures semblables à des tubes courbés appelés en anglais *worm-like micelles* (micelle en forme de vers). En effet, une fois qu'une structure telle qu'une micelle inverse sphérique est formée - ou ici, un agrégat - cette structure peut facilement être étendue dans une direction donnée, formant ainsi un cylindre puis un tube courbé, par l'ajout de nouvelles molécules extractantes sans que cela implique un

[a]. Voir page 37.

coût énergétique proportionnel à la taille de l'espèce formée. Par ailleurs, la correction d'activité est presque nulle pour les dimères en raison de leur faible volume, mais elle a tendance à augmenter l'enthalpie de formation des autres agrégats.

3.4.5 Modèle toute concentration

Grâce aux informations concernant l'énergie des solutés en fonction de leurs compositions issues des traitements ci-dessus, il est possible de prédire des propriétés structurelles de la solution, telles que le nombre moyen d'agrégats ou encore la concentration d'agrégation critique en fonction de la concentration en molécules extractantes. Nous partons du postulat que les constantes d'équilibre globales sont indépendantes de la concentration. La constante d'équilibre de la réaction globale augmente exponentiellement avec la taille des agrégats comme le montre la figure (3.13). Ainsi, il est raisonnable d'écrire :

$$K_N = A\mathrm{e}^{BN}, \tag{3.7}$$

où les paramètres A et B peuvent être estimés par un ajustement numérique pour les modèles idéaux et non idéaux. On considère la relation de fermeture :

$$c_{\mathrm{tot}} = c_1 + \sum_{N\geq 2} N c_N \quad ; \tag{3.8}$$

et le lien entre les concentrations des espèces et les constantes d'équilibre issues de la définition de la constante d'équilibre équation (3.7) du modèle idéal :

$$c_N = c_0 K_N \left(c_1/c_0\right)^N = c_0 A \left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^N. \tag{3.9}$$

Cette dernière équation, associée à l'équation (3.8), donne :

$$c_{\mathrm{tot}}/c_0 = c_1/c_0 + \sum_{N\geq 2} N K_N \left(c_1/c_0\right)^N = c_1/c_0 + A\sum_{N\geq 2}\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^N. \tag{3.10}$$

La série entière de l'équation ci-dessus peut être étendue tant que $\mathrm{e}^B c_1/c_0 < 1$, et l'on a

$$c_{\mathrm{tot}}/c_0 = c_1/c_0 + A\frac{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^2\left(2-\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)}{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0 - 1\right)^2}. \tag{3.11}$$

A partir du moment où l'on dispose des valeurs de A et B, l'équation (3.11) peut facilement être inversée numériquement. On peut ainsi calculer la concentration des monomères c_1 en fonction de la concentration totale en extractants c_{tot}.

Il n'est pas possible d'appliquer le même traitement analytique dans le cas du modèle non idéal car l'équation (3.9) devient :

$$c_N\gamma_N = c_0 A'\left(\mathrm{e}^{B'} c_1\gamma_1/c_0\right)^N, \tag{3.12}$$

où les coefficients d'activité, γ_i sont des inconnues dont les valeurs dépendent de celles des concentrations de tous les solutés, qui sont également inconnus. A' et B' sont les coefficients numériques de l'exponentielle correspondant aux constantes d'équilibre non idéales. Par conséquent, seule une approche numérique permet de calculer la concentration des monomères en fonction de la concentration totale en extractants.

Afin de pouvoir évaluer l'effet de la non-idéalité sur la modélisation, et l'importance des coefficients d'activité, nous allons considérer deux modèles idéaux différents. Dans le premier, appelé modèle idéal 1 (I1), les coefficients A et B de l'équation (3.7) ont été estimés en ajustant les constantes numériques d'équilibre idéales de cette équation (3.7), tandis que le modèle idéal 2 (I2) correspond à la même équation (3.7), mais avec des coefficients A' et B' estimés en ajustant les constantes d'équilibre non idéales. La différence entre les deux modèles idéaux est la valeur des constantes d'équilibre, mais dans aucun d'entre eux, les coefficients d'activité ne seront considérés dans la suite des traitements. Nous considérons également un modèle non idéal (NI) dans lequel les coefficients d'activité sont explicitement pris en compte par le prisme de l'équation (3.12).

Nous avons tracé sur la figure (3.15) la concentration des monomères en fonction de la concentration totale en extractants prédite grâce aux trois différents modèles présentés ci-dessus. Pour les trois modèles, on observe, à faible concentration en molécules extractantes, une croissance linéaire et de pente 1 de la concentration des monomères en fonction de la concentration des molécules extractantes ; c'est une signature de l'absence d'agrégation à faible concentration.

Le comportement de la concentration des monomères change à partir de la concentration d'agrégation critique (CAC). Les trois modèles ne font plus apparaitre une croissance linéaire de la concentration, les modèles idéaux I1 et I2 atteignent un plateau tandis que le modèle non idéal entame une lente décroissance.

Lorsque la CAC est atteinte, la formation d'agrégats va être favorisée par rapport à l'augmentation du nombre de monomères lors de l'ajout de nouveaux extractants. Pour les modèles I1 et I2, la concentration des monomères ne dépend plus de la concentration des molécules extractantes : un nombre fixe d'entre elles reste libres, les autres s'associent pour former des agrégats[61]. Il est possible de déterminer graphiquement la valeur de la CAC en cherchant les coordonnées de l'intersection entre la ligne de pente 1 et la ligne horizontale du plateau. Pour le modèle idéal 1 - tracé grâce à l'équation (3.9) - nous avons pu ainsi estimer la valeur de la CAC à 0,07 mol $\cdot$ L^{-1}, ce qui est en accord avec celles disponibles dans la littérature[18,21], qui sont de l'ordre de 0,1 mol$\cdot$L^{-1}. Bien que le modèle idéal 2 fasse apparaitre un plateau pour une valeur de concentration en monomères plus importante, l'examen graphique donne une valeur pour la CAC ayant le même ordre de grandeur que la valeur déterminée pour le modèle idéal 1.

Pour le modèle non idéal, nous avons utilisé A', B' et l'équation (3.12). La concentration en monomères augmente elle aussi linéairement avec la concentration totale, mais n'atteint pas de plateau : après un maximum, elle entame une lente décroissance. L'effet dû au volume des grands agrégats sur la stabilité des monomères est pris en compte par le modèle non idéal. Ce modèle permet, en fait, de mettre en évidence l'effet de la concentration en molécules extractantes sur l'entropie de configuration des petites espèces. Les grands agrégats réduisent le volume disponible pour les petits agrégats et pour les monomères. Autrement dit, il y a moins de place pour les petits agrégats et, par conséquent, leur entropie de configuration est réduite.

La figure (3.15) indique également la concentration de monomères estimée numériquement dans la simulation de dynamique moléculaire. Le système est composé de 14,1 monomères en moyenne et a un volume de 38700 Å^3. Par conséquent, la concentration en monomères vaut $c_1 = 0{,}06$ mol $\cdot$ L^{-1}.

De la même manière que l'on donnait une expression analytique de la concentration en monomère en fonction de la concentration en molécules extractantes pour les modèles idéaux, nous donnons une expression du nombre d'agrégation moyen $\bar{n}$ en fonction de la

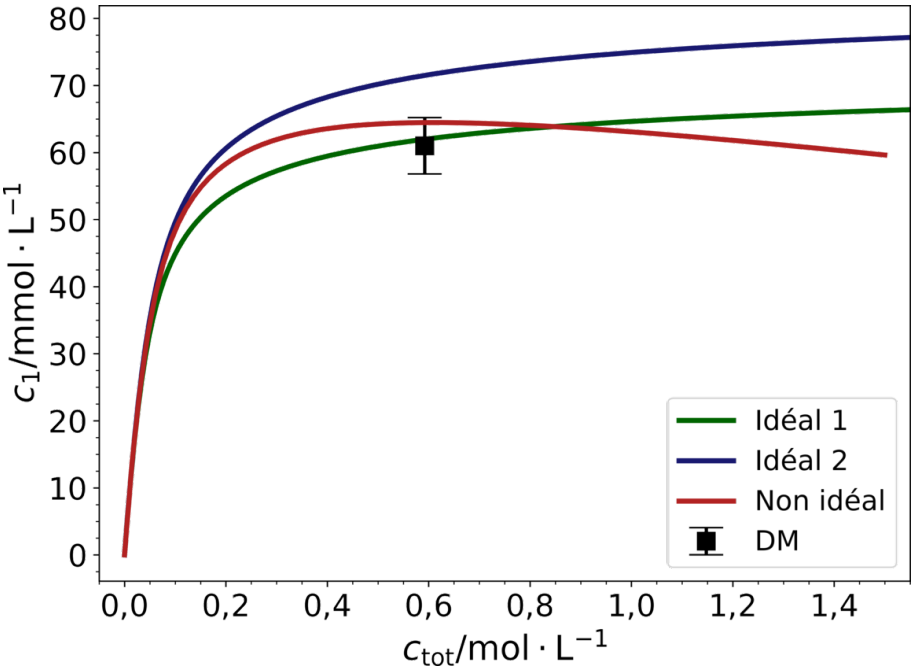


FIGURE 3.15 – Concentration en monomères en fonction de la concentration totale en molécules extractantes. La courbe verte correspond au modèle idéal 1, la bleue au modèle idéal 2, et la rouge au modèle non idéal. Le symbole noir correspond à la valeur numérique exacte de la concentration en monomères obtenue pour notre simulation de dynamique moléculaire à 0,6 mol · L^{-1}.

concentration en monomères :

$$\overline{n} = \frac{\sum_{N=1} N c_N}{\sum_{N=1} c_N}, \tag{3.13}$$

Il suffit pour cela de remplacer c_N, la concentration des espèces de taille N, à l'aide de l'équation (3.9), et de calculer la limite des séries entiers du numérateur et du dénominateur :

$$\overline{n} = \frac{\sum_{N=1} N c_N}{\sum_{N=1} c_N} = \frac{c_1/c_0 + A\sum_{N=2} N \left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^N}{c_1/c_0 + A\sum_{N=2} \left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^N} = \frac{c_1/c_0 + A\frac{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^2\left(2-\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)}{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0-1\right)^2}}{c_1/c_0 - A\frac{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0\right)^2}{\left(\mathrm{e}^B c_1/c_0-1\right)}}. \tag{3.14}$$

Le cas du modèle non idéal est soumis aux mêmes contraintes : l'expression des constantes d'équilibre de l'équation (3.12) ne permettant pas un calcul analytique, nous avons dû suivre une approche numérique afin de calculer le nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration en monomères.

Connaissant le nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration en monomères, et la concentration en monomères en fonction de la concentration totale en extractants, nous avons pu calculer le nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration totale en extractants. Cette grandeur a été tracée sur la figure (3.16). La figure représente les valeurs des nombres d'agrégation moyens déterminés à la suite d'un traitement de mesures osmométriques de systèmes réels[18]. Les trois modèles basés sur les simulations de dynamique moléculaire sont cohérents avec la donnée de dynamique moléculaire. Par ailleurs, il y a un facteur 2 par rapport aux données expérimentales car le traitement osmométrique fait par Meridiano et *al.*[18] conduit à calculer un nombre d'agrégation moyen

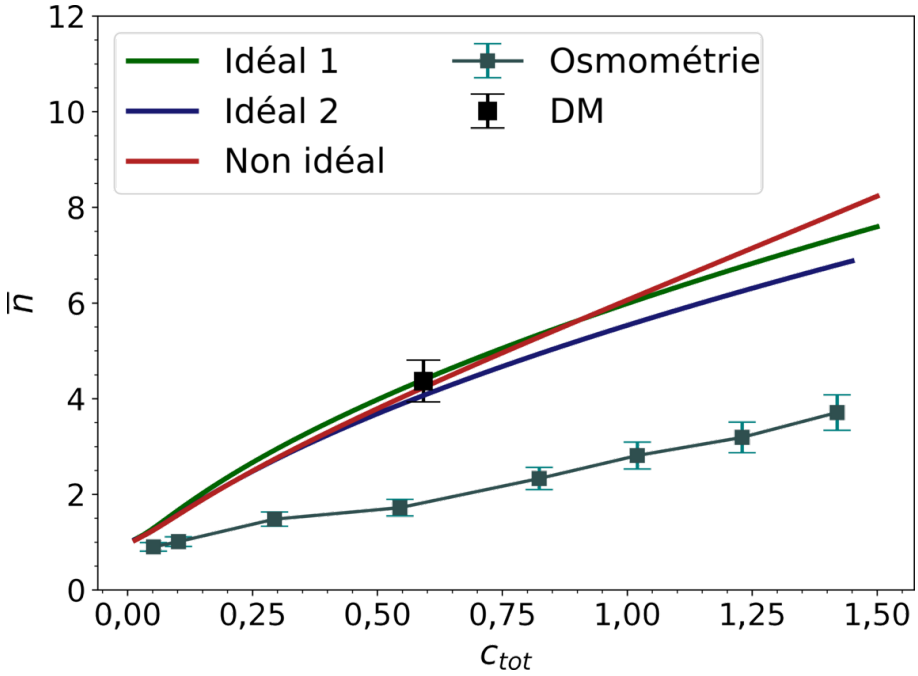


FIGURE 3.16 – Nombre d'agrégations moyen en fonction de la concentration totale en extractants. La courbe verte correspond au modèle idéal 1, la bleue au modèle idéal 2, la rouge au modèle non idéal. Le symbole noir correspond à la valeur numérique du nombre d'agrégation obtenue à partir de notre simulation de dynamique moléculaire à 0,6 mol·L^{-1}. Les symboles bleu-verts correspondent aux mesures d'osmométrie[18]

.

effectif contrairement au traitement numérique qui utilise les données de simulation de dynamique moléculaire de manière exacte. Le traitement osmométrique est basé sur la loi de Raoult pour laquelle l'activité du solvant est identifiée à la fraction molaire. Cette hypothèse est très forte pour des systèmes dans lesquels les interactions entre les différentes espèces nécessite de considérer les coefficients d'activité. Le traitement des mesures osmométriques effectué par Meridiano et *al.*[18] ne prend donc pas en compte l'activité des solutés.

Les modèles I1 et I2 et le modèle non idéal sont en très bon accord avec la mesure du nombre d'agrégation faite numériquement à partir des données de dynamique moléculaire. Une évaluation graphique du nombre d'agrégation moyen à partir du nombre de coordination de la figure (3.5) issu des fonctions de distribution radiale (des têtes polaires des molécules extractantes) sous-estime sa valeur. En effet, en considérant une distance de coupure de 10 Å, il est estimé à 2,5 alors qu'en suivant le traitement numérique et le modèle analytique, nous avons calculé une valeur supérieure (autour de 4,5). Ceci souligne, d'une part, le fait que les agrégats ne sont pas nécessairement sphériques et, d'autre part, la pertinence de la méthode développée ici. En effet, le calcul du nombre d'agrégation moyen à partir de sa définition (équation (6.1)) donne, dans notre cas, un résultat significativement différent de celui estimé à partir du nombre de coordination. Ce calcul n'est possible que si l'on a accès à la distribution des espèces en solution. Les coefficients d'activité semblent jouer un rôle mineur dans l'évaluation théorique des nombres d'agrégation moyens. Il est probable que l'attraction à longue portée compense la répulsion à courte portée.

Les trois modèles développés ci-dessus permettent également de déterminer théorique-

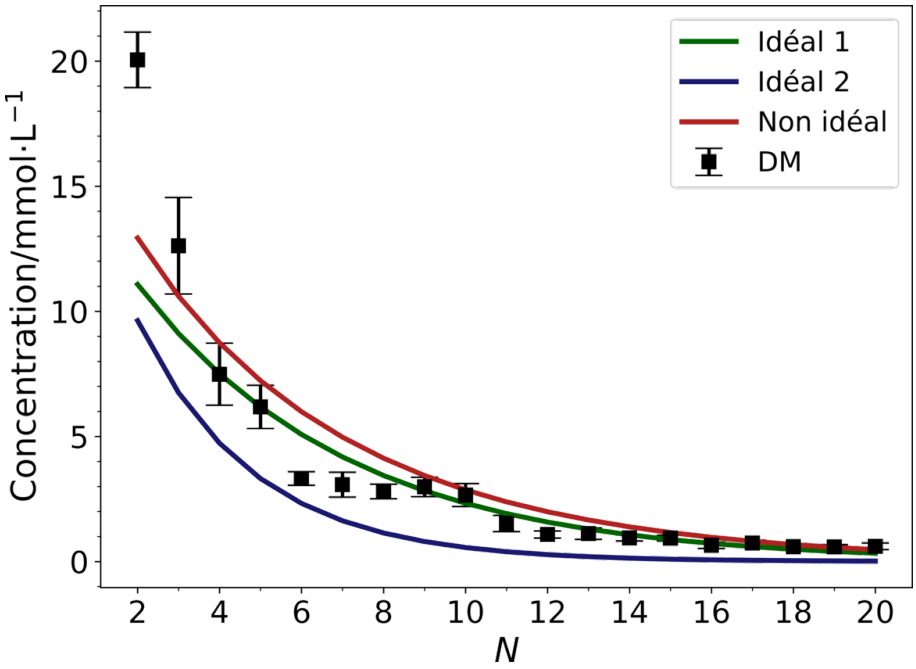


FIGURE 3.17 – Concentration des agrégats en fonction du nombre d'extractants N impliqués dans l'agrégat. La courbe verte correspond au modèle idéal 1, la bleue au modèle idéal 2, et la rouge au modèle non idéal. Les symboles noirs correspondent aux données de la simulation de dynamique moléculaire.

ment la concentration des agrégats en fonction de leur taille. Les résultats sont tracés sur la figure (3.17). Le modèle I2 ne permet pas de reproduire les données de dynamique moléculaire de façon satisfaisante. Bien que le modèle non idéal ait tendance à estimer, pour les petites espèces, des concentrations légèrement plus grandes que le modèle I1, les deux modèles donnent des résultats très proches et en très bon accord avec les données issues des simulations de dynamique moléculaire et ce, à condition que les agrégats soient composés d'au moins quatre molécules extractantes. Si les modèles idéaux et non-idéaux ne permettent pas de reproduire correctement la concentration des dimères et des trimères, c'est parce que ces espèces ne suivent pas une loi exponentielle ; leurs enthalpies de formation dépendent de leur taille, contrairement aux agrégats dont la taille est plus importante. L'équation (3.7) n'est pas rigoureusement valide et pour une utilisation pratique, il est préférable de considérer des valeurs particulières pour K_2 et K_3.

Si le modèle I1 est en meilleur accord avec la dynamique moléculaire que le modèle non-idéal, c'est parce que ce dernier ne prend en compte que la répulsion stérique entre les solutés, et aucun effet d'attraction. Il semble que, dans le cas de notre système, les effets de répulsion et d'attraction se compensent, ce qui rend les phénomènes d'agrégation facilement descriptibles par le modèle idéal 1. La correction pour les coefficients d'activité dont nous nous sommes servis est l'une des plus simples que l'on puisse considérer pour aller au-delà du modèle idéal. Cette dernière ne considère que les répulsions stériques entre des solutés assimilés à des sphères dures. Il existe d'autres modèles de coefficients d'activité plus complexes dans lesquels on considère, par exemple, des répulsions plus molles que la répulsion stérique, des attractions à longue distance ou des géométries de molécules plus complexes qu'une simple sphère. Notre but ici était d'évaluer l'effet de la correction d'activité issue du modèle de Carnahan-Starling afin de justifier l'utilisation du modèle idéal lorsque la concentration en extractants est suffisamment faible. Il est

également possible d'évaluer les coefficients d'activité de manière plus fine en calculant le rapport entre les activités des solutés d'une solution idéale et d'une solution concentrée. Une autre voie consistant à calculer l'interaction moyenne entre les agrégats du système pourrait permettre d'évaluer correctement ces coefficients d'activité. Cela a déjà été fait pour les solutions aqueuses mais non pour les solutions organiques[50,53].

3.5 Conclusion

Ce chapitre concernait la modélisation des phases organiques rencontrées dans les procédés d'extraction par séparation liquide-liquide. Nous y avons présenté l'une des principales méthodes développées dans le cadre de cette thèse. Celle-ci permet de caractériser les effets d'agrégation en phase organique à partir de calculs de dynamique moléculaire.

Plus précisément, cette méthode permet de déterminer la distribution des espèces chimiques formées au cours de la simulation en fonction de leurs composition, et ce, sans faire d'autres hypothèses sur les agrégats formés que celles concernant les distances d'association maximales entre les constituants des espèces considérées. La méthode a été appliquée à un système contenant l'extractant DMDOHEMA dans de l'heptane en présence de molécules d'eau. En plus d'avoir rendu accessible la distribution moyenne des agrégats en fonction de leur composition, cette méthode nous a permis de calculer des quantités structurelles et physico-chimiques fondamentales telles que le nombre d'agrégation moyen, le nombre moyen de molécules d'eau impliquées dans les agrégats, les constantes d'équilibre et les enthalpies libres standard de formation.

Nous avons également mené une étude visant à évaluer l'effet de la concentration sur l'agrégation, grâce aux développements de deux modèles reposant sur des mesures numériques des constantes d'équilibre. Le premier est construit à partir de l'hypothèse selon laquelle les solutés sont suffisamment dilués pour que la solution puisse être considérée idéale. Le second, lui, a été construit en augmentant la précision des constantes d'équilibre par des coefficients d'activité. Ces modèles permettent d'estimer la valeur de la concentration d'agrégation critique et d'évaluer l'effet de la concentration en molécules extractantes sur le nombre d'agrégation moyen et sur la distribution des agrégats. Globalement, les résultats présentés ici sont en bon accord avec les expériences. Le modèle idéal est, en définitive, le plus approprié pour décrire le système.

La méthode et le modèle présentés dans ce chapitre peuvent être utilisés pour étudier des systèmes plus complexes, par exemple, des phases organiques mises en contact avec des phases aqueuses contenant des sels de lanthanides. À l'issue de la mise en contact, les sels de lanthanides ont interagi avec les molécules extractantes pour former des complexes dans la phase organique. Il est alors nécessaire de considérer des critères d'association supplémentaires faisant intervenir les sels de lanthanides : typiquement la distance maximale à partir de laquelle une molécule extractante et un sel sont considérés comme associés.

Bien qu'il ait été possible de mener une étude de l'agrégation sur la base d'une seule simulation de dynamique moléculaire, il est important de confronter la méthode de mise en évidence des agrégats et les modèles d'agrégation à d'autres systèmes. Notamment à des systèmes plus concentrés en extractants, pour lesquels l'approximation selon laquelle la solution peut être considérée idéale ne peut être considérée comme valide, du fait de l'important volume occupé par les extractants, mais aussi à des phases organiques contenant des sels de lanthanides.

Bibliographie

[1] M. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, et G. Cote, « Aggregation in solvent extraction systems containing a malonamide, a dialkylphosphoric acid and their mixtures », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 9-10, pp. 2572–2605, 2008.

[2] R. J. Ellis et M. R. Antonio, « Coordination structures and supramolecular architectures in a cerium (III)–malonamide solvent extraction system », *Langmuir*, vol. 28, no. 14, pp. 5987–5998, 2012.

[3] P. Guilbaud et T. Zemb, « Depletion of water-in-oil aggregates from poor solvents : Transition from weak aggregates towards reverse micelles », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 71–77, 2015.

[4] B. Qiao, G. Ferru, et R. J. Ellis, « Complexation enhancement drives water-to-oil ion transport : A simulation study », *Chem. - Eur. J.*, vol. 23, no. 2, pp. 427–436, 2017.

[5] M. P. Jensen, T. Yaita, et R. Chiarizia, « Reverse-micelle formation in the partitioning of trivalent f-element cations by biphasic systems containing a tetraalkyldiglycolamide », *Langmuir*, vol. 23, no. 9, pp. 4765–4774, 2007.

[6] F. Testard, L. Berthon, et T. Zemb, « Liquid–liquid extraction : An adsorption isotherm at divided interface ? », *C. R. Chim.*, vol. 10, no. 10-11, pp. 1034–1041, 2007.

[7] K. Osseo-Asare, « Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction : the tri-n-butyl phosphatediluent-water-electrolyte system », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, no. 1-2, pp. 123–173, 1991.

[8] P. Pathak, S. Ansari, P. Mohapatra, V. Manchanda, A. Patra, et V. Aswal, « Role of alkyl chain branching on aggregation behavior of two symmetrical diglycolamides : Small angle neutron scattering studies », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 393, pp. 347–351, 2013.

[9] F. Guo, H. Li, Z. Zhang, S. Meng, et D. Li, « Reversed micelle formation in a model liquid–liquid extraction system », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 2, pp. 605–610, 2008.

[10] M. Nilsson et K. L. Nash, « A review of the development and operational characteristics of the talspeak process », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 25, no. 6, pp. 665–701, 2007.

[11] F. Testard, P. Bauduin, L. Martinet, B. Abecassis, L. Berthon, C. Madic, et T. Zemb, « Self-assembling properties of malonamide extractants used in separation processes », *Radiochim. Acta*, vol. 96, no. 4-5, pp. 265–272, 2008.

[12] P. Vasudeva Rao et Z. Kolarik, « A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 14, no. 6, pp. 955–993, 1996.

[13] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Thermodynamics of malonamide aggregation deduced from molecular dynamics simulations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, no. 13, pp. 3409–3418, 2021.

[14] B. Abécassis, F. Testard, T. Zemb, L. Berthon, et C. Madic, « Effect of n-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxymalonamide extractant solutions », *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6638–6644, 2003.

[15] L. Berthon, L. Martinet, F. Testard, C. Madic, et T. Zemb, « Solvent penetration and sterical stabilization of reverse aggregates based on the diamex process extracting molecules : Consequences for the third phase formation », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 25, no. 5, pp. 545–576, 2007.

[16] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, et J.-P. Glatz, « Recovery of minor actinides from hllw using the diamex process », *Radiochim. Acta*, vol. 93, no. 6, pp. 351–355, 2005.

[17] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, et P. Baron, « Diamex counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 439–452, 2007.

[18] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. Antonio, R. Chiarizia, et T. Zemb, « Aggregation in organic solutions of malonamides : Consequences for water extraction », *Solvent Extract. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5-6, pp. 607–637, 2009.

[19] R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, et M. R. Antonio, « Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles », *Chem. - Eur. J.*, vol. 19, no. 8, pp. 2663–2675, 2013.

[20] B. Qiao, T. Demars, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « How hydrogen bonds affect the growth of reverse micelles around coordinating metal ions », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1440–1444, 2014.

[21] M. Bley, B. Siboulet, A. Karmakar, T. Zemb, et J.-F. Dufreche, « A predictive model of reverse micelles solubilizing water for solvent extraction », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 479, pp. 106–114, 2016.

[22] J. M. Muller, C. Berthon, L. Couston, N. Zorz, J.-P. Simonin, et L. Berthon, « Extraction of lanthanides (III) by a mixture of a malonamide and a dialkyl phosphoric acid », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 34, no. 2, pp. 141–160, 2016.

[23] Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Stability of reverse micelles in rare-earth separation : a chemical model based on a molecular approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 10, pp. 7094–7100, 2017.

[24] M. Spadina, K. Bohinc, T. Zemb, et J.-F. Dufreche, « Multicomponent model for the prediction of nuclear waste/rare-earth extraction processes », *Langmuir*, vol. 34, no. 35, pp. 10434–10447, 2018.

[25] L. Berthon, A. Paquet, G. Saint-Louis, et P. Guilbaud, « How phase modifiers disrupt third-phase formation in solvent extraction solutions », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 39, no. 2, pp. 204–232, 2021.

[26] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, et P. Guilbaud, « Elucidation of the structure of organic solutions in solvent extraction by combining molecular dynamics and x-ray scattering », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, 2014.

[27] R. J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M. R. Antonio, T. Demars, et T. Zemb, « Complexation-induced supramolecular assembly drives metal-ion extraction », *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 40, pp. 12796–12807, 2014.

[28] D. A. Case, T. E. Cheatham III, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz Jr, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, et R. J. Woods, « The amber biomolecular simulation programs », *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 1668–1688, 2005.

[29] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, et P. A. Kollman, « A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the resp model », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 40, pp. 10269–10280, 1993.

[30] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, et P. A. Kollman, « A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, 1995.

[31] M. Duvail, T. Dumas, A. Paquet, A. Coste, L. Berthon, et P. Guilbaud, « UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 15, pp. 7894–7906, 2019.

[32] J. W. Caldwell et P. A. Kollman, « Structure and properties of neat liquids using nonadditive molecular dynamics : water, methanol, and n-methylacetamide », *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 16, pp. 6208–6219, 1995.

[33] E. C. Meng et P. A. Kollman, « Molecular dynamics studies of the properties of water around simple organic solutes », *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 27, pp. 11460–11470, 1996.

[34] M. Duvail, S. Van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb, et J.-F. Dufrêche, « The role of curvature effects in liquid–liquid extraction : assessing organic phase mesoscopic properties from MD simulations », *Soft Matter*, vol. 13, no. 33, pp. 5518–5526, 2017.

[35] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, et J. R. Haak, « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.

[36] A. Coste, A. Poulesquen, O. Diat, J.-F. Dufrêche, et M. Duvail, « Investigation of the structure of concentrated naoh aqueous solutions by combining molecular dynamics and wide-angle x-ray scattering », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, no. 24, pp. 5121–5130, 2019.

[37] A. Paquet, *Caractérisation multi-échelle de phases organiques concentrées*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2019.

[38] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, T. Hirsch, L. Ojamäe, et P. Glatzel, « The structure of the first coordination shell in liquid water », *Science*, vol. 304, no. 5673, pp. 995–999, 2004.

[39] L. B. Skinner, C. Huang, D. Schlesinger, L. G. Pettersson, A. Nilsson, et C. J. Benmore, « Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide q-range », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 7, p. 074506, 2013.

[40] N. Michaud-Agrawal, E. J. Denning, T. B. Woolf, et O. Beckstein, « Mdanalysis : a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations », *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 10, pp. 2319–2327, 2011.

[41] R. J. Gowers, M. Linke, J. Barnoud, T. J. E. Reddy, M. N. Melo, S. L. Seyler, J. Domanski, D. L. Dotson, S. Buchoux, et I. M. Kenney, « Mdanalysis : a python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations », tech. rep., Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States), 2019.

[42] A. Ozkanlar et A. E. Clark, « Chemnetworks : a complex network analysis tool for chemical systems », *J. Comput. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 495–505, 2014.

[43] M. J. Servis, E. Martinez-Baez, et A. E. Clark, « Hierarchical phenomena in multicomponent liquids : simulation methods, analysis, chemistry », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 18, pp. 9850–9874, 2020.

[44] H. E. Stanley et J. Teixeira, « Interpretation of the unusual behavior of h2o and d2o at low temperatures : Tests of a percolation model », *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 7, pp. 3404–3422, 1980.

[45] F. W. Starr, J. K. Nielsen, et H. E. Stanley, « Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 11, p. 2294, 1999.

[46] C.-H. Wang, P. Bai, J. I. Siepmann, et A. E. Clark, « Deconstructing hydrogen-bond networks in confined nanoporous materials : implications for alcohol–water separation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 34, pp. 19723–19732, 2014.

[47] L. E. Edens, S. Pednekar, J. F. Morris, G. K. Schenter, A. E. Clark, et J. Chun, « Global topology of contact force networks : Insight into shear thickening suspensions », *Phys. Rev. E*, vol. 99, no. 1, p. 012607, 2019.

[48] T. Zhou, E. Martinez-Baez, G. Schenter, et A. E. Clark, « Pagerank as a collective variable to study complex chemical transformations and their energy landscapes », *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 13, p. 134102, 2019.

[49] A. A. Hagberg, D. A. Schult, et P. J. Swart, « Exploring network structure, dynamics, and function using networkx », in *Proceedings of the 7th Python in Science Conference* (G. Varoquaux, T. Vaught, et J. Millman, eds.), (Pasadena, CA USA), pp. 11 – 15, 2008.

[50] J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, et P. Turq, « Primitive models of ions in solution from molecular descriptions : A perturbation approach », *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 23, p. 234509, 2011.

[51] W. G. McMillan Jr et J. E. Mayer, « The statistical thermodynamics of multicomponent systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 276–305, 1945.

[52] S. Vafaei, B. Tomberli, et C. Gray, « Mcmillan-mayer theory of solutions revisited : Simplifications and extensions », *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 15, p. 154501, 2014.

[53] J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat, et P. Turq, « Models of electrolyte solutions from molecular descriptions : The example of nacl solutions », *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 6, p. 065103, 2009.

[54] A. Villard, O. Bernard, et J.-F. Dufrêche, « Non-additivity of ionic radii in electrolyte solutions : Hofmeister effect on mixtures modeled by an associated msa model », *J. Mol. Liq.*, vol. 270, pp. 30–39, 2018.

[55] N. F. Carnahan et K. E. Starling, « Equation of state for nonattracting rigid spheres », *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 635–636, 1969.

[56] J. Salacuse et G. Stell, « Polydisperse systems : Statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres », *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3714–3725, 1982.

[57] G. S. Kell, « Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 4, pp. 1109–1131, 1977.

[58] H. Flyvbjerg et H. G. Petersen, « Error estimates on averages of correlated data », *J. Chem. Phys*, vol. 91, no. 1, pp. 461–466, 1989.

[59] P. Kent, R. Needs, et G. Rajagopal, « Monte carlo energy and variance-minimization techniques for optimizing many-body wave functions », *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 19, p. 12344, 1999.

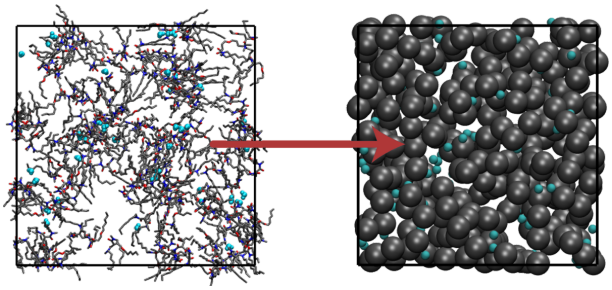
[60] D. C. Rapaport et D. C. R. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.

[61] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.

Chapitre 4

Formation d'une *super-espèce* faite de molécules extractantes

Représentations instantanées d'une boîte de simulation de dynamique moléculaire contenant des molécules extractantes et des molécules d'eau, et d'une boîte contenant un système idéalisé fait de sphères dures. Ce système idéalisé est utilisé dans ce chapitre afin de modéliser l'effet de la concentration en molécules extractantes sur l'agrégation.



4.1 Introduction

Il a été montré dans le chapitre précédent que, pour une phase organique contenant de l'heptane et des molécules extractantes DMDOHEMA mises en contact avec une phase aqueuse pure, et suffisamment diluée, un modèle analytique simple, « idéal », permettait de décrire correctement les phénomènes d'agrégation. Ce modèle considère que la solution est idéale et a pour paramètres les enthalpies libres standards de formation des différentes espèces en fonction de leur taille. Comme cela a été montré dans le précédent chapitre, il est facile de calculer ces enthalpies à partir d'une trajectoire de dynamique moléculaire. Le modèle a été complexifié par l'ajout d'une correction à l'idéalité de la solution. Cependant, ce modèle non-idéal ne permettait pas de fondamentalement mieux décrire l'agrégation pour l'unique système que nous avions alors. Nous étions donc restés sur l'hypothèse selon laquelle, tant que les concentrations en molécules extractantes sont suffisamment faibles, le phénomène d'agrégation d'une phase organique sans ion peut être correctement décrit par un modèle idéal. Cependant, nous n'avions rien précisé concernant la limite de validité de cette approximation.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la concentration en molécules extractantes sur l'agrégation par des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons ainsi accès, de manière précise, à la distribution des espèces formées dans la phase organique en fonction de la concentration en molécules extractantes. Nous sommes par conséquent à-même de confronter ces résultats numériques aux prédictions théoriques faites dans le chapitre précédent.

Les détails concernant les simulations de dynamique moléculaire et leurs analyses sont présentés dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie présente un modèle de sphères dures percolantes considéré dans l'étude présentée dans ce chapitre ainsi que la méthode de simulation de ces dernières. La troisième partie est consacrée à la discussion des résultats.

4.2 Simulations de dynamique moléculaire

Afin d'étudier l'effet de la concentration en molécules extractantes sur le phénomène d'agrégation et de comparer les résultats de cette analyse à ceux des modèles analytiques développés dans le précédent chapitre, nous avons effectué vingt simulations de dynamique moléculaire correspondant à des mélanges *n*-heptane/DMDOHEMA en présence d'eau. Elles s'étendent sur une gamme de concentrations allant de 0,05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 1,66 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces simulations ont été analysées selon le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent. Cette gamme de concentrations correspond à celle étudiée dans l'article de Meridiano *et al.*[1]. Nous avons fixé le rapport du nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules extractantes à 1/3, ce qui correspond à une bonne approximation de la quantité d'eau extraite calculée par Meridiano *et al.*[1].

Le tableau (4.1) fournit des informations concernant les vingt simulations de dynamique moléculaire. Chaque ligne correspond à une simulation et indique la concentration totale en molécules extractantes correspondante, la longueur d'un côté de la boîte cubique de simulation, les nombres de molécules d'heptane, de molécules extractantes et de molécules d'eau présentes dans la solution. Sur les 9 nanosecondes de simulations, les trois premières correspondent au temps d'équilibrage, les 6 dernières ont été utilisées pour effectuer le comptage et l'analyse statistique des agrégats formés.

Nous avons représenté la concentration en monomères en fonction de la concentration totale en molécules extractantes sur la figure (4.1.a). Nous rappelons que les modèles analytiques développés dans le chapitre précédent permettent d'évaluer l'effet de la concentration en molécules extractantes sur l'agrégation, et donc, ici, sur la concentration en monomères. Les résultats issus de ces modèles sont comparés aux résultats issus des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons conservé le modèle idéal 1, renommé ici « modèle idéal » (modèle bâti sur le postulat selon lequel les enthalpies libres standards de réactions sont indépendantes de la concentration en molécules extractantes dans une solution considérée comme idéale), et le modèle non-idéal (bâti selon les mêmes hypothèses et en considérant que la solution est non idéale, ce qui nécessite donc de calculer des coefficients d'activités) ; le modèle idéal 2 (construit avec des enthalpies libres non idéales) était en effet trop éloigné des mesures numériques.

Pour les faibles concentrations en molécules extractantes (entre 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 0,6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), les résultats obtenus avec ces deux modèles sont en bon accord avec les données numériques issues des simulations de dynamique moléculaire. À partir de cette concentration, trois scénarios distincts apparaissent :

Tableau 4.1 – Détails des boîtes de simulation : Concentration totale en molécules extractantes, longueur du côté de la boîte cubique de simulation, nombre de molécules d'heptane, nombre de molécules extractantes et nombre molécule d'eau.

$c_1^{\text{tot}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	L_{box}	N_{heptane}	$N_{\text{extractant}}$	N_{eau}
0,05	65	1080	8	3
0,10	65	1080	17	6
0,20	67	1080	36	12
0,30	68	1080	58	19
0,40	55	540	41	14
0,41	70	1080	83	28
0,51	71	1080	113	38
0,59	73	1080	138	39
0,61	58	540	72	24
0,65	74	1080	160	54
0,65	59	540	80	27
0,73	60	540	95	32
0,79	61	540	108	36
0,84	62	540	121	40
0,84	78	1080	243	81
0,95	65	540	155	52
1,07	61	300	146	49
1,07	85	1080	395	132
1,30	62	300	189	63
1,66	61	100	225	75

— Le modèle idéal prédit une quasi-indépendance de la concentration en molécules extractantes sur la concentration des monomères - la concentration micellaire critique ayant déjà été atteinte.
— Le modèle non-idéal prédit, quant à lui, une faible diminution de la concentration des monomères avec la concentration des extractants. En effet, le modèle non-idéal tient compte de l'effet du volume des agrégats sur la stabilité des différentes espèces ; à haute concentration, des agrégats de tailles importantes sont formés et occupent par conséquent un espace qui ne peut l'être pour un nombre important de monomères.
— Enfin, les données moléculaires, elles, montrent une diminution importante de la concentration des monomères avec la concentration des extractants, diminution beaucoup plus marquée que celle prédite par le modèle non-idéal. Le système concentré à 1,3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ne présente, en moyenne, que 2,4 monomères, ce qui représente moins de 1,3% des extractants présents dans le système. Pour le système le plus concentré, moins de 0,5% des extractants sont sous forme de monomères.

Cette importante décroissance du nombre de monomères avec la concentration en molécules extractantes est due à la formation, à partir d'une certaine concentration, d'une grande structure, une « *super-espèce* », faisant intervenir la quasi-totalité des molécules extractantes à partir d'une certaine concentration. Cette grande structure peut être mise en évidence en considérant la figure (4.1.b), qui représente la proportion de molécules extractantes impliquées dans la plus grande espèce du système en fonction de la concentration totale. En deçà de 0,6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ cette proportion reste autour de 20%, ce qui correspond à la

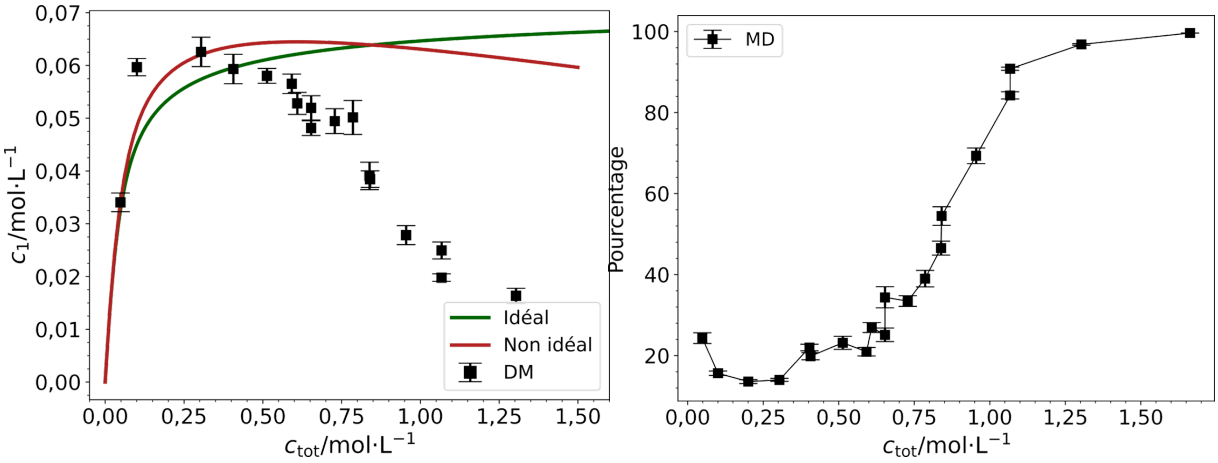


FIGURE 4.1 – (a) Concentration des monomères en fonction de la concentration totale des molécules extractantes. La courbe verte correspond au modèle idéal, la rouge au modèle non idéal. Les symboles noirs correspondent aux valeurs numériques de la concentration en monomère obtenue à partir des simulations de dynamique moléculaire. (b) Pourcentage des molécules extractantes impliqués dans le plus grand agrégat du système en fonction de la concentration totale en molécules extractantes.

présence d'agrégats dont les plus grands représentants comprennent entre trois et dix molécules extractantes pour les systèmes les moins concentrés et une vingtaine pour ceux dont la concentration avoisine les 0,6 mol $\cdot$ L^{-1}. Dans cette gamme de concentrations, la taille maximale d'un agrégat est donc proportionnelle à la concentration en molécules extractantes. En effet, appelons P la proportion. $P = N_{\max}/N_{\text{tot}} =$ constante d'où $N_{\max} \propto N_{\text{tot}}$. La proportion augmente ensuite significativement pour atteindre les 100%. Toute nouvelle molécule extractante ajoutée à un système concentré à plus de 1,0 mol $\cdot$ L^{-1} aura une très grande chance d'appartenir à la *super-espèce* évoquée ci-dessus. Une telle situation dans laquelle la majorité des extractants sont liés entre eux correspond souvent à une situation indésirable dans le processus de l'extraction liquide-liquide : une séparation de la phase organique en deux phases, une dite lourde contenant essentiellement les extractants et les espèces extraites, et une dite légère contenant essentiellement les molécules du solvant [2]. Ce phénomène de démixtion peut également être observé dans des systèmes ne présentant pas de cation métallique [3]. Outre l'échec possible du processus d'extraction, la formation de la troisième phase peut présenter des risques industriels. Il est donc important de bien comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine de cette troisième phase afin de pouvoir éviter sa formation. De récents travaux théoriques et expérimentaux du domaine de l'extraction liquide-liquide sont consacrés à l'étude de cette *super-espèce* [4–9].

Néanmoins, dans nos simulations, en l'absence de pesanteur, aucune démixtion n'apparait vraiment et il est important de déterminer si cette *super-espèce* est le signe d'un début de démixtion ou si elle correspond simplement à l'apparition d'un amas percolant. On appelle amas percolant une structure ayant la propriété de traverser de part en part le système dans lequel elle se trouve. La formation de la troisième phase peut être décrite comme l'apparition d'un amas percolant qui se sépare de la solution [10], mais celui-ci ne correspond pas nécessairement à une instabilité thermodynamique [11].

Ce type de structures n'est pas propre aux systèmes moléculaires et a été imaginé pour des systèmes (plus ou moins) abstraits dans le cadre de la théorie de la percolation [12]. De manière générale, la théorie de la percolation s'intéresse à la formation de structures

dans des systèmes présentant des propriétés aléatoires en fonction de la densité de ses constituants, et notamment à la formation de l'« amas percolant ». La théorie de la percolation présente un intérêt pédagogique et conceptuel remarquable car elle s'intéresse à l'un des systèmes modèles parmi les plus simples où l'on observe une transition de phase : en deçà d'une certaine densité il ne sera jamais possible d'observer un amas percolant, au-delà de cette même densité on observera systématiquement un amas percolant. On passe donc d'une phase « *non-percolante* » à une phase « *percolante* » en faisant varier la densité du système. Cette transition de phase ne correspond néanmoins pas à une transition de phase au sens thermodynamique[11]. Les grandes questions auxquelles tente de répondre la théorie de la percolation sont : quelle est la densité critique de changement de phase et quelles sont les propriétés du système au niveau de cette densité critique ?

Le phénomène de percolation a été à de nombreuses reprises mis en évidence dans des systèmes plus réalistes : par exemple des fluides de Lennard-Jones[13,14], de l'eau[15–19] simulés numériquement ou encore des mélanges de molécules d'eau et de molécules amphiphiles[20,21] et dans des solutions organiques en général[22]. Dans les systèmes réels, la théorie de la percolation a permis d'expliquer les mécanismes des transitions de phase de la matière. Elle a notamment pu être utilisée en physico-chimie dans l'étude des transitions sol-gel[23–28], de la coexistence liquide-liquide de mélanges eau-tétrahydrofurane[29] et, plus généralement, des propriétés de mélanges liquide-liquide contenant de l'eau[30–32]. Elle est aussi utilisée pour expliquer les mécanismes de formation et la structure des microémulsions[33–39], ainsi que dans le cadre de la modélisation des phénomènes d'agrégation[23,40–42].

Ici, nous utilisons la théorie de la percolation de façon bien différente. Le but est de sonder l'influence des forces d'interactions entre les constituants de notre système moléculaire sur le phénomène d'agrégation et de voir si la formation de la *super-espèce* correspond à une transition de phase d'un point de vue thermodynamique. Nous avons choisi, pour cela, de comparer notre système à un système idéalisé fait de sphères dures dont les propriétés de percolation sont *a priori* connues. Si les deux présentent des comportements similaires, c'est le signe d'une transition de phase thermodynamique.

4.3 Modèle de sphères dures

4.3.1 Modélisation de l'agrégation par un système de sphère dures

Comme dit ci-dessus, le phénomène jusqu'à maintenant nommé formation d'une *super-espèce*, semble pouvoir être modélisé dans le cadre de la théorie de la percolation afin d'estimer la valeur de la concentration critique d'apparition de cette *super-espèce* et de voir si elle correspond à une transition de phase. Nous avons, par conséquent, jugé utile de comparer le système moléculaire étudié jusqu'à présent à un système modèle plus simple et très fréquemment étudié dans le cadre de la théorie de la percolation : celui des sphères dures en interaction[25,41,43–54].

Nous avons considéré un système composé par deux types de sphères dures, l'un représentant les molécules d'eau et l'autre les molécules extractantes. Celles-ci sont uniquement soumises à la répulsion stérique. Les différentes configurations obtenues dans ce type de système ne sont la conséquence d'aucun autre principe physique que l'interdiction pour deux objets de s'interpénétrer. Les configurations obtenues sont donc fortement aléatoires et il est intéressant de les comparer à ce qui est observé dans un système moléculaire dont les constituants sont, au contraire, soumis à des lois d'interactions plus riches et

à longue portée, pouvant donner lieu à l'émergence de structures complexes comme des agrégats (décrits jusqu'à maintenant), des micelles inverses, des microémulsions ou cette *super-espèce* que l'on cherche à caractériser.

Pour les sphères correspondant aux molécules d'eau, nous avons choisi un rayon $r_{\text{eau}} = 1{,}92$ Å[55]. Afin que le volume de la sphère correspondante soit légèrement supérieur au volume de la tête polaire estimée par Duvail *et al.*[56], le rayon correspondant aux molécules extractantes a été choisi égal à $r_{\text{extractant}} = 5{,}05$ Å. Nous prenons ainsi qualitativement en compte la contribution des chaines carbonées sur le volume total de la molécule extractante. Nous avons fixé le rapport du nombre de sphères *eau* sur le nombre de sphères *extractante* à $N_{\text{eau}}/N_{\text{extractant}} = 1/3$ de manière à retrouver les rapports du nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules extractantes correspondant aux systèmes moléculaires présentés ci-dessus. Par la suite, nous assimilerons la concentration totale de sphères dures à celle des sphères dures correspondant aux extractants. Nous considérerons, tout comme dans le chapitre précédent, que les sphères correspondant aux molécules d'eau, n'interviennent que dans la mise en évidence de paires associées et dans le comptage des agrégats, appelés amas dans le cas des systèmes de sphères dures.

4.3.2 Détails des simulations

Afin de pouvoir étudier l'influence des effets de taille finie, nous avons considéré les systèmes de sphères dures pour trois tailles de boîtes cubiques : une de 50 Å de coté, une de 75 Å, et la dernière de 100 Å. Les configurations aléatoires ont été générées par des simulations de Monte-Carlo pour des concentrations allant de 0,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la plus petite des boîtes de simulation, et 0,01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les deux autres boîtes, à 1,9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par pas de 0,01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les simulations de Monte-Carlo ont été faites grâce au module Hoomd-Blue de Python[57]. Les sphères étaient initialement placées sur les nœuds d'un réseau périodique cubique de sorte qu'elles ne puissent se toucher, même pour les systèmes les plus concentrés, quitte à considérer, pour les premières étapes de la simulation, un volume plus grand pour le système que celui dans lequel la dynamique de Monte-Carlo aura lieu et où l'analyse sera faite. Dans un premier temps, chaque système est mélangé pendant 1000 étapes de Monte-Carlo. À chaque étape, chacune des sphères est déplacée de 0,5 Å dans une direction aléatoire. À l'issue de ce processus, les systèmes à présent mélangés subissent une compression de façon à atteindre les volumes et concentrations cibles. Les configurations issues des mélanges correspondent aux états initiaux des différents systèmes ; les systèmes sont ensuite simulés pendant 10000 étapes de Monte-Carlo et une configuration toutes les 10 étapes est enregistrée. C'est donc sur 1000 configurations aléatoires que l'analyse statistique des amas de sphères dures est faite.

4.3.3 Calcul des distributions

Les déterminations des distributions ont été faits en suivant la même méthode que pour les simulations de dynamique moléculaire, et en considérant les mêmes critères d'association. Nous avons considéré un *point d'ancrage* au centre de chaque sphère représentant les molécules d'eau, et tiré aléatoirement à l'intérieur du volume pour chaque sphère représentant la molécule extractante. Ces choix ont été faits afin de disposer des critères d'association aussi proches que possible de ceux des systèmes moléculaires. En effet, nous avions choisi l'atome d'oxygène des molécules d'eau comme point d'ancrage. Celui-ci peut être considéré comme étant au centre du volume occupé par la molécule d'eau. Nous

avions choisi l'atome de carbone au centre de la tête polaire comme point d'ancrage pour les molécules extractantes. Celui-ci est susceptible de se trouver à l'intérieur du volume occupé par la molécule, et pas nécessairement à sa surface dans la mesure où elle se replie beaucoup.

Comme précisé ci-dessus, les critères d'association basés sur la distance ont également été conservés. Nous considérons donc comme associées (i) deux sphères *extractante* si leurs points d'ancrage sont distants de moins de 10 Å, (ii) une sphère *extractante* et une sphère *eau* s'ils sont distants de moins de 6 Å, et (iii) deux sphères *eau* s'ils sont distants de moins de 3,4 Å. Une des particularités de ce modèle de percolation dans un système de sphères dures est que l'association n'aura pas lieu si deux sphères sont en contact direct, mais si elles sont dans une certaine gamme de distances l'une de l'autre - distance qui est, ici, supérieure à leur distance minimale de contact. Bien qu'il s'agisse de systèmes rarement considérés dans le cadre de la théorie de percolation, quelques études leur ont néanmoins été consacrées[54,58–60]. Ces études considèrent des sphères ayant deux rayons caractéristiques : l'un dur, correspondant au rayon de répulsion stérique et l'autre mou, correspondant au rayon d'interaction entre les sphères, et ce, afin d'étudier l'effet des interactions sur le phénomène de percolation. Par ailleurs, nous considérons ici le cas de la percolation dans un mélange binaire de sphères dures. Il s'agit d'un cas plus rarement traité dans la littérature que celui du système monodisperse bien que quelques travaux de recherche y aient été consacrés[53,61–64]. Ces travaux étudient le phénomène de percolation dans des systèmes pouvant contenir un mélange de sphères de différentes tailles. Enfin, il convient de souligner que les sphères *eau* ont un statut particulier : tout comme les molécules d'eau dans le système moléculaire, elles sont considérées lors de la première étape de l'analyse pour la recherche des paires en interaction. En revanche, elles ne sont pas considérées explicitement par la suite dans la détermination des distributions à partir de la liste de paires. Ce dernier ne prend en compte que le nombre de sphères *extractante* au sein d'un amas, peu importe son nombre de sphères *eau*.

4.4 Résultats et discussion

À partir des distributions des amas de sphères dures issues des simulations de Monte-Carlo, pour les différentes tailles de boîtes et concentrations, nous avons calculé la concentration des sphères libres (ce qui correspond à celle des monomères dans le cas moléculaire) en fonction de la concentration totale, la taille moyenne des amas (nombre d'agrégation moyen dans le cas moléculaire), et enfin, le pourcentage de sphères dans le plus gros amas du système. Ces trois grandeurs sont à comparer à celles équivalentes calculées à partir des distributions d'agrégats issues des simulations de dynamiques moléculaires pour les systèmes moléculaires. Dans les différents graphiques présentés dans la suite de ce chapitre, les données correspondant aux systèmes de sphères dures seront représentées par des lignes continues et celles correspondant aux systèmes moléculaires par des symboles carrés.

4.4.1 Distribution des amas

La concentration de sphères isolées (sphères n'appartenant à aucun amas) pour les différentes tailles de boîte ainsi que la concentration de monomères, calculées à partir des simulations de dynamique moléculaire, en fonction de la concentration sont représentés figure (4.2). Le comportement du système de sphères dures est similaire à celui

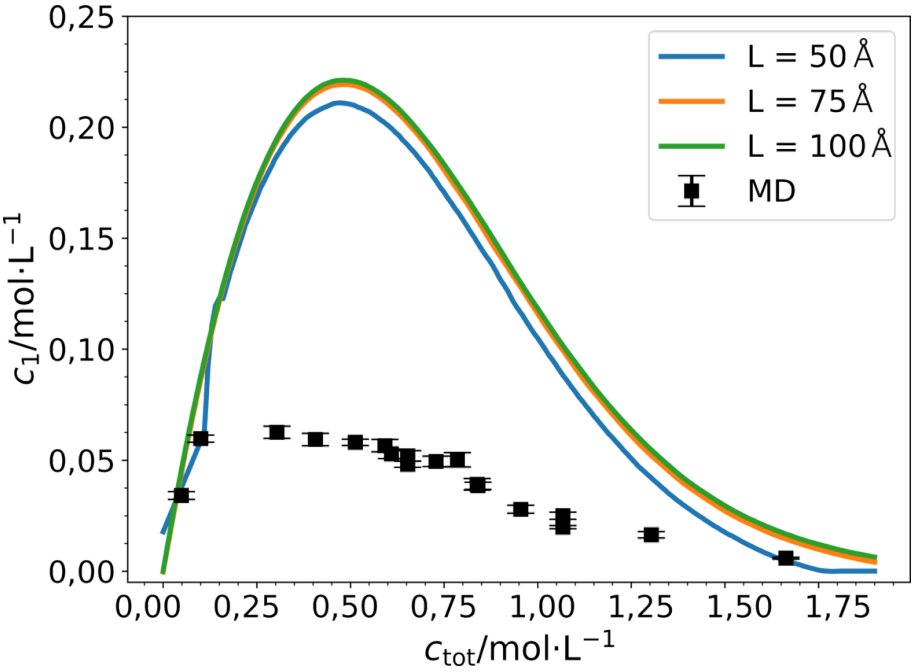


FIGURE 4.2 – Concentration en monomères en fonction de la concentration totale en molécules extractantes. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement à 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs numériques de la concentration en monomère obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire.

que l'on observe en dynamique moléculaire : à faible concentration, la concentration des sphères isolées augmente linéairement avec la concentration totale. Elle atteint par la suite un maximum et décroit finalement vers 0. Les sphères dures suivent donc globalement la même tendance que les molécules extractantes simulées par dynamique moléculaire. L'amplitude n'est cependant pas la même : pour une concentration totale donnée, la concentration des molécules extractantes isolées est plus faible que celle des sphères isolées. Ceci est probablement dû au fait que les interactions entre les sphères dures sont seulement répulsives et à courte portée, alors que les interactions entre les molécules extractantes, du point de vue de la dynamique moléculaire, sont également attractives et à longue portée. Ceci favorise l'agrégation des extractants entre eux, diminuant, de fait, la probabilité de trouver des extractants isolés et explique la faible amplitude du maximum de la concentration des monomères.

Cette première comparaison entre le système moléculaire et le système de sphères dures nous permet déjà de réaliser la différence importante de comportement entre un système idéalisé, fait de sphères dures ne se voyant que lorsqu'elles se touchent, et un système moléculaire riche, soumis à des lois d'interactions complexes et à longue portée. Dans ce second cas, les interactions moléculaires semblent avoir une grande influence sur la structure finale du système étudié, allant jusqu'à réduire d'un facteur trois le nombre d'objets non liés.

Une comparaison de la taille moyenne des structures formées dans les deux catégories de systèmes permet également de se rendre compte de l'importance des interactions moléculaires sur le phénomène d'agrégation. Nous avons représenté sur la figure (4.3) la taille moyenne des amas de sphères dures et le nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration totale, avec une échelle linéaire sur la figure (4.3.a) et avec une

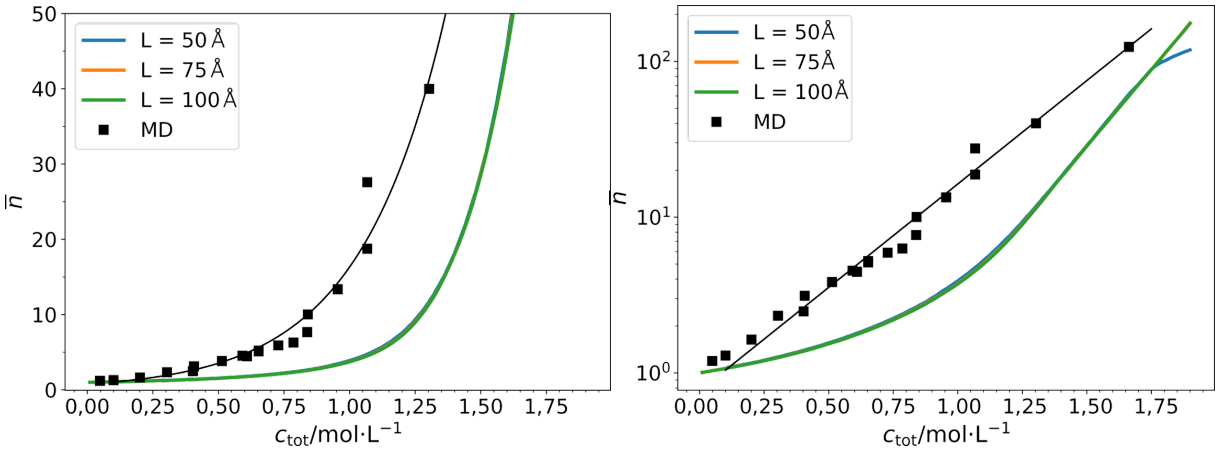


FIGURE 4.3 – Nombre d'agrégation moyen, en échelle linéaire (gauche) et semi-logarithmique (droite) en fonction de la concentration totale en molécules extractantes ou en sphères dures. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement à 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs du nombre d'agrégation moyen obtenus à partir des simulations de dynamique moléculaire. La courbe noire correspond à un ajustement exponentiel des données moléculaires.

échelle semi-logarithmique pour l'axe des ordonnées sur la figure (4.3.b). En comparant les données correspondant au comportement moléculaire et celles qui correspondent au comportement des sphères dures, il apparait que la valeur du nombre d'agrégation moyen est plus importante pour toutes les concentrations que la valeur de la taille moyenne des amas de sphères. Autrement dit, pour une concentration donnée, l'espèce caractéristique observée dans le système moléculaire sera composée d'un nombre d'extractants plus important que le nombre de sphères composant l'espèce caractéristique observée dans le système de sphères dures pour cette même concentration. La taille des amas dans le système de sphères dures est uniquement la conséquence des positions aléatoires des sphères dures, de leurs tailles et des critères d'associations, alors que celle des agrégats est, elle, la conséquence des interactions complexes entre les composés moléculaires du système. Cela souligne, une fois de plus, le fait que les effets d'agrégations observés dans le système moléculaire sont en grande partie dus aux interactions complexes entre les extractants.

Par ailleurs, le nombre d'agrégation moyen du système moléculaire $\bar{n}_N$ croit de manière exponentielle avec la concentration c_{tot}. Un ajustement exponentiel permet de réaliser que $\bar{n}_{c_{\text{tot}}} \propto \mathrm{e}^{3{,}06 c_{\text{tot}}}$; la taille moyenne des amas de sphères dures, elle, croit de manière plus complexe avec la concentration. Il semble que cette dernière passe d'un régime entre 0 mol·L^{-1} et 1,0 mol $\cdot$ L^{-1} où elle suit une croissance exponentielle, à un autre régime lorsque la concentration est supérieure à 1,0 mol $\cdot$ L^{-1} où elle suit une croissance exponentielle plus forte. La région dans l'espace des concentrations de ce changement de régime de la taille moyenne des amas du système de sphères dures semble correspondre à celle de la formation de l'amas percolant. Cependant, il n'est fait nulle part référence dans la littérature à un tel comportement de la taille moyenne des amas. Cela peut avoir deux explications. Tout d'abord, ce qui est souvent appelé *taille moyenne des amas* en théorie de la percolation correspond souvent au rapport du moment d'ordre deux de la distribution des amas sur le moment d'ordre un de cette même distribution $(\frac{\sum_i i^2 n_i}{\sum_i i n_i})$ [65]. Ce qui est appelé taille moyenne des amas correspond ici, par analogie avec le nombre d'agrégation moyen, au moment d'ordre un de la distribution des amas normalisée par le nombre total

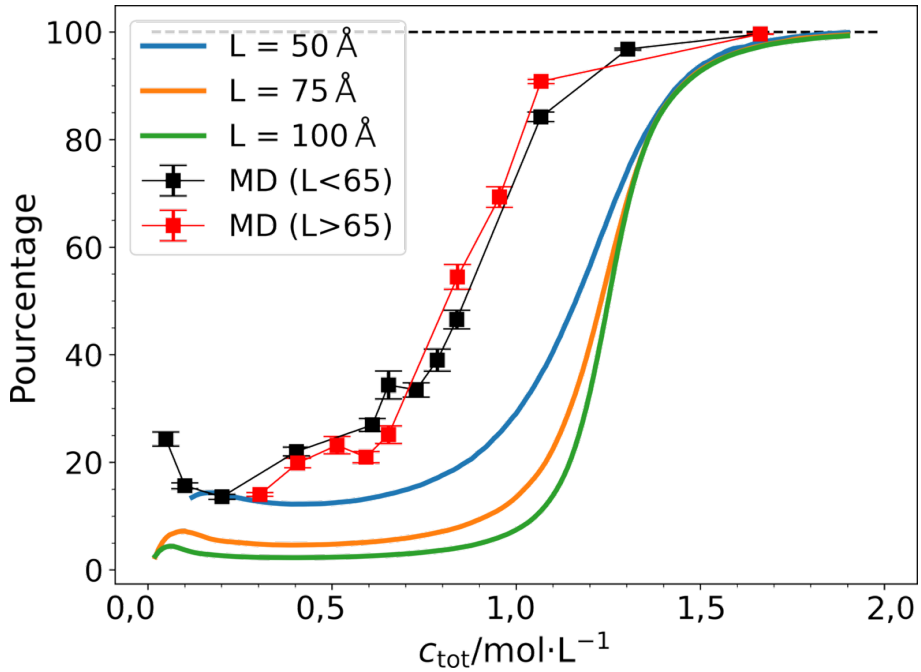


FIGURE 4.4 – Pourcentage de molécules extractantes contenues dans le plus grand agrégat du système et pourcentage de sphères contenues dans le plus grand amas du système en fonction de la concentration totale. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux boîtes de 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire pour des boîtes dont la taille du côté est inférieure à 65 Å, les symboles rouges à des boîtes dont la taille du côté est supérieure à 65 Å.

d'amas ($\frac{\sum_i in_i}{\sum_i n_i}$). Le premier moment de la distribution est généralement assez peu discuté. Ensuite, ces moments sont habituellement calculés en considérant des distributions dans lesquelles apparaissent uniquement les amas de tailles finies, autrement dit, des amas non-percolants. Nous ne faisons pas cette distinction, car nous ne disposons pas de critères simples pour les discriminer. Nous estimerons, dans la suite de ce chapitre, la valeur de la concentration critique au-delà de laquelle une structure percolante apparait.

La taille moyenne des amas est naturellement indépendante de la taille du système. En effet, la taille moyenne est le rapport du moment d'ordre un de la distribution d'amas (ou la somme du produit du nombre d'amas de taille i, n_i, avec leur taille i), laquelle est proportionnelle à la taille du système sur le nombre total d'amas qui est lui aussi proportionnel à la taille du système ($\sum_i in_i \propto L^3$ et $\sum_i n_i \propto L^3$). Pour les hautes concentrations, la boîte de 50 Å fait apparaitre une déviation par rapport aux deux autres systèmes. En effet, celle-ci ne contient pas un nombre de sphères suffisant pour permettre la formation du plus grand amas du système qui, nous le rappelons, est contrôlée par le critère d'association entre les sphères.

4.4.2 Propriétés du plus grand amas

Les interactions microscopiques au sein du système moléculaire ont une influence certaine sur son organisation. On peut supposer qu'elles auront également une forte influence sur la concentration à partir de laquelle une *super-espèce* apparait. Pour vérifier cela, on comparera la proportion de molécules extractantes contenues dans le plus grand agrégat

formé par dynamique moléculaire avec la proportion de sphères dures contenues dans le plus grand amas en fonction de la concentration. La figure (4.4) présente la variation de ces deux grandeurs en fonction de la concentration. Nous avons séparé les systèmes moléculaires en deux catégories : l'une dans laquelle la taille du côté des boîtes de simulations est supérieure à 65 Å et l'autre dans laquelle cette taille est inférieure à 65 Å, et ce afin de pouvoir observer les effets de taille finie.

Tout comme pour le système moléculaire entre 0 mol·L^{-1} et 0,6 mol·L^{-1}, la proportion de sphères impliquées dans l'amas le plus grand reste relativement stable jusqu'à environ 1,0 mol·L^{-1}. Dans cette gamme de concentration, la taille du plus grand amas du système est proportionnelle à la concentration. La proportion de sphères dures dans le plus grand amas est d'autant plus faible que la taille du système est grande.

Bien que l'on ait affaire ici à une grandeur intensive permettant *a priori* de se prémunir des effets de taille finie, nous ne considérons pas explicitement le critère d'association entre les sphères dans la détermination des distributions. Il est pourtant clair que l'association est favorisée dans les petites boîtes. En effet, pour une concentration donnée, deux sphères prises au hasard ont davantage de chance de se retrouver dans la zone d'association l'une de l'autre dans une petite boîte que dans une grande boîte. Cela peut être modélisé qualitativement par un calcul basé sur le volume d'exclusion.

En effet, considérons un cas limite dans lequel un système cubique de côté L est composé de deux sphères de rayon a considérées comme associées si elles sont distantes de moins de $2a + \epsilon = 2a'$ (nous supposons ici que les sphères peuvent se recouvrir afin de simplifier le calcul). La probabilité que les deux sphères soient associées est donnée par :

$$\mathcal{P}_1 = \frac{4/3\pi(a')^3}{L^3} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{a'}{L}\right)^3 . \tag{4.1}$$

Fixons la concentration, et doublons maintenant la taille du système ($L \Rightarrow 2L$). Le nombre de sphères N est multiplié par 8, et la probabilité $\mathcal{P}_2$ que deux sphères prises au hasard soient associées indépendamment de la présence des autres est alors :

$$\mathcal{P}_2 = \frac{4/3\pi(a')^3}{8L^3} = \frac{4\pi}{24}\left(\frac{a'}{L}\right)^3 . \tag{4.2}$$

On trouve, en prenant le rapport de ces deux probabilités, que $\mathcal{P}_1 = 8\mathcal{P}_2$. Autrement dit, pour une concentration (faible) donnée, il est huit fois plus probable que deux sphères soient associées si la taille du système est divisée par deux. On imagine volontiers que cet effet est encore plus fort si l'on tient compte explicitement de la répulsion stérique entre les sphères. En effet, les autres sphères occupent un volume qui ne peut être occupé par les deux sphères en interaction, favorisant ainsi la probabilité qu'elles soient en interaction. On pourrait de même chercher à calculer la probabilité que deux sphères dures données soient associées en tenant compte des réseaux d'associations formés par les autres sphères. On imagine alors un effet encore plus important, mais des calculs exacts ne semblent pas réalisables.

Au-delà de 1,0 mol·L^{-1}, le pourcentage de sphères contenues dans le plus grand amas augmente considérablement jusqu'à atteindre les 100%. On passe, en fait, d'une gamme de concentrations pour lesquelles il est très peu probable que toutes les sphères dures soient contenues dans le même amas, à une gamme de concentrations où cela devient, à l'inverse, hautement probable. Cette transition est d'autant plus abrupte que la taille du système est grande. Il s'agit d'une caractéristique classique observée dans les systèmes,

qu'ils soient idéalisés ou non, soumis à des phénomènes critiques lorsqu'il y a des effets de tailles finies[66].

Le comportement du système de sphères dures est, ici encore, comparable à celui du système moléculaire. On observe la même tendance concernant les effets de taille finie : la proportion d'extractants impliqués dans le plus grand agrégat du système est d'autant plus faible que la boîte de simulation est grande. Notons cependant que la concentration à partir de laquelle la proportion commence à croitre est plus faible dans le cas du système moléculaire que dans le cas du système de sphères dures. Ainsi, la formation d'une *super-espèce* aura lieu à de plus faibles concentrations dans le système moléculaire que dans le système de sphères dures. On peut donc considérer que la formation d'une *super-espèce* est influencée par les interactions moléculaires entre les molécules extractantes. En terme d'énergie libre par molécule, si l'on considère que l'attraction moléculaire fait passer la concentration critique de 0,8 mol $\cdot$ L^{-1} à 1,2 mol $\cdot$ L^{-1}, on obtient $\Delta G = \ln(1{,}2/0{,}8) \simeq 0{,}4 k_{\mathrm{B}}T$. Malgré cet effet enthalpique, on ne peut affirmer que la formation de la *super-espèce* correspond à une transition de phase car $\Delta G < k_{\mathrm{B}}T$.

Il est délicat d'affirmer que l'on pourrait correctement calculer la valeur du seuil de percolation à partir de cette grandeur. La concentration critique d'apparition de la *super-espèce* n'est pas *a priori* égale au seuil de percolation. Bien que l'allure de la proportion d'extractants ou de sphères impliquées dans le plus grand agrégat ou amas fasse penser à celle que pourrait avoir la probabilité d'existence d'un agrégat ou d'un amas percolant, il s'agit d'une autre grandeur qui *a priori* ne donne d'informations que sur la proportion de constituants au sein de la plus grande structure du système. Par ailleurs, nous n'avons pas accès, dans notre cas, à des propriétés macroscopiques telles que la conductivité électrique ou des propriétés mécaniques du système étudié, susceptibles d'être modifiées à partir du seuil de percolation, et qui pourrait permettre d'identifier précisément la position de ce dernier. Il est cependant possible d'estimer la valeur du seuil de percolation par d'autres méthodes comme cela sera fait par la suite.

4.4.3 Mise en évidence du seuil de percolation

Il existe une propriété remarquable de la distribution des espèces en fonction de leur taille au seuil de percolation permettant d'estimer précisément la valeur de ce dernier : au voisinage du seuil de percolation, c_c, la distribution des espèces décroit selon une loi de puissance et la valeur de ce dernier est maximale lorsque $c = c_c$. L'exposant de la loi de puissance au seuil de percolation, τ, est appelé exposant de Fisher ($n_N(c_c) \propto N^{-\tau}$)[12,67]. Cette propriété de la distribution des espèces en fonction de leur taille au voisinage du point critique a été étudiée dans des systèmes sur réseaux bidimensionnels et l'exposant de Fisher, τ, a été calculé exactement et retrouvé numériquement dans le cas 2D ($\tau = 187/91 \simeq 2{,}05$)[68–75]. Différentes études font référence à une valeur de τ plus grande dans le cas tridimensionnel ($\tau \simeq 2{,}19$)[47,76–83] ; ce résultat a été retrouvé dans un nombre important de travaux portant sur des systèmes réels, allant de la physique nucléaire[84–86] à la physico-chimie[29,87].

Nous avons représenté sur les figures (4.5.a) et (4.5.b) la concentration des amas de sphères dures, c_N, en fonction de leur tailles, N, pour différentes concentrations en sphères dures dans les boîtes de 75 Å et 100 Å. La figure (4.5.c) donne, quant à elle, la concentration des différents agrégats dans les systèmes moléculaires en fonction de leur taille pour différentes concentrations. Il apparait clairement, dans les systèmes de sphères dures, comme dans les systèmes moléculaires, une décroissance en loi de puissance des distribu-

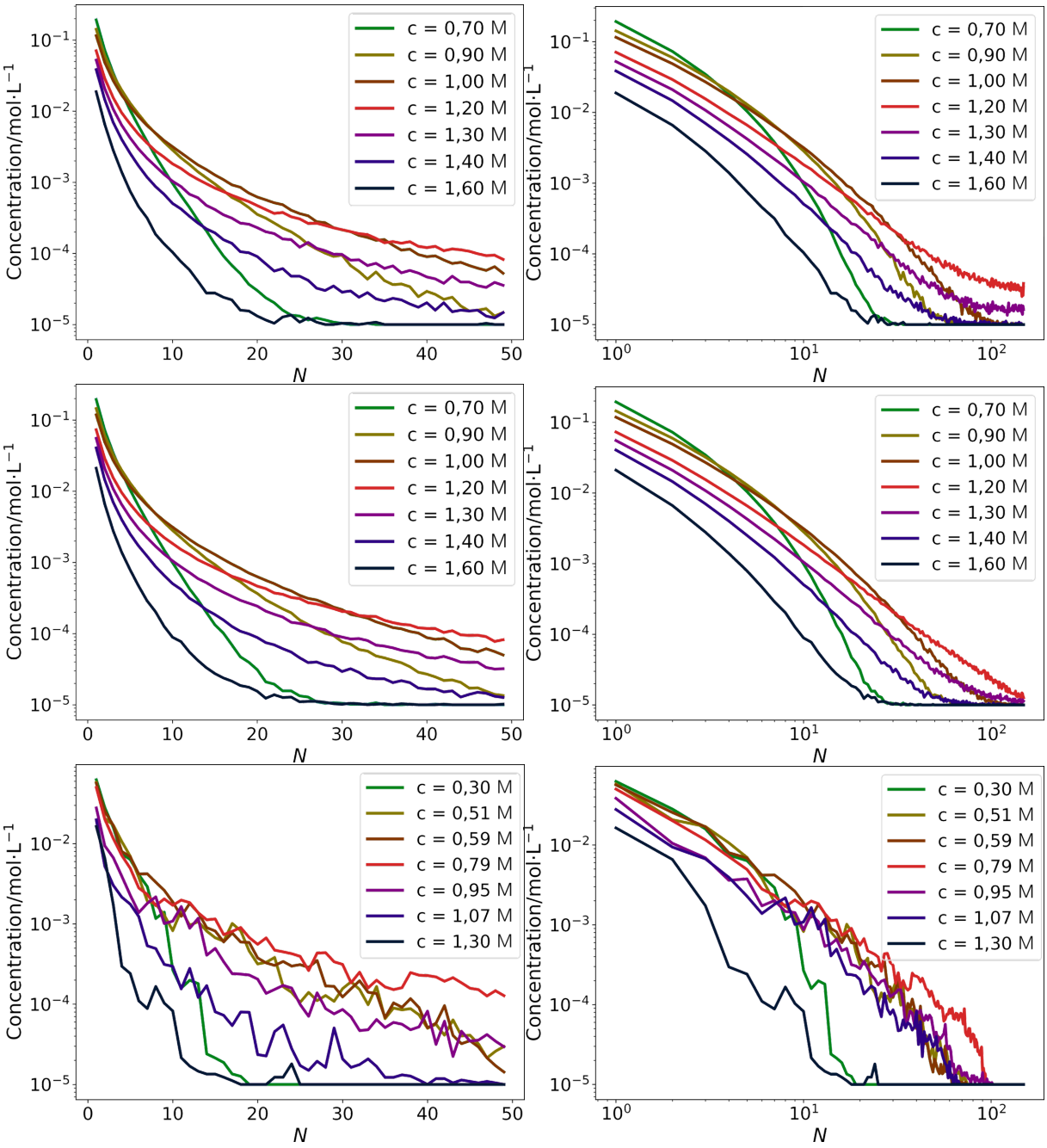


FIGURE 4.5 – Concentration moyenne des espèces en fonction de leur taille pour différentes concentrations pour des systèmes de sphères dures (haut) pour une boîte de 75 Å de côté, (milieu) pour une boîte de 100 Å de côté, (bas) pour les systèmes moléculaires en (gauche) échelle semi-logarithmique et (droite) logarithmique. M est utilisé pour symboliser la concentration en mol $\cdot$ L^{-1}

tions pour les deux types de systèmes. De plus, on observe que la pente de la distribution est minimale dans le système de sphères dures pour $c = 1{,}20$ mol $\cdot$ L^{-1} et dans le système moléculaire pour $c = 0{,}79$ mol $\cdot$ L^{-1}. Nous retiendrons donc ces deux valeurs comme celles correspondant aux seuils de percolation du système moléculaire et du système de sphères dures. On trouve cependant, de manière assez surprenante, une valeur de l'exposant de Fisher inférieure à celle qui devrait être attendue dans un système tridimensionnel. En effet, en prenant des tailles, N, allant de 10 à 100, on estime une valeur de l'exposant

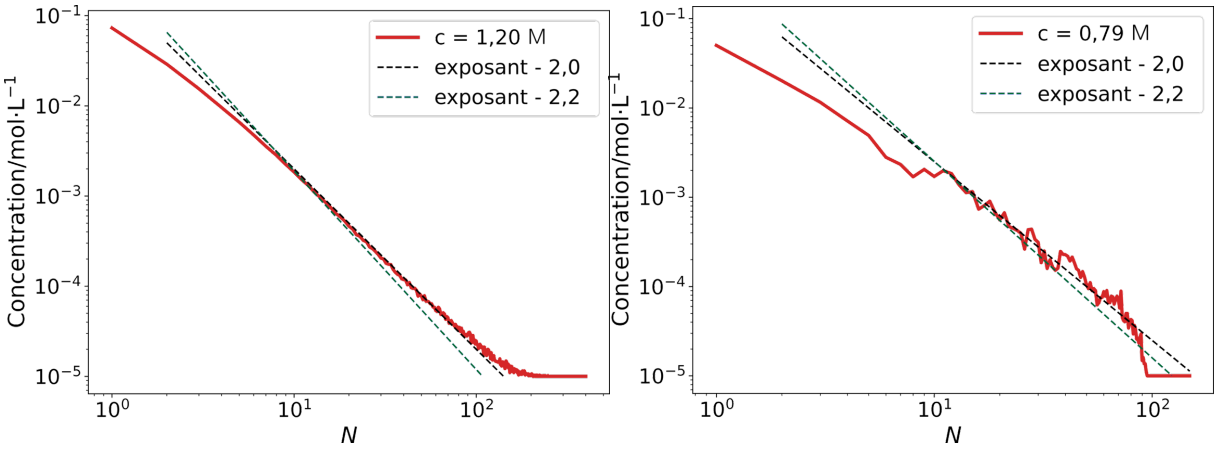


FIGURE 4.6 – Concentration moyenne des espèces en fonction de leur taille au niveau de la concentration critique, pour le système de sphères dures (gauche) et pour le système moléculaire (droite). Les lignes pointillées correspondent à des lois de puissance de coefficient -2.0 en bleu et -2.2 en vert.

égale à $\tau = 2{,}00$, comme cela peut être observé sur la figure 4.6. Ceci peut être la conséquence de plusieurs effets liés à la manière dont l'association entre éléments est prise en compte dans notre étude : (i) deux constituants sont considérés comme associés s'ils sont situés dans une certaine gamme de distances l'un de l'autre plutôt que s'ils sont en contact direct ; (ii) un autre constituant participe à l'association, les sphères d'*eau* dans les systèmes de sphères dures et les molécules d'eau dans le système moléculaire ; (iii) deux constituants sont considérés comme associés, non pas si la distance comprise entre leur centre est dans une certaine gamme de distances, mais si deux points aléatoires pris dans le volume de chacune des sphères dures sont dans cette même gamme. De même, deux molécules extractantes sont considérées comme associées, non pas si la distance comprise entre leur centre de masse est dans une certaine gamme de distance, mais si la distance entre le centre de leur tête polaire est dans cette gamme. (iv) La taille des boîtes et le nombre de constituants qu'elles contiennent est probablement trop faible pour retrouver l'exposant de Fisher. Des études préliminaires invitent à penser que la cause (iii) a le plus d'influence. Si elles ne permettent pas de conclure définitivement sur la cause de cette déviation de l'exposant de Fisher, nous pouvons néanmoins émettre l'hypothèse que les critères d'association des systèmes présentés ici brisent l'universalité du phénomène de percolation 3D.

Il est suggéré par Ziff *et al.*[88] que, pour des petits systèmes, les effets de taille finie ont une influence significative sur le comportement en loi de puissance de la distribution en fonction de la taille des espèces rendant la méthode d'évaluation du seuil de percolation par cette dernière peu fiable. Il n'y est cependant ni expliqué l'origine de cet effet, ni la manière dont il modifie la distribution. Cette étude avance par ailleurs que l'utilisation de grandeurs adimensionnées reliées à la statistique des différentes espèces du système peut permettre d'identifier correctement la valeur du seuil de percolation. La première des grandeurs évoquées par Ziff *et al.*[88] est :

$$R_1 = \frac{\langle a_{\max} \rangle^2}{\sum_i^{\infty} \langle a_i^2 \rangle}, \tag{4.3}$$

où a_i correspond à la taille de l'amas (ou agrégat) étiqueté par i et où $a_{\max}$ correspond à la taille du plus grand d'entre eux. Il s'agit donc du rapport du carré de la taille du

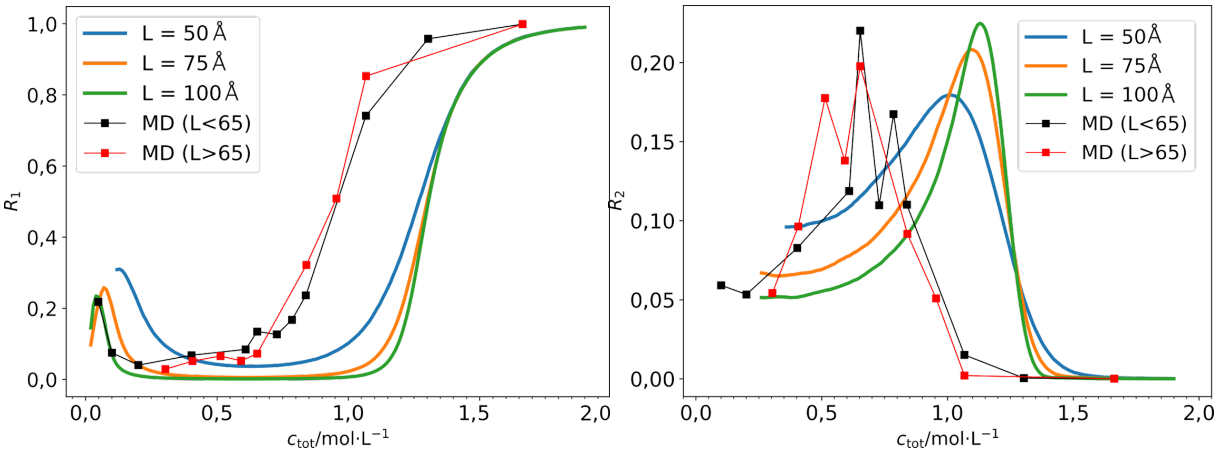


FIGURE 4.7 – (a) R_1 et (b) R_2 en fonction de la concentration totale en molécules extractantes. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement à 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs numériques obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire pour des boîtes dont la taille du côté est inférieure à 65 Å, les symboles rouges à des boîtes dont la taille du côté est supérieure à 65 Å.

plus grand amas sur une somme qui est dominée par le carré des grands amas. Dans la mesure où les plus grands amas sont similaires pour différents systèmes dans le voisinage du seuil de percolation, on peut voir ce rapport comme une grandeur ayant un caractère universel. Son évolution en fonction de la concentration totale a été représentée sur la figure (4.7.a) avec des lignes continues pour le système de sphères dures et des symboles noirs et rouges pour le système moléculaire. Dans le système de sphères dures, comme dans le système moléculaire, pour les faibles concentrations (entre 0,2 mol $\cdot$ L^{-1} et 1,0 mol $\cdot$ L^{-1} pour le système de sphères dures, et entre 0,2 mol $\cdot$ L^{-1} et 0,7 mol $\cdot$ L^{-1} pour le système moléculaire), le plus grand amas ou respectivement agrégat du système est composé d'un nombre encore faible de sphères ou respectivement molécules extractantes. Le carré de la taille du plus grand au numérateur est dominé par la somme au dénominateur ; ce rapport est proche de 0. Une fois la concentration critique atteinte (autour de 1,2 mol $\cdot$ L^{-1} pour le système de sphères dures, et de 0,8 mol $\cdot$ L^{-1} pour le système moléculaire), le rapport de ces deux grandeurs croit brutalement et finit par tendre vers 1. En effet, une fois le seuil atteint, le système ne présente plus que quelques petits amas et l'amas percolant. La taille de ce dernier domine très largement la somme au dénominateur et, est donc presque égale au terme du numérateur. Pour les très faibles concentrations, ($c \leq$ 0,2 mol $\cdot$ L^{-1} pour les deux catégories de systèmes), le rapport est supérieur à 0, et est d'autant plus grand que les boîtes sont de petites tailles. Ceci est une conséquence directe de la faible concentration : il y a peu de sphères ou d'extractants, donc peu d'amas ou d'agrégats, et le plus grand d'entre eux est de petite taille. La statistique est en fait trop faible pour que la signification du rapport ait un sens à faible concentration. Dans le cas du système de sphères dures, l'effet est encore plus important pour les petites boîtes. Les critères d'association sont indépendants de la taille de la boîte, et ainsi, pour une concentration donnée, les petites boîtes feront apparaitre des effets d'agrégation plus importants que les grandes boîtes, car les sphères auront davantage de chances de répondre au critère d'association, comme cela a été dit dans la section précédente.

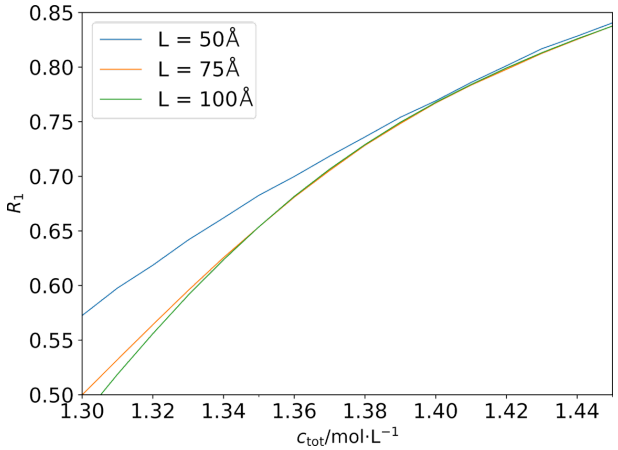


FIGURE 4.8 – R_1 en fonction de la concentration totale entre 1,30 mol·L^{-1} et 1,44 mol·L^{-1}.

L'autre grandeur adimensionnée définie par Ziff *et al.* est le rapport

$$R_2 = \frac{\langle a_{\max}^2 \rangle - \langle a_{\max} \rangle^2}{\langle a_{\max} \rangle^2}. \tag{4.4}$$

Il s'agit du rapport des carrés de la taille des plus grands amas du système, dont on fait l'hypothèse qu'il est universel. Il est cependant important de noter que l'universalité est limitée dans le sens où le comportement de ces rapports dépend, en fait, des conditions aux limites et de la géométrie du système. Or, les données affecteront nécessairement les propriétés des grands amas ou agrégats. Le rapport en fonction de la concentration a été représenté sur la figure (4.7.b). Le système de sphères dures fait apparaitre une dépendance plus importante de l'amplitude du maximum de R_2 par rapport à la taille de la boîte que celle qui est mise en évidence par Ziff *et al.*[88]. Il est probable que cette possible indépendance n'apparaissent en fait que pour des systèmes beaucoup plus grands. Notre système le plus grand est composé d'un peu plus de 1100 sphères alors que les systèmes les plus petits étudiés par Ziff *et al.*[88] sont composés de 2000 éléments. De plus, le problème considéré dans l'étude de Ziff *et al.* est fondamentalement différent de celui étudié ici. Il porte sur la percolation de sites dans un système de sphères dures entassées de façon aléatoire en fonction de la densité de sites occupés, alors que nous étudions la percolation de lien dans un système diffus en fonction de la concentration. Il n'est pas évident que ces grandeurs aient des comportements similaires pour ces deux problèmes différents. Cette étude avance cependant que les positions des *maxima* de R_2 dépendent de la taille des systèmes et sont situés avant le seuil de percolation. Nous l'observons effectivement dans le cas des sphères dures. Cependant le trop faible échantillonnage du système moléculaire par rapport à la concentration rend délicate l'identification des *maxima* de R_2 pour ces derniers.

L'une des idées développées dans l'article de Ziff *et al.* était que la concentration à laquelle se croisent les grandeurs R_1 pour des systèmes de différentes tailles correspondaient au seuil de percolation sans pour autant que cela ait été justifié. Il apparait, en observant un zoom de R_1 dans notre cas pour le système de sphères dures (figure (4.8)), que les courbes ont plus tendance à se rejoindre qu'à se croiser, et ce pour des concentrations plus grandes que celle correspondant au seuil de percolation initialement supposé. De plus, elles ne se rejoignent pas au même point. Les R_1 des deux systèmes les plus grands se rejoignent à 1,35 mol · L^{-1}. Ils sont ensuite rejoints par le système le plus petit à 1,40 mol · L^{-1}.

Une nouvelle fois, la faiblesse de l'échantillonnage pour le système moléculaire rend cette analyse graphique peu fiable pour les simulations par dynamique moléculaire.

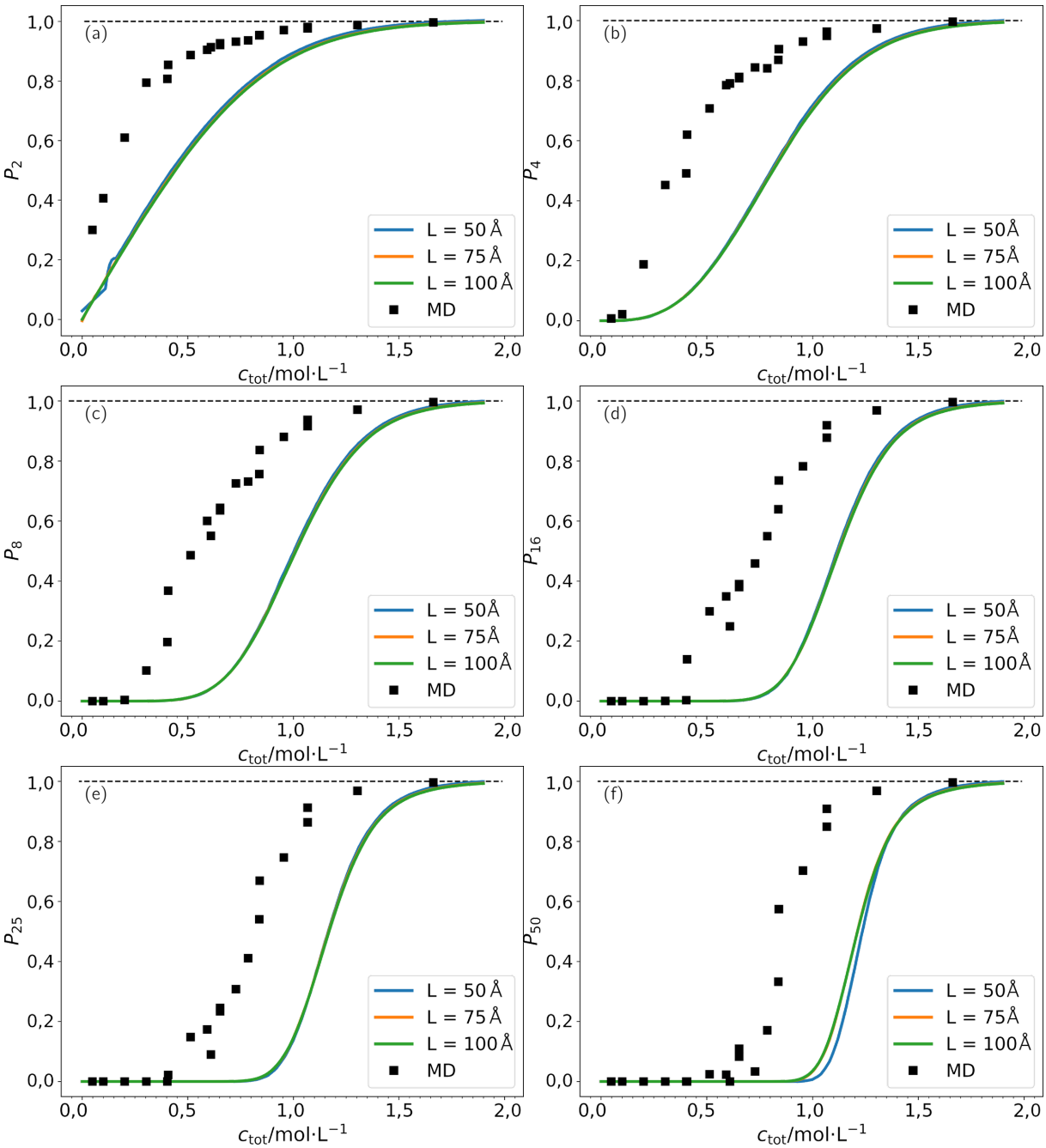


FIGURE 4.9 – Probabilité qu'une molécule extractante donnée se trouve dans un agrégat dont la taille (le nombre de constituants) est supérieure ou égale à (a) 2 (b) 4 (c) 8 (d) 16 (e) 25 et (f) 50. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement à 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs numériques obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire.

La figure (4.9) donne la probabilité qu'une sphère donnée ou respectivement molécule extractante donnée se trouve dans un agrégat ou respectivement amas dont la taille est supérieure à $n_{\max}$ ($n_{\max} = 2, 4, 8, 16, 25, 50$) en fonction de la concentration totale. À faible concentration, il est très peu probable de trouver une molécule extractante ou respectivement une sphère dure dans un agrégat ou respectivement amas composé par un grand

nombre d'extractants ou respectivement sphères. Au-delà d'une certaine concentration, on observe une nette augmentation de cette probabilité qui atteint rapidement 1.

On observe, à mesure que $n_{\max}$ augmente, l'apparition de la sigmoïde caractéristique des phénomènes de percolation. Il est important de noter que cette fonction ne donne pas la probabilité qu'une sphère donnée ou un extractant donné appartienne à l'amas ou l'agrégat percolant, ou même à la plus grande structure du système (cette dernière information est donnée sur la figure (4.4)). Plus $n_{\max}$ est grand, plus la transition entre les deux régimes de probabilité se fait sur une faible gamme de concentrations. Il parait dès lors raisonnable de prendre une grande valeur pour $n_{\max}$ et ce, afin de réduire l'importance du régime de transition et de pouvoir identifier précisément la concentration critique de formation de la *super-espèce*. Il sera dès lors possible de comparer cette valeur dans le système moléculaire et dans le système de sphères dures. Cette grandeur est indépendante de la taille de la boîte car elle correspond au rapport de deux grandeurs qui en dépendent : le nombre de sphères dures ou de molécules extractantes compris dans des structures dont la taille est comprise entre 0 et $n_{\max}$, nombre qui est proportionnel au volume du système, sur leur nombre total, également proportionnel au volume.

Toutefois, pour de trop grandes valeurs de $n_{\max}$ ($n_{\max} \geq 50$), des effets de taille finie apparaissent. On observe par exemple, sur la figure (4.9.f), un décalage vers les hautes concentrations de la probabilité qu'une sphère donnée se trouve dans un amas de plus de 50 sphères pour la plus petite des boîtes, celle dont le côté fait 50 Å. Les probabilités restaient pourtant parfaitement superposées pour toutes les autres valeurs de $n_{\max}$. Ce décalage n'est la conséquence d'aucun phénomène physique. Il dépend uniquement de la taille de la boîte : il n'est pas possible de trouver un amas dont la taille dépasse le nombre de constituants de la boîte, il est donc peu probable de trouver des grandes structures dans des petites boîtes. On peut remarquer, sur les figures (4.9.d) et (4.9.e), que les probabilités qu'un extractant ou une sphère donnée appartienne à un agrégat ou à un amas de taille 16 ou 25 varient assez peu. Il est par conséquent raisonnable de penser qu'il est possible d'identifier, par un simple examen graphique de ces dernières, le seuil de percolation. Si l'on choisit par exemple comme critère que le seuil de percolation est atteint lorsqu'une sphère dure ou un extractant donné a 60% de chance de se retrouver dans une structure dont la taille est supérieure ou égale à 25, on retrouve les valeurs des concentrations critiques supposées initialement après l'analyse des fluctuations de la taille de la plus grande structure figure (4.10).

L'étude des probabilités présentées figure (4.9) montre, une fois de plus, que le phénomène d'agrégation observé dans le système de dynamique moléculaire est en grande partie dû aux interactions moléculaires. La probabilité qu'une sphère donnée appartienne à un amas dont la taille est au moins égale à $n_{\max}$ est, pour une concentration donnée, inférieure à la probabilité qu'un extractant donné appartienne à un agrégat dont la taille est supérieure ou égale à $n_{\max}$. Néanmoins, notre analyse confirme qu'en terme d'enthalpie libre, par molécule extractante, cette différence est faible. Le rapport entre les concentrations critiques des deux modèles (moléculaire et de sphères dures) donne un effet enthalpique inférieur à $k_{\mathrm{B}}T$. Ceci confirme que l'agrégation est contrôlée par des interactions faibles et qu'elle ne donne pas nécessairement lieu à une transition de phase.

4.4.4 Existence d'une transition de phase ?

La figure (4.10) présente les fluctuations relatives du nombre de sphères contenues dans le plus grand amas et les fluctuations relatives du nombre de molécules extractantes

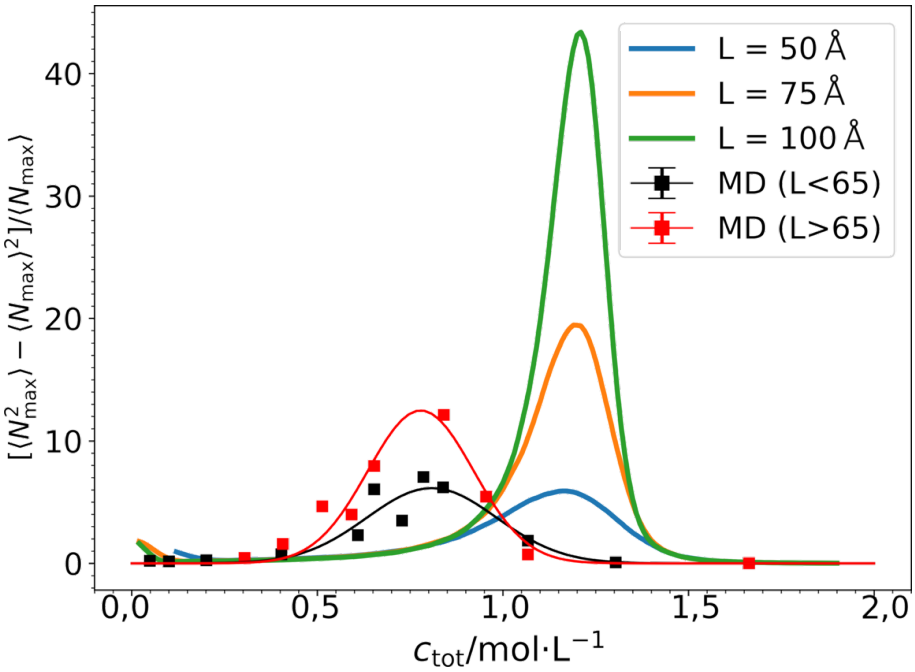


FIGURE 4.10 – Fluctuation relative de la taille du plus grand agrégat du système en fonction de la concentration totale en molécules extractantes. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux boîtes de 50, 75 et 100 Å pour le modèle de percolation. Les symboles noirs correspondent aux valeurs obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire pour des boîtes dont la taille du côté est inférieure à 65 Å, les symboles rouges à des boîtes dont la taille du côté est supérieure à 65 Å.

contenues dans le plus grand agrégat en fonction de la concentration. Nous avons ajusté par des fonctions gaussiennes les valeurs des fluctuations relatives, toujours en séparant les boîtes de simulation en deux catégories en fonction de leurs tailles. Cette grandeur peut être vue comme une « susceptibilité » au sens de la mécanique statistique. Elle permet d'identifier les concentrations critiques au-delà desquelles l'organisation du système de sphères dures et du système moléculaire change[89]. On observe une amplitude des fluctuations de la taille de la plus grande structure du système (moléculaire et de sphères dures) d'autant plus forte que la taille du système est grande au niveau des concentrations critiques. La divergence de la susceptibilité dans la limite thermodynamique est, de la même manière que la transition abrupte évoquée plus haut, une conséquence du fait que l'on a affaire à un phénomène critique. On estime ainsi une concentration critique à 0,8 mol $\cdot$ L^{-1} pour le système moléculaire, soit une concentration plus faible que celle du système de sphères dures estimée, elle, à 1,2 mol $\cdot$ L^{-1}. Ces valeurs correspondent donc à celles estimées pour le seuil de percolation, ce qui invite, à nouveau, à penser que la formation de la *super-espèce* correspond davantage à un phénomène de percolation qu'à une transition de phase.

Il est possible d'exploiter les fluctuations relatives du nombre de constituants de la plus grande structure afin de vérifier si la formation de la *super-espèce* correspond à une transition de phase. Nous modélisons cette transition comme étant une transition liquide-gaz due aux variations de la concentration dans le modèle du gaz de soluté d'après la théorie de McMillan-Mayer. Nous allons chercher à retrouver le comportement des fluctuations représentées figure (4.10). Les particules de la phase liquide correspondent à celle de la *super-espèce* et celles de la phase gazeuse, aux particules n'appartenant pas à

la *super-espèce*. Ainsi, nous considérons que le processus de formation de la *super-espèce* correspond à une transition de phase qui peut être vue comme une transition liquide-gaz. Les molécules ou sphères dures n'appartenant pas à la *super-espèce* sont considérées comme étant dans une phase gazeuse (on ne considère pas les molécules de diluant) ; celles appartenant à la *super-espèce* sont considérées comme étant dans la phase liquide.

Le nombre de constituants dans la phase gazeuse est noté N_{G} ; celui des constituants dans la phase liquide est noté N_{L} ; le nombre total de constituants est, lui, noté N_{tot}. On considère un état initial E_{i} où tous les constituants sont dans la phase gazeuse :

$$N_{\mathrm{G}} = N_{\mathrm{tot}} \tag{4.5}$$
$$N_{\mathrm{L}} = 0. \tag{4.6}$$

Après avoir atteint l'équilibre, la réaction est à un avancement particulaire ξ^{eq} (c'est à dire en nombre de particules et non en nombre de moles). La composition du système est donnée par :

$$N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}} = N_{\mathrm{tot}} - \xi^{\mathrm{eq}} \tag{4.7}$$
$$N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}} = \xi^{\mathrm{eq}}. \tag{4.8}$$

La variation d'entropie de l'univers ($S^{\mathrm{U}} = -G/T$) est donnée par [a] :

$$\mathrm{d}S^{\mathrm{U}} = \mathrm{d}S + \mathrm{d}\left(\frac{E}{T^{\mathrm{o}}} - \frac{P^{\mathrm{o}}V}{T^{\mathrm{o}}}\right). \tag{4.9}$$

La variation d'entropie de l'univers comprend la variation d'entropie du système notée $\mathrm{d}S$ et celle du réservoir notée $\mathrm{d}\left(\frac{E}{T^{\mathrm{o}}} - \frac{P^{\mathrm{o}}V}{T^{\mathrm{o}}}\right)$ où T^{o}, P^{o} correspondent à la température et à la pression du réservoir. E et V correspondent à l'énergie et au volume du système. Dans un état proche de l'équilibre où seul l'avancement ξ varie de manière significative autour de sa valeur d'équilibre ξ^{eq} l'entropie de l'univers devient alors :

$$\mathrm{d}S^{\mathrm{U}} = -\frac{\mu_{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{G}}}{T}\,\mathrm{d}\xi \tag{4.10}$$

À l'équilibre, l'entropie est maximale et l'on a :

$$\left.\frac{\mathrm{d}S^{\mathrm{U}}}{\mathrm{d}\xi}\right|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}} = 0 \;\Rightarrow\; \mu_{\mathrm{L}} = \mu_{\mathrm{G}}. \tag{4.11}$$

On exprime l'entropie du système autour de l'équilibre ($\xi \simeq \xi^{\mathrm{eq}}$), toujours en considérant fixés ses autres paramètres par le développement limité suivant :

$$\begin{aligned} S^{\mathrm{U}} &= S_0 + (\xi - \xi^{\mathrm{eq}}) \left.\frac{\mathrm{d}S^{\mathrm{U}}}{\mathrm{d}\xi}\right|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{2}(\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2 \left.\frac{\mathrm{d}^2S^{\mathrm{U}}}{\mathrm{d}\xi^2}\right|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}} + O\left((\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^3\right) \\ &\simeq S_0 - \frac{1}{2T}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\mu_{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{G}}\right)|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}} (\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2 \end{aligned} \tag{4.12}$$

La probabilité d'observer le système dans un avancement ξ autour de l'équilibre $\mathcal{P}(\xi)$ est proportionnelle à $\mathrm{e}^{S^{\mathrm{U}}/k_{\mathrm{B}}}$ [90]. Ainsi :

$$\langle(\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2\rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}\xi\,(\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2\,\mathcal{P}(\xi)}{\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}\xi\mathcal{P}(\xi)} = k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\mu_{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{G}}\right)|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}}\right)^{-1}. \tag{4.13}$$

[a]. Voir page 21.

Les potentiels chimiques, eux, s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mu_{\mathrm{G}} &= \mu_{\mathrm{G}}^{\mathrm{o}} + k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{G}}}{N^{\mathrm{o}}}\right) \\ \mu_{\mathrm{L}} &= \mu_{\mathrm{L}}^{\mathrm{o}}, \end{aligned} \tag{4.14}$$

où les μ_i^{o} correspondent aux potentiels chimiques de références de l'espèce i et où N^{o} est le nombre de particules dans l'état standard choisi. En définitive, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle(\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2\rangle &= -k_{\mathrm{B}}T \left(\frac{\partial}{\partial\xi} k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{G}}}{N^{\mathrm{o}}}\right)\Big|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}}\right)^{-1} \\ &= -\left(\frac{\partial}{\partial\xi} \ln\left(N_{\mathrm{tot}} - \xi\right)\Big|_{\xi=\xi^{\mathrm{eq}}}\right)^{-1} = N_{\mathrm{tot}} - \xi^{\mathrm{eq}} \\ &= N_{\mathrm{tot}} - N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}} = N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}. \end{aligned} \tag{4.15}$$

Dans un équilibre liquide-gaz à (volume constant), on montre ainsi que les fluctuations des nombres de constituants de chacune des deux phases correspondent à la racine carrée du nombre de molécules en phase gaz :

$$\sigma_{N_{\mathrm{G}}} = \sigma_{N_{\mathrm{L}}} = \sqrt{N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}}. \tag{4.16}$$

Considérons à nouveau la figure (4.10) qui présente les fluctuations relatives de la taille du plus grand amas ou agrégat du système en fonction de la concentration totale. Nous faisons l'hypothèse, évoquée ci-dessus, selon laquelle les constituants de la plus grande structure du système dont la taille est N_{max} sont dans une phase liquide tandis que les autres constituants appartiennent à une phase gazeuse et que la formation de la *super-espèce* correspond à une transition de phase. La grandeur tracée figure (4.10) correspond donc à :

$$\begin{aligned} \frac{\langle(N_{\mathrm{L}} - N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}})^2\rangle}{N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}}} &= \frac{\langle(N_{\mathrm{G}} - N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}})^2\rangle}{N_{\mathrm{tot}} - N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}} \\ &= \frac{\langle(\xi - \xi^{\mathrm{eq}})^2\rangle}{N_{\mathrm{tot}} - N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}} \\ &= \frac{N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{tot}} - N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}}} \\ &= \frac{N_{\mathrm{tot}} - N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}}}. \end{aligned} \tag{4.17}$$

La loi d'action de masse impose d'avoir :

$$P_{\mathrm{G}} = \frac{N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}} k_{\mathrm{B}}T}{V} = \text{constante} = P_{\mathrm{G}}^{\star}, \tag{4.18}$$

où P_{G} correspond à la pression de la phase gazeuse. Celle-ci est constante et est ainsi renommée $P_{\mathrm{G}}^{\star}$. Après la transition, $N_{\mathrm{tot}} \geq N_{\mathrm{G}}^{\mathrm{eq}} = \frac{P_{\mathrm{G}}^{\star}V}{k_{\mathrm{B}}T}$. Le nombre de constituants dans la phase liquide est donc donné par : $N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}} = N_{\mathrm{tot}} - \frac{P_{\mathrm{G}}^{\star}V}{k_{\mathrm{B}}T}$. Les fluctuations relatives prennent donc la forme :

$$\frac{\langle(N_{\mathrm{L}} - N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}})^2\rangle}{N_{\mathrm{L}}^{\mathrm{eq}}} = \frac{1}{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{P_{\mathrm{G}}^{\star}V} - 1}. \tag{4.19}$$

On trouve donc un comportement hyperbolique des fluctuations relatives de nombre de particules dans la phase liquide. L'allure de ce comportement est comparable à celle des fluctuations relatives du nombre de sphères dans la plus grande structure du système dans la mesure où, dans les deux cas, on observe en effet une divergence au niveau de la concentration critique. On constate, en revanche, plusieurs différences notables. Dans ce modèle de transition liquide-gaz, la concentration où les fluctuations divergent dépend de la taille du système, ce que nous n'observons pas dans le cas des sphères dures. De plus, les fluctuations relatives du plus grand amas du système de sphères dures ne suivent pas un comportement hyperbolique. Ces résultats sont cohérents avec le fait que, dans un système dont les constituants ne sont soumis qu'à des répulsions stériques, sans aucune force attractive, ne peut faire apparaitre de transition liquide-gaz[11]. Toutes les grandeurs étudiées dans ce chapitre ont montré que le comportement du système de sphères dures était comparable à celui du système moléculaire, et que la concentration critique de formation de la plus grande structure était plus faible dans le système de sphères dures que dans le système moléculaire mais que la différence d'enthalpie libre associée par molécules était inférieur à $k_{\mathrm{B}}T$ ($\Delta G \simeq 0{,}4 k_{\mathrm{B}}T$. Comme il en est de même pour la fluctuation du nombre de constituants dans la plus grande structure du système, et que notre système de sphères dures ne fait pas apparaitre de transition de phase, nous émettons l'hypothèse que la formation de la *super-espèce* dans le système moléculaire ne correspond pas à une transition de phase.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre portant sur la modélisation des phases organiques utilisées dans les procédés de séparation par extraction liquide-liquide, nous avons étudié l'influence de la concentration en molécules extractantes sur l'organisation supramoléculaire dans la solution. Nous avons mis en évidence la formation d'une structure comprenant la quasi-totalité des molécules extractantes du système, appelée « *super-espèce* ». Cette dernière apparait dès lors que la concentration en molécules extractantes dépasse un certain seuil. La formation de cette *super-espèce* correspond à un effet bien connu en extraction liquide-liquide appelé « *formation de la troisième phase* ». Il s'agit d'une séparation de phase indésirable de la phase organique en deux phases distinctes, une lourde et une légère.

Nous avons cherché à savoir si la formation de cette *super-espèce* correspondait à une transition de phase. Nous avons également déterminé la valeur de la concentration critique au-delà de laquelle cette *super-espèce* apparait. Enfin, nous avons étudié l'importance des forces d'interactions entre les molécules sur la formation de cette *super-espèce*. Pour cela, nous avons comparé le système moléculaire à un système fait de sphères dures uniquement soumises à des forces de répulsions stériques. Nous avons étudié chacune de ces deux classes de systèmes dans le cadre de la théorie de la percolation.

Les forces d'interactions entre les molécules extractantes favorisent leur agrégation et l'apparition, à des concentrations élevées en extractants, de la *super-espèce* dans le système moléculaire, en comparaison de ce qu'il en est dans le système de sphères dures. En effet, la concentration critique d'apparition de la *super-espèce* est plus faible pour le système moléculaire que pour le système de sphères dures.

La formation de la *super-espèce* ne semble pas correspondre à une transition de phase. En effet, le comportement du système de sphères dures, qui ne peut admettre de transition de phase, est très semblable à celui du système moléculaire. Cela suggère en conséquence que la formation de la *super-espèce* du système moléculaire correspond, avant tout, à un

phénomène de percolation, et non à une transition de phase.

Les systèmes de sphères dures étudiés font apparaitre un comportement au seuil de percolation qui est inhabituel par rapport à celui attendu. Il semble que les critères d'associations considérés et le fait que nous ayons affaire à un mélange de deux types de sphères dures brisent l'universalité de la percolation 3D. Cela invite à mener une étude plus rigoureuse de la percolation d'un mélange binaire de sphères dures avec association à distance, en évaluant l'influence des positions des *points d'ancrages* (les points dans le volume des sphères utilisés pour évaluer la distance entre les sphères, et donc leur possible appariement) afin de vérifier les hypothèses concernant la brisure d'universalité évoquée dans ce chapitre.

Cependant, la principale vocation de notre étude était de modéliser la structure des phases organiques, et nous nous sommes jusqu'à présent consacrés à des systèmes ne contenant aucun ion alors que les phases organiques obtenues à l'issue d'un processus d'extraction liquide-liquide contiennent des ions extraits. Le chapitre suivant propose donc une étude de l'agrégation dans des phases organiques plus proches du système industriel. Nous nous intéresserons par la suite à l'agrégation au sein d'une phase organique contenant une espèce ionique, des ions europium et dont la concentration varie.

Bibliographie

[1] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. Antonio, R. Chiarizia, et T. Zemb, « Aggregation in organic solutions of malonamides : Consequences for water extraction », *Solvent Extract. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5-6, pp. 607–637, 2009.

[2] P. Vasudeva Rao et Z. Kolarik, « A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 14, no. 6, pp. 955–993, 1996.

[3] R. J. Ellis, M. Audras, et M. R. Antonio, « Mesoscopic aspects of phase transitions in a solvent extraction system », *Langmuir*, vol. 28, no. 44, pp. 15498–15504, 2012.

[4] R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, J. Mu, C. D. Williams, A. J. Masters, M. R. Antonio, W. T. Heller, et M. Nagao, « A telescoping view of solute architectures in a complex fluid system », *ACS central science*, vol. 5, no. 1, pp. 85–96, 2018.

[5] M. J. Servis, E. Martinez-Baez, et A. E. Clark, « Hierarchical phenomena in multicomponent liquids : simulation methods, analysis, chemistry », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 18, pp. 9850–9874, 2020.

[6] M. J. Servis, M. Piechowicz, I. A. Shkrob, L. Soderholm, et A. E. Clark, « Amphiphile organization in organic solutions : An alternative explanation for small-angle x-ray scattering features in malonamide/alkane mixtures », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 47, pp. 10822–10831, 2020.

[7] A. E. Clark, « Amphiphile-based complex fluids : The self-assembly ensemble as protagonist. », 2018.

[8] M. J. Servis et A. E. Clark, « Cluster identification using modularity optimization to uncover chemical heterogeneity in complex solutions », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 125, no. 18, pp. 3986–3993, 2021.

[9] J. Mu, R. Motokawa, K. Akutsu, S. Nishitsuji, et A. J. Masters, « A novel microemulsion phase transition : Toward the elucidation of third-phase formation in spent nuclear fuel reprocessing », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, no. 4, pp. 1439–1452, 2018.

[10] M. Spadina, J.-F. Dufrêche, S. Pellet-Rostaing, S. Marcelja, et T. Zemb, « Molecular forces in liquid–liquid extraction », *Langmuir*, vol. 36, no. 37, pp. 10637–10656, 2021.

[11] K. W. Kratky, « Is the percolation transition of hard spheres a thermodynamic phase transition ? », *J. Stat. Phys*, vol. 52, no. 5, pp. 1413–1421, 1988.

[12] D. Stauffer et A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. CRC press, 1992.

[13] N. Yoshii et S. Okazaki, « A large-scale and long-time molecular dynamics study of supercritical lennard-jones fluid. an analysis of high temperature clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 6, pp. 2020–2033, 1997.

[14] X. Campi, H. Krivine, et N. Sator, « Clustering and thermodynamics in small systems », *Nucl. Phys. A*, vol. 681, no. 1-4, pp. 458–465, 2001.

[15] N. Yoshii, H. Yoshie, S. Miura, et S. Okazaki, « A molecular dynamics study of sub-and supercritical water using a polarizable potential model », *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 12, pp. 4873–4884, 1998.

[16] R. D. Mountain, « Voids and clusters in expanded water », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 4, pp. 2109–2115, 1999.

[17] J. Martı, « Analysis of the hydrogen bonding and vibrational spectra of supercritical model water by molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 14, pp. 6876–6886, 1999.

[18] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, et M. Parrinello, « Hydrogen bonding and dipole moment of water at supercritical conditions : A first-principles molecular dynamics study », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 15, p. 3245, 2000.

[19] A. Kalinichev et S. Churakov, « Thermodynamics and structure of molecular clusters in supercritical water », *Fluid Phase Equilibr.*, vol. 183, pp. 271–278, 2001.

[20] M. J. Servis, M. Piechowicz, S. Skanthakumar, et L. Soderholm, « Molecular-scale origins of solution nanostructure and excess thermodynamic properties in a water/amphiphile mixture », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 14, pp. 8880–8890, 2021.

[21] M. J. Servis, D. T. Wu, et J. C. Braley, « Network analysis and percolation transition in hydrogen bonded clusters : nitric acid and water extracted by tributyl phosphate », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 18, pp. 11326–11339, 2017.

[22] M. J. Servis et G. Stephenson, « Mesostructuring in liquid–liquid extraction organic phases originating from critical points », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, pp. 5807–5812, 2021.

[23] J. C. Gimel, T. Nicolai, et D. Durand, « 3d monte carlo simulations of diffusion limited cluster aggregation up to the sol-gel transition : structure and kinetics », *J. Solgel. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 129–136, 1999.

[24] H. Wang, X. Hong, F. Gu, et X. Ba, « Statistical theory for hydrogen bonding fluid system of a_a d_d type (III) : The geometrical phase transition », *Sci. China, Ser. B*, vol. 50, no. 2, pp. 183–189, 2006.

[25] J. Wei, L. Xu, et F. Song, « Range effect on percolation threshold and structural properties for short-range attractive spheres », *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 3, p. 034504, 2015.

[26] L. Dougan, J. Crain, J. L. Finney, et A. K. Soper, « Molecular self-assembly in a model amphiphile system », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 35, pp. 10221–10229, 2010.

[27] E. Bianchi, P. Tartaglia, E. La Nave, et F. Sciortino, « Fully solvable equilibrium self-assembly process : fine-tuning the clusters size and the connectivity in patchy particle systems », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 40, pp. 11765–11769, 2007.

[28] C.-L. Fu, Z.-Y. Sun, et L.-J. An, « Relationship between structural gel and mechanical gel for aba triblock copolymer in solutions : A molecular dynamics simulation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 39, pp. 11345–11351, 2011.

[29] A. Oleinikova, I. Brovchenko, A. Geiger, et B. Guillot, « Percolation of water in aqueous solution and liquid–liquid immiscibility », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 7, pp. 3296–3304, 2002.

[30] L. Dougan, S. Bates, R. Hargreaves, J. Fox, J. Crain, J. Finney, V. Reat, et A. Soper, « Methanol-water solutions : A bi-percolating liquid mixture », *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 13, pp. 6456–6462, 2004.

[31] S. Y. Noskov, G. Lamoureux, et B. Roux, « Molecular dynamics study of hydration in ethanol- water mixtures using a polarizable force field », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 14, pp. 6705–6713, 2005.

[32] M. Misawa et K. Yoshida, « Concentration fluctuation and salt-induced percolation in 1-propanol aqueous solution », *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 69, no. 10, pp. 3308–3314, 2000.

[33] M. Lagües, R. Ober, et C. Taupin, « Study of structure and electrical conductivity in microemulsions : evidence for percolation mechanism and phase inversion », *J. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 24, pp. 487–491, 1978.

[34] M. Borkovec, H. F. Eicke, H. Hammerich, et B. Das Gupta, « Two percolation processes in microemulsions », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 1, pp. 206–211, 1988.

[35] R. T. Hamilton, J. F. Billman, et E. W. Kaler, « Measurements of interdroplet attractions and the onset of percolation in water-in-oil microemulsions », *Langmuir*, vol. 6, no. 11, pp. 1696–1700, 1990.

[36] S. Lipgens, D. Schübel, L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, J. Eastoe, et R. Heenan, « Percolation in nonionic water-in-oil- microemulsion systems : A small angle neutron scattering study », *Langmuir*, vol. 14, no. 5, pp. 1041–1049, 1998.

[37] A. Weber et B. Stühn, « Structure and phase behavior of polymer loaded non-ionic and anionic microemulsions », *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 14, p. 144903, 2016.

[38] I. Chakraborty et S. P. Moulik, « Physicochemical studies on microemulsions : 9. conductance percolation of aot-derived w/o microemulsion with aliphatic and aromatic hydrocarbon oils », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, no. 2, pp. 530–541, 2005.

[39] N. Naouli, H. L. Rosano, et M. Kanouni, « A model of microemulsion formation and percolation : experimental validation », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 359–364, 2011.

[40] J. C. Gimel, T. Nicolai, et D. Durand, « Relation between aggregation and phase separation : Three-dimensional monte carlo simulations », *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 6, p. 061405, 2002.

[41] S. Babu, J. C. Gimel, et T. Nicolai, « Phase separation and percolation of reversibly aggregating spheres with a square-well attraction potential », *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 18, p. 184512, 2006.

[42] S. Jungblut, J.-O. Joswig, et A. Eychmüller, « Diffusion-and reaction-limited cluster aggregation revisited », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 5723–5729, 2019.

[43] I. Balberg, « Recent developments in continuum percolation », *Philos. Mag. B*, vol. 56, no. 6, pp. 991–1003, 1987.

[44] U. Alon, A. Drory, et I. Balberg, « Systematic derivation of percolation thresholds in continuum systems », *Phys. Rev. A*, vol. 42, no. 8, p. 4634, 1990.

[45] A. Drory, I. Balberg, U. Alon, et B. Berkowitz, « Analytic derivation of percolation thresholds in anisotropic systems of permeable objects », *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 12, p. 6604, 1991.

[46] I. Balberg, C. Anderson, S. Alexander, et N. Wagner, « Excluded volume and its relation to the onset of percolation », *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, p. 3933, 1984.

[47] C. D. Lorenz et R. M. Ziff, « Precise determination of the critical percolation threshold for the three-dimensional "swiss cheese" model using a growth algorithm », *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 8, pp. 3659–3661, 2001.

[48] S. B. Lee, « Universality of continuum percolation », *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 7, p. 4877, 1990.

[49] S. Feng, B. I. Halperin, et P. N. Sen, « Transport properties of continuum systems near the percolation threshold », *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 1, p. 197, 1987.

[50] Y. Chiew, « Connectedness-in-probability and continuum percolation of adhesive hard spheres : Integral equation theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 21, pp. 10482–10486, 1999.

[51] M. Rintoul et S. Torquato, « Computer simulations of dense hard-sphere systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 20, pp. 9258–9265, 1996.

[52] E. Sevick, P. Monson, et J. Ottino, « Monte carlo calculations of cluster statistics in continuum models of composite morphology », *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 1198–1206, 1988.

[53] R. Consiglio, R. Zouain, D. Baker, G. Paul, et H. Stanley, « Symmetry of the continuum percolation threshold in systems of two different size objects », *Physica A*, vol. 343, pp. 343–347, 2004.

[54] M. Rottereau, J. C. Gimel, T. Nicolai, et D. Durand, « 3d monte carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres », *Eur. Phys. J E*, vol. 11, no. 1, pp. 61–64, 2003.

[55] G. S. Kell, « Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 4, pp. 1109–1131, 1977.

[56] M. Duvail, S. Van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb, et J.-F. Dufrêche, « The role of curvature effects in liquid–liquid extraction : assessing organic phase mesoscopic properties from MD simulations », *Soft Matter*, vol. 13, no. 33, pp. 5518–5526, 2017.

[57] J. A. Anderson, J. Glaser, et S. C. Glotzer, « Hoomd-blue : A python package for high-performance molecular dynamics and hard particle monte carlo simulations », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 173, p. 109363, 2020.

[58] A. Bug, S. Safran, G. S. Grest, et I. Webman, « Do interactions raise or lower a percolation threshold ? », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 18, p. 1896, 1985.

[59] S. Safran, I. Webman, et G. S. Grest, « Percolation in interacting colloids », *Phys. Rev. A*, vol. 32, no. 1, p. 506, 1985.

[60] I. Balberg et N. Binenbaum, « Invariant properties of the percolation thresholds in the soft-core–hard-core transition », *Phys. Rev. A*, vol. 35, no. 12, p. 5174, 1987.

[61] J. Wang, I. McLaughlin, et M. Silbert, « Percolation in binary mixtures with strong attraction between unlike particles », *J. Condens. Matter Phys.*, vol. 3, no. 29, p. 5603, 1991.

[62] D. Dhar, « On the critical density for continuum percolation of spheres of variable radii », *Physica A*, vol. 242, no. 3-4, pp. 341–346, 1997.

[63] R. Consiglio, D. Baker, G. Paul, et H. Stanley, « Continuum percolation thresholds for mixtures of spheres of different sizes », *Physica A*, vol. 319, pp. 49–55, 2003.

[64] I. Prasad, C. Santangelo, et G. Grason, « Subjamming transition in binary sphere mixtures », *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 5, p. 052905, 2017.

[65] D. Stauffer, « Hausdorff dimension and fluctuations for the largest cluster at the two-dimensional percolation threshold », *Z. Phys., B Condens. Matter*, vol. 37, no. 1, pp. 89–91, 1980.

[66] N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group*. CRC Press, 2018.

[67] M. E. Fisher, « The theory of condensation and the critical point », *Phys. Phys. Fiz.*, vol. 3, no. 5, p. 255, 1967.

[68] M. Den Nijs, « A relation between the temperature exponents of the eight-vertex and q-state potts model », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 12, no. 10, p. 1857, 1979.

[69] B. Nienhuis, E. Riedel, et M. Schick, « Magnetic exponents of the two-dimensional q-state potts model », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 13, no. 6, p. L189, 1980.

[70] R. B. Pearson, « Conjecture for the extended potts model magnetic eigenvalue », *Phys. Rev. B*, vol. 22, no. 5, p. 2579, 1980.

[71] B. Nienhuis, « Analytical calculation of two leading exponents of the dilute potts model », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 15, no. 1, p. 199, 1982.

[72] D. Rapaport, « Cluster number scaling in two-dimensional percolation », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 19, no. 2, p. 291, 1986.

[73] F. Yonezawa, S. Sakamoto, et M. Hori, « Percolation in two-dimensional lattices. II. the extent of universality », *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 1, p. 650, 1989.

[74] S. Macleod et N. Jan, « Large lattice simulation of random site percolation », *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 9, no. 02, pp. 289–294, 1998.

[75] N. Jan, « Large lattice random site percolation », *Physica A*, vol. 266, no. 1-4, pp. 72–75, 1999.

[76] J. Hoshen, D. Stauffer, G. H. Bishop, R. J. Harrison, et G. D. Quinn, « Monte carlo experiments on cluster size distribution in percolation », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 12, no. 8, p. 1285, 1979.

[77] J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, et A. B. Harris, « Series study of percolation moments in general dimension », *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 13, p. 9183, 1990.

[78] C. D. Lorenz et R. M. Ziff, « Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the sc, fcc, and bcc lattices », *Phys. Rev. E*, vol. 57, no. 1, p. 230, 1998.

[79] H. Ballesteros, L. Fernández, V. Martín-Mayor, A. M. Sudupe, G. Parisi, et J. Ruiz-Lorenzo, « Scaling corrections : site percolation and ising model in three dimensions », *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 32, no. 1, p. 1, 1999.

[80] D. Tiggemann, « Simulation of percolation on massively-parallel computers », *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 12, no. 06, pp. 871–878, 2001.

[81] D. Tiggemann, « Percolation on growing lattices », *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 17, no. 08, pp. 1141–1150, 2006.

[82] J. A. Gracey, « Four loop renormalization of ϕ^3 theory in six dimensions », *Phys. Rev. D*, vol. 92, no. 2, p. 025012, 2015.

[83] S. Mertens et C. Moore, « Percolation thresholds and fisher exponents in hypercubic lattices », *Phys. Rev. E*, vol. 98, no. 2, p. 022120, 2018.

[84] J. Pan, S. D. Gupta, et M. Grant, « First-order phase transition in intermediate-energy heavy ion collisions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 6, p. 1182, 1998.

[85] J. Carmona, J. Richert, et A. Tarancón, « A model for nuclear matter fragmentation : phase diagram and cluster distributions », *Nucl. Phys. A*, vol. 643, no. 2, pp. 115–134, 1998.

[86] J. Borg, I. Mishustin, et J. Bondorf, « Nuclear liquid-gas phase transition within the lattice gas model », *Phys. Lett. B*, vol. 470, no. 1-4, pp. 13–19, 1999.

[87] F. Gulminelli, P. Chomaz, et V. Duflot, « Abnormal kinetic-energy fluctuations and critical behaviors in the microcanonical lattice gas model », *Europhys. Lett.*, vol. 50, no. 4, p. 434, 2000.

[88] R. M. Ziff et S. Torquato, « Percolation of disordered jammed sphere packings », *J. Phys. A Math*, vol. 50, no. 8, p. 085001, 2017.

[89] P. Colomer-de Simón et M. Boguñá, « Double percolation phase transition in clustered complex networks », *Phys. Rev. X*, vol. 4, no. 4, p. 041020, 2014.

[90] A. Einstein, « Theorie der opaleszenz von homogenen flüssigkeiten und flüssigkeitsgemischen in der nähe des kritischen zustandes », *Ann. Phys. (Berlin)*, vol. 338, no. 16, pp. 1275–1298, 1910.

Chapitre 5

Cinétique de l'agrégation

5.1 Introduction

Un phénomène d'agrégation se déroule généralement en plusieurs étapes appelées « *réactions élémentaires* ». Dans celles-ci, les espèces chimiques interagissantes se rencontrent en un point donné de l'espace simultanément pour former une nouvelle espèce chimique. Une réaction chimique correspond en général à une succession de ces réactions élémentaires au cours desquelles sont formées des espèces chimiques intermédiaires et temporaires. Cette succession est appelée chemin de réaction. L'étude de la cinétique chimique a pour principale vocation de caractériser ce chemin de réaction et de calculer la dynamique de transition d'un état chimique vers un autre. Celle-ci est caractérisée par des grandeurs appelées « *taux de transitions chimiques* » ou « *constantes de réactions chimiques* »[1].

De nombreuses avancées théoriques concernant l'étude des mécanismes des réactions chimiques et de la cinétique en général peuvent être évoquées : l'approximation des états stationnaires de Bodenstein et Lind[2], la théorie de Lindeman concernant les réactions unimoléculaires[3] ou encore celle de Michaelis et Menten concernant les réactions catalysées par des enzymes[4]. Les avancées historiques les plus importantes concernant le calcul des constantes de réactions élémentaires sont dues à Eyring, Evans et Polanyi qui ont développé la théorie de l'état de transition[5], à Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus avec la théorie RRKM[6–8], et à Marcus pour la théorie du taux de transfert électronique[9].

Nous nous intéressons spécifiquement à la cinétique du processus d'agrégation des extractants dans la phase organique en présence d'eau. La classe à laquelle appartient cette catégorie de systèmes correspond à celle des solutions de molécules tensioactives (ou surfactantes). Ces solutions peuvent comporter des structures similaires à des micelles (ou micelles inverses) qui sont des arrangements moléculaires comprenant un grand nombre de molécules surfactantes. La cinétique dans cette catégorie de systèmes a été largement étudiée depuis les années 1960 expérimentalement et théoriquement. Les techniques expérimentales étudient le retour du système vers l'équilibre après qu'il a subi une petite perturbation en température, pression, ou dans sa composition. Le retour à l'équilibre est suivi par des techniques basées sur la diffusion de la lumière, la fluorescence, la spectroscopie par ultrasons ou l'évolution de sa conductivité si le système contient des espèces ioniques[10–21]. Ces expériences ont notamment permis de mettre en évidence l'existence de deux types de processus correspondant à deux temps caractéristiques séparés par plusieurs ordres de grandeurs. Le processus correspondant aux temps courts est celui au cours duquel les micelles changent de taille *via* l'insertion ou l'expulsion d'une molécule surfactante. Celui correspondant aux temps longs est un processus au cours duquel le nombre de

micelles est modifié *via* la fusion ou la fission de ces dernières[10,11,16,22–25]. Des techniques basées sur la diffusion de neutrons aux petits angles et à haute résolution temporelle sur des solutions micellaires ont permis de mesurer les taux d'échanges de molécules surfactantes entre les différentes micelles. Ces échanges correspondent à des successions de réactions d'expulsion et d'insertion d'une molécule surfactante d'une micelle[26–28]. Les mécanismes associés au processus rapide sont donc aujourd'hui plutôt bien compris, en revanche, le mécanisme associé au processus lent l'est encore assez mal[25,29–31].

Les premiers travaux de recherche théoriques concernant la cinétique dans les solutions micellaires remontent au milieu des années 1970 avec le développement du modèle de l'association par insertions-expulsions successives proposé par Aniansson, Wall[22–24,32], et Teubner et Kahlweit[25,33,34]. Leurs théories ont été largement étendues par la suite[30,35–39]. Dans ces modèles, les réactions de fusion et de fission de micelles sont supposées négligeables ; seules les réactions d'insertion-expulsion de molécules surfactantes sont considérées. Ces théories permettent de prédire l'existence des deux processus aux deux échelles de temps caractéristiques précédement mentionnées. De plus, elles permettent d'estimer un temps caractéristique du processus rapide en bon accord avec les mesures expérimentales[24,40]. Elles ne permettent en revanche pas de retrouver un temps caractéristique du processus lent en bon accord avec les mesures expérimentales[24,25,30,40], ce qui suggère que le processus associé au temps lent relève plus de réactions de fusion et de fission que de réaction d'insertion et d'expulsion. Plusieurs modèles ont donc été développés par la suite afin d'inclure l'effet dû aux réactions de fusion et de fission aux modèles déjà existants d'insertion-expulsion[31,41,42], et il existe une récente revue à leurs sujets[38].

Plusieurs études par simulation de dynamique moléculaire de la cinétique/dynamique au sein des solutions micellaires ont été faites au cours de ces dernières années. Notamment afin de caractériser l'agrégation d'un système fait de molécules surfactantes depuis une configuration aléatoire de ces dernières[43–45] ou la réponse d'une micelle déjà formée à une perturbation[46–49]. D'autres études par dynamique moléculaire sur des systèmes à l'équilibre ou proche de l'équilibre ont modélisé les processus d'insertion-expulsion[50,51] ; d'autres encore ont estimé les taux de réaction des processus rapides par un comptage des évènements observés lors de la simulation d'une micelle unique ainsi que les taux des processus lents par des méthodes plus poussées[52,53].

Il a été montré qu'à partir de grandeurs, qu'il peut être facile d'obtenir par simulation moléculaire, telles que les fluctuations du nombre d'espèces d'un système chimique au cours du temps, il est possible d'évaluer des grandeurs associées à la cinétique de réactions se produisant dans ce système[54–57]. Cette méthode qui généralise la méthode de Kubo dans l'étude de la réponse linéaire pour la cinétique chimique a été développée, étendue et exploitée à plusieurs reprises depuis la fin des années 1960. Les constantes cinétiques de réactions chimiques ont ainsi été calculées à partir d'expériences par diffusion inélastique de la lumière[58–64]. Le modèle a ensuite été très rapidement utilisé pour étudier la cinétique des réactions d'hydratation/déshydratation de sulfates de zinc et de sulfate de manganèse[65,66] ; et été étendu de manière à étudier la cinétique des réactions réversibles d'adhésion du bromoéthane sur la molécule d'ADN (mais par fluorescence et non par diffusion inélastique de la lumière)[67].

Malgré ces diverses tentatives, il n'existe pas de méthodologie générale, ni de cadre global pour donner l'expression des grandeurs associées aux lois cinétiques macroscopiques à partir des fluctuations de grandeurs microscopiques. C'est à ce projet que nous souhaitons nous consacrer ici dans le cas du phénomène d'agrégation décrit par dynamique moléculaire.

Dans ce chapitre, nous nous proposons ainsi de développer une telle méthode et de l'appliquer aux systèmes simulés par dynamique moléculaire des phases organiques présentées dans le chapitre quatre ; et ce, afin de mesurer les constantes de réactions chimiques associées au processus d'agrégation - et des grandeurs dérivées de celles-ci. Nous rappelons que ces phases organiques contiennent de l'heptane, des molécules extractantes (DMDOHEMA) et quelques molécules d'eau extraites. Les molécules extractantes s'associent entre elles et forment des agrégats ; ceux-ci contiennent parfois des molécules d'eau. Les structures formées, bien qu'elles soient de petite taille en général, peuvent être assimilées à des micelles inverses, structures à laquelle la vaste bibliographie présentée dans l'introduction est consacrée.

Compte tenu des différentes façon d'obtenir les grandeurs cinétiques à partir des fluctuations microscopiques, trois approches sont proposées. La première considère uniquement des réactions d'insertion-expulsion évoquées plus haut et est construite à partir de la théorie de la cinétique chimique. La seconde considère ces mêmes réactions mais dans le cadre de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. La troisième considèrera également cette théorie mais sans faire d'hypothèse sur la nature des réactions chimiques. Dans un premier temps, afin d'introduire simplement ces concepts, la méthode des « *fluctuations cinétiques* » ainsi que la thermodynamique des processus irréversibles sont présentées par l'étude de deux exemples simples de réactions chimiques : un changement de conformation et une dimérisation. Dans un second temps, nous présentons la théorie des réactions d'insertion-expulsion évoquées plus haut ainsi que son extension afin qu'elle puisse être utilisée par la méthode des *fluctuations cinétiques* et de la thermodynamique des processus irréversibles. La dernière partie est consacrée aux résultats et discussions.

5.2 Cas des réactions simples

5.2.1 Méthode par la théorie cinétique

Cas d'un changement de conformation : $\mathrm{A} \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$

Nous considérons la réaction élémentaire suivante, au cours de laquelle une espèce chimique change de conformation (ou de configuration), en passant d'une forme A à une forme B, et réciproquement, selon la réaction :

$$\mathrm{A} \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B},$$

où k^+ et k^- correspondent respectivement aux taux des réactions directe et inverse. Dans ce qui suit, on note $N_\mathrm{A}(t)$ et $N_\mathrm{B}(t)$ les nombres des espèces sous les formes A et B au temps t. L'évolution temporelle de la composition du système est donnée par :

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k^+ N_\mathrm{A} + k^- N_\mathrm{B} \\ \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = \quad k^+ N_\mathrm{A} - k^- N_\mathrm{B} \end{cases} . \tag{5.1}$$

Lorsque le système atteint l'équilibre, il n'y a plus d'évolution nette de la composition du système :

$$\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{5.2}$$

$N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}$ et $N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$ correspondent respectivement aux nombres de constituants sous la forme A et B à l'équilibre. On détermine à partir de là, la relation liant la composition du système à l'équilibre aux taux de réaction :

$$k^{+}N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} = k^{-}N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}. \tag{5.3}$$

Cette relation, réarrangée, donne la loi d'action de masse de la réaction et la constante d'équilibre associée K^{eq} :

$$K^{\mathrm{eq}} = \frac{k^{+}}{k^{-}} = \frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}. \tag{5.4}$$

Une résolution de l'équation différentielle vérifiée par les fluctuations associées aux nombres de composés sous les formes A et de B, plutôt que par les nombres de composés sous les formes de A et B eux-mêmes, présente l'avantage de pouvoir être facilement liée aux théories de la réponse linéaire et de la thermodynamique des processus irréversibles.

En notant $N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}$ et $N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$ les nombres de composés sous les formes de A et B à l'équilibre, on peut définir les écarts de ces nombres par rapport à leurs valeurs à l'équilibre :

$$\begin{aligned} X_{\mathrm{A}} &= N_{\mathrm{A}} - N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} \\ X_{\mathrm{B}} &= N_{\mathrm{B}} - N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Le système étant fermé, le nombre total de constituants $N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}$ est constant, et l'on a : $X_{\mathrm{A}} + X_{\mathrm{B}} = 0$. On ne considérera donc que les fluctuations de la quantité de A. Les fluctuations de A, que l'on note maintenant X, suivent la loi d'évolution imposée par la dynamique des équations (5.6) :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k^{-}N_{\mathrm{A}} + k^{+}N_{\mathrm{B}} \\ &= -k^{-}\left(N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + X\right) + k^{+}\left(N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - X\right) \\ &= -X\left(k^{-} + k^{+}\right). \end{aligned} \tag{5.6}$$

Les fluctuations X vérifient donc une équation différentielle linéaire d'ordre un à coefficients constants et sans second membre. Par conséquent, l'expression de X est donné par :

$$X(t) = X(0)\mathrm{e}^{-t/\tau}, \tag{5.7}$$

où $\tau = 1/\left(k^{-} + k^{+}\right)$. Ainsi, après une fluctuation du système à l'équilibre d'amplitude $X(0)$, le système relaxera vers sa configuration à l'équilibre en un temps caractéristique de relaxation donné par τ.

Considérons maintenant la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations du nombre de constituants sous la forme A :

$$\chi(t) = \left\langle \left(N_{\mathrm{A}}(t) - N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}\right)\left(N_{\mathrm{A}}(0) - N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}\right)\right\rangle = \langle X(t)X(0)\rangle \tag{5.8}$$

En insérant l'expression des fluctuations donnée en (5.7) dans l'expression de la fonction d'autocorrélation ci-dessus, on obtient :

$$\chi(t) = \langle X(0)^2\rangle \mathrm{e}^{-t/\tau}. \tag{5.9}$$

La valeur de la fonction d'autocorélation à $t = 0$ correspond à la variance des fluctuations. En effet :

$$\begin{aligned} \chi(0) &= \left\langle \left(N_{\mathrm{A}}(0) - N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}\right)^2\right\rangle = \left\langle \left(N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + X(0) - N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}\right)^2\right\rangle = \langle X^2\rangle \\ &= \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2, \end{aligned} \tag{5.10}$$

car $\langle X \rangle = \langle N_{\rm A}(t) - N_{\rm A}^{\rm eq} \rangle = \langle N_{\rm A}(t) \rangle - N_{\rm A}^{\rm eq} = 0$.

Dans un système à pression et température constante, la moyenne d'ensemble de la variance des fluctuations est donnée par[54] :

$$\langle X^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}X X^2 {\rm e}^{-G/k_{\rm B}T}}{\int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}X {\rm e}^{-G/k_{\rm B}T}}, \tag{5.11}$$

où G correspond à l'enthalpie libre et $k_{\rm B}$ à la constante de Boltzmann. Dans le cas où nous considérons deux espèces, A et B, l'enthalpie libre est donnée par :

$$G = \mu_{\rm A} N_{\rm A} + \mu_{\rm B} N_{\rm B} \tag{5.12}$$

où $\mu_{\rm A}$ et $\mu_{\rm B}$ correspondent respectivement aux potentiels chimiques des espèces A et B (en termes de nombres de particules et non de moles). Les potentiels chimiques s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mu_{\rm A} &= \mu_{\rm A}^{\rm eq} + k_{\rm B}T \ln\left(\frac{N_{\rm A}^{\rm eq} + X}{N_{\rm A}^{\rm eq}}\right) \\ \mu_{\rm B} &= \mu_{\rm B}^{\rm eq} + k_{\rm B}T \ln\left(\frac{N_{\rm B}^{\rm eq} - X}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right), \end{aligned} \tag{5.13}$$

où $\mu_i^{\rm eq}$ correspond au potentiel chimique à l'équilibre de l'espèce i. Proche de l'équilibre, les fluctuations sont de suffisamment faible amplitude pour que l'on puisse écrire un développement au second ordre de l'enthalpie libre en fonction de la fluctuation :

$$\begin{aligned} G &= \mu_{\rm A}^{\rm eq} N_{\rm A}^{\rm eq} + \mu_{\rm B}^{\rm eq} N_{\rm B}^{\rm eq} \\ &+ X\left(\mu_{\rm A} - \mu_{\rm B}\right) + k_{\rm B}TX\left(\frac{N_{\rm A}^{\rm eq}}{N_{\rm A}^{\rm eq}} - \frac{N_{\rm B}^{\rm eq}}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right) \\ &+ k_{\rm B}t\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\rm A}^{\rm eq}} + \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right) + O\left(X^3\right) \\ &= \mu_{\rm A}^{\rm eq} N_{\rm A}^{\rm eq} + \mu_{\rm B}^{\rm eq} N_{\rm B}^{\rm eq} + k_{\rm B}T\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\rm N}^{\rm eq}} + \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right) + O\left(X^3\right). \end{aligned} \tag{5.14}$$

L'équation (5.11) prend alors la forme suivante :

$$\langle X^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}X X^2 {\rm e}^{-\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\rm N}^{\rm eq}} + \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right)}}{\int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}X {\rm e}^{-\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\rm N}^{\rm eq}} + \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq}}\right)}} = \frac{1}{N_{\rm N}^{\rm eq}} + \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq}} \tag{5.15}$$

Par ailleurs, une intégration de la fonction d'autocorrélation entre 0 et $+\infty$ donne :

$$\int_0^{\infty} {\rm d}t\ \chi(t) = \frac{\chi(0)}{k^- + k^+}. \tag{5.16}$$

Cette dernière relation entre l'intégrale de χ, le fait que $\langle X^2 \rangle = \chi(0)$, la loi d'action de masse et la relation (5.16) permettent d'écrire une expression de k^+, et respectivement k^-, faisant intervenir des observables du système qu'il est immédiat de calculer numériquement à partir d'une simulation moléculaire (la composition moyenne du système et l'intégrale de la fonction d'autocorrélation des fluctuations) :

$$k^+ = \frac{\chi(0)}{\int_0^{\infty} {\rm d}t\ \chi(t)} \frac{1}{1 + N_{\rm A}^{\rm eq}/N_{\rm B}^{\rm eq}} = \frac{1}{N_{\rm A}^{\rm eq} \int_0^{\infty} {\rm d}t\ \chi(t)} \tag{5.17}$$

$$k^- = \frac{\chi(0)}{\int_0^{\infty} {\rm d}t\ \chi(t)} \frac{1}{1 + N_{\rm B}^{eq}/N_{\rm A}^{eq}} = \frac{1}{N_{\rm B}^{\rm eq} \int_0^{\infty} {\rm d}t\ \chi(t)} \tag{5.18}$$

Cas d'une dimérisation : $\mathbf{A + B \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} C}$

Nous considérons maintenant une réaction élémentaire légèrement plus complexe. Elle fait intervenir trois espèces, A, B et C au cours de laquelle A et B peuvent s'associer de manière à former C, et où inversement C peut se dissocier en A + B :

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}.$$

Les équations d'évolution des quantités chimiques sont données par :

$$\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k^- C - k^+ N_\mathrm{A} N_\mathrm{B} = -\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t}, \tag{5.19}$$

d'où l'on peut déduire la loi d'action de masse :

$$K^\mathrm{eq} = \frac{k^+}{k^-} = \frac{N_\mathrm{C}^\mathrm{eq}}{N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}}. \tag{5.20}$$

D'une manière analogue au cas précédent, il est possible de calculer l'équation d'évolution vérifiée par les fluctuations :

$$\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}^{eq} + X_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = k^- \left(N_\mathrm{C}^\mathrm{eq} + X_\mathrm{C}\right) - k^+ \left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} + X_\mathrm{A}\right)\left(N_\mathrm{B}^\mathrm{eq} + X_\mathrm{B}\right). \tag{5.21}$$

Après un réarrangement et dans l'hypothèse où les fluctuations sont suffisamment faibles pour que seuls les termes d'ordre 1 soient non négligeables, l'équation d'évolution devient :

$$\frac{\mathrm{d}X_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = k^- X_\mathrm{C} - k^+ \left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} X_\mathrm{B} + N_\mathrm{B}^\mathrm{eq} X_\mathrm{A}\right) + O\left(X^2\right). \tag{5.22}$$

Comme dans le cas précédent, le système considéré est fermé et admet donc une loi de conservation :

$$N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B} - N_\mathrm{C} = \text{constante}. \tag{5.23}$$

En considérant la stœchiométrie de la réaction, on déduit le lien suivant entre les trois quantités fluctuantes : $X_\mathrm{A} = X_\mathrm{B} = -X_\mathrm{C}$. On pose donc $X = X_\mathrm{A}$. L'équation devient :

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = -k^- X - k^+ \left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} X + N_\mathrm{B}^\mathrm{eq} X\right) + O\left(X^2\right). \tag{5.24}$$

et la solution de la partie linéaire est naturellement donnée par :

$$X = X_0 \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{5.25}$$

où $\tau = \left(k^- + k^+ \left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} + N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}\right)\right)^{-1}$.

Nous considérons désormais la même approche que dans le cas précédant pour calculer X_0 : nous allons calculer la variance des fluctuations grâce à un développement limité de l'enthalpie libre au second ordre en fonction des fluctuations. L'enthalpie libre prend ici la forme :

$$G = \mu_\mathrm{A} N_\mathrm{A} + \mu_\mathrm{B} N_\mathrm{B} + \mu_\mathrm{C} N_\mathrm{C}, \tag{5.26}$$

et l'on exprime les potentiels chimiques en fonction des fluctuations :

$$\begin{aligned}
\mu_{\mathrm{A}} &= \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + X}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}\right), \\
\mu_{\mathrm{B}} &= \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + X}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}\right), \\
\mu_{\mathrm{C}} &= \mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}}T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} - X}{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}\right).
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Nous considérons un développement limité de ces derniers au second ordre. Après les avoir injectés dans l'expression de l'enthalpie libre ci-dessus, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
G &= \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} \\
&+ X\left(\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - \mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}\right) + k_{\mathrm{B}}TX\left(\frac{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} - \frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}\right) \\
&+ k_{\mathrm{B}}T\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}\right) + O\left(X^3\right) \\
&= \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}} \\
&+ k_{\mathrm{B}}TX + k_{\mathrm{B}}T\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}\right) + O\left(X^3\right)
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Il apparait ici une surprise : le préfacteur du terme d'ordre un des fluctuations ne s'annule pas contrairement au cas précédent ! Par conséquent, l'enthalpie libre n'est pas minimale pour $X = 0$ (donc à l'équilibre) ce qui est contradictoire avec le second principe de la thermodynamique. Il y a donc une incohérence dans notre description, qui conduit à une incohérence relative à l'extensivité de l'enthalpie libre. L'enthalpie libre est ici exprimée dans l'échelle des quantités de molécules. Cette échelle, similaire à l'échelle des concentrations, n'est valable que pour des solutions idéalement diluées, et viole par conséquent la relation de Gibbs-Duhem (et donc l'extensivité de l'enthalpie libre) si la quantité de molécules de solvant est omise. Il est alors possible de s'y prendre de deux manières afin de retrouver une théorie qui vérifie l'équation de Gibbs-Duhem : soit en réécrivant les potentiels chimiques dans *l'échelle des fractions molaires* (comme dans une phase gaz) ; soit en restant dans *l'échelle des nombres de molécules*, mais en prenant explicitement en compte les molécules du solvant dans le calcul. L'expression de l'enthalpie libre est alors donnée par :

$$G = \mu_{\mathrm{A}} N_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{B}} + \mu_{\mathrm{C}} N_{\mathrm{C}} + \mu_{\mathrm{solvent}} N_{\mathrm{solvent}}, \tag{5.29}$$

où μ_{A}, μ_{B} et μ_{C} sont donnés par les équations (5.27) et μ_{solvent} par la loi de Raoult. Un développement limité au second ordre en fonction de la fluctuation X donne :

$$\begin{aligned}
G &= \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{solvent}} N_{\mathrm{solvent}} \\
&+ X\left(\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - \mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}\right) + k_{\mathrm{B}}TX\left(\frac{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} - \frac{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}\right) \\
&+ k_{\mathrm{B}}T\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{eq}}}\right) + O\left(X^3\right)
\end{aligned} \tag{5.30}$$

On impose maintenant la relation de Gibbs-Duhem à pression et température constantes de sorte à déterminer l'expression de $\mu_{\mathrm{solvent}} N_{\mathrm{solvent}}$:

$$N_{\mathrm{A}}\,\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}\,\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}} + N_{\mathrm{C}}\,\mathrm{d}\mu_{\mathrm{C}} + N_{\mathrm{solvent}}\,\mathrm{d}\mu_{\mathrm{solvent}} = 0. \tag{5.31}$$

On obtient ainsi un :

$$N_{\text{solvent}}\mu_{\text{solvent}} = N_{\text{solvent}}\mu^{\star}_{\text{solvent}} - k_{\text{B}}TX\left(N_{\text{A}} + N_{\text{B}} + N_{\text{C}}\right), \tag{5.32}$$

avec $\mu^{\star}_{\text{solvent}}$ le potentiel chimique du solvant pur. Ainsi :

$$N_{\text{solvent}}\mu_{\text{solvent}} = N_{\text{solvent}}\mu^{\star}_{\text{solvent}} - k_{\text{B}}TX. \tag{5.33}$$

Le second terme en $-k_{\text{B}}TX$ compense précisément le terme d'ordre un en X dans l'équation (5.30). On obtient finalement une expression de l'enthalpie libre similaire à celle du cas précédent :

$$\begin{aligned} G &= \mu^{\text{eq}}_{\text{A}}N^{\text{eq}}_{\text{A}} + \mu^{\text{eq}}_{\text{B}}N^{\text{eq}}_{\text{B}} + \mu^{\text{eq}}_{\text{B}}N^{\text{eq}}_{\text{B}} + \mu^{\text{eq}}_{\text{solvent}}N^{\text{eq}}_{\text{solvent}} \\ &+ k_{\text{B}}T\frac{X^2}{2}\left(\frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{A}}} + \frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{B}}} + \frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{C}}}\right) + O\left(X^3\right). \end{aligned} \tag{5.34}$$

Par conséquent, la variance de la fluctuation est simplement donnée par :

$$\langle X^2\rangle = \frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{A}}} + \frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{B}}} + \frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{C}}} \tag{5.35}$$

Si l'on considère à nouveau la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations X, et que l'on reproduit le calcul de l'intégrale donnée par l'équation (5.16), on obtient des expressions pour les constantes cinétiques faisant intervenir les observables du système :

$$k^{+} = \frac{\chi(0)}{\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\ \chi(t)}\frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{B}} + N^{\text{eq}}_{\text{A}} + \frac{N^{\text{eq}}_{\text{B}}N^{\text{eq}}_{\text{A}}}{N^{\text{eq}}_{\text{C}}}}, = \frac{1}{\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\ \chi(t)}\frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{A}}N^{\text{eq}}_{\text{B}}} \tag{5.36}$$

$$k^{-} = \frac{\chi(0)}{\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\ \chi(t)}\frac{1}{1 + \frac{N^{\text{eq}}_{\text{C}}}{N^{\text{eq}}_{\text{B}}N^{\text{eq}}_{\text{A}}}\left(N^{\text{eq}}_{\text{B}} + N^{\text{eq}}_{\text{A}}\right)} = \frac{1}{\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\ \chi(t)}\frac{1}{N^{\text{eq}}_{\text{C}}}. \tag{5.37}$$

Les fonctions de Green-Kubo sont calculables par dynamique moléculaire.

5.2.2 Méthode par la théorie de la thermodynamique irréversible

Fondements de la thermodynamique des processus irréversibles par la cinétique chimique

Il est possible de reproduire les résultats de la section précédente en considérant les principes théoriques de la thermodynamique des phénomènes irréversibles développée par Onsager[68,69]. L'un des intérêts de cette approche est qu'elle est basée sur une théorie plus générale construite sur des considérations entropiques et qui, par conséquent, permet de faire moins d'hypothèses sur le système et ses phénomènes. Par exemple, elle ne spécifie par le chemin réactionnel suivi dans le système étudié. En revanche, elle n'est applicable qu'autour de l'équilibre, et pas sur l'ensemble du chemin de la réaction d'agrégation.

De manière générale, la différentielle de l'entropie de l'univers [a] est donnée par :

$$\mathrm{d}S = -\sum_i \frac{\mu_i}{T}\,\mathrm{d}N_i. \tag{5.38}$$

[a]. Pour un système isolé (E, V constants) l'entropie de l'univers est S, à T imposé, c'est $-F/T$ tandis qu'à P et T imposées, c'est $-G/T$ de telle sortes que la relation (5.38) est applicable dans tous les cas si l'on considère l'entropie de l'univers (voir page 21).

Si le système est le siège d'une seule réaction chimique l'expression de l'entropie ci-dessus peut-être réécrite en fonction de l'avancement ξ de la réaction :

$$\mathrm{d}S = -\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T}\,\mathrm{d}\xi \tag{5.39}$$

où ν_i correspond au coefficient stœchiométrique du composé i dans la réaction. Nous suivons le second principe de la thermodynamique, et considérons le taux de production d'entropie $\sigma = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \geq 0$.

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{5.40}$$

Si $\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T} = 0$, la variation d'entropie est nulle, le système est à l'équilibre et l'avancement de réaction ne varie plus : $\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = 0$. Il est donc raisonnable d'admettre que pour un système proche de l'équilibre - soit parce qu'il est le siège de fluctuations autour de l'équilibre, soit parce qu'il a subi une petite perturbation - il existe une relation linéaire entre les variations de l'avancement ξ et $\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T}$. Nous appelons L le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs :

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = L\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T}. \tag{5.41}$$

La thermodynamique des processus irréversibles considère le taux de production d'entropie par unité de temps $\sigma = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}$. La relation (5.40) est en fait un cas particulier de l'expression générale de ce taux de production d'entropie. Dans cette écriture, le taux de production d'entropie est le produit d'une grandeur appelée « *flux* » (ou « *flux généralisé* », ici $\nu_i = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$), généralement notée J_i et d'une « *force thermodynamique* » ($-\sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T}$), généralement notée X_i. On a ainsi

$$\sigma = \sum_i X_i J_i \geq 0. \tag{5.42}$$

Les forces thermodynamiques représentent des grandeurs à l'origine de variations connues par le système. Par exemple une différence de potentiel électrique qui sera à l'origine d'un flux de charges électriques, un gradient de température à l'origine d'un flux de chaleur dans le système, une force de pression qui entrainera une variation de volume, ou encore une affinité chimique entrainant des réactions chimiques à l'origine d'une variation de la composition du système. Les flux généralisés, eux, correspondent aux variations que subit le système en un temps infinitésimal $\mathrm{d}t$, à la suite des forces thermodynamiques auxquelles il est soumis. Par exemple les flux de charges électriques et de chaleurs évoqués ci-dessus (qui correspondent tous les deux à de véritables flux d'un point du point de vue de la physique des phénomènes de transport), mais plus généralement, les flux peuvent désigner les variations de volume $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$ que subit le système ou encore les variations dans la composition du système $\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t}$.

Un système à l'équilibre est, par définition, un système qui ne fait plus apparaitre de variations nettes ; autrement dit, les flux ou les forces thermodynamiques qui le caractérisent sont tous nuls. Il est donc raisonnable d'admettre que, pour un système proche de l'équilibre, il existe une relation linéaire entre X_i et J_i :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \tag{5.43}$$

où L_{ij} sont les coefficients de proportionnalités entre les flux et les forces thermodynamiques appelés coefficients phénoménologiques[70]. Il est important de noter que les équations (5.43) signifient qu'un flux J_i irréversible se produisant dans un système hors (mais proche) de l'équilibre peut être non seulement causé par la force thermodynamique à laquelle il est associé, X_i, mais aussi aux autres forces thermodynamiques que rencontre le système. Un exemple connu depuis le XIXe siècle d'un tel couplage entre les flux d'un système chimique est l'effet thermoélectrique, dont le traitement théorique rigoureux par Onsager en 1931 est à l'origine du développement de la thermodynamique des processus irréversibles[68,69]. On doit notamment à Onsager les équations (5.43) que l'on appelle équations phénoménologiques, et la mise en évidence de l'importante symétrie rencontrée par les coefficients phénoménologiques :

$$L_{ij} = L_{ji}. \tag{5.44}$$

Celle-ci est une conséquence de l'invariance par renversement du temps des équations du mouvement des constituants microscopiques du système, aussi appelé principe de réversibilité microscopique. Cette symétrie des coefficients phénoménologiques, communément appelée relation de réciprocité d'Onsager, est l'une des propriétés les plus remarquables de ces coefficients et est à l'origine d'un grand nombre de résultats de la physique moderne. Une autre conséquence importante de l'écriture de flux selon l'équation (5.43) est que, pour un système proche de l'équilibre, le taux de production d'entropie définie équation (5.42) devient :

$$\sigma = \sum_{i,j} X_i L_{ij} X_j. \tag{5.45}$$

Cette représentation sous forme quadratique du taux de production d'entropie, pris avec le second principe de la thermodynamique et les relations de réciprocité d'Onsager, impose des contraintes aux coefficients phénoménologiques : $L_{ii} \geq 0$ et plus généralement que la matrice dont les coefficients sont L_{ij} est définie positive. Appliquons maintenant ce formalisme pour un système dans lequel se produit la réaction :

$$\mathrm{A} \underset{\boldsymbol{k}^-}{\overset{\boldsymbol{k}^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

dans l'hypothèse où seule la composition est libre de varier (car équilibrée thermiquement et mécaniquement), le taux de production d'entropie (de l'univers) est donné par :

$$\sigma = -\frac{1}{T}\left(\mu_{\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} + \mu_{\mathrm{B}}\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t}\right). \tag{5.46}$$

Dans la mesure où l'on considère un système dans lequel le nombre de constituants est conservé ($N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}} = \text{constante}$), $\mathrm{d}N_{\mathrm{A}} = -\mathrm{d}N_{\mathrm{B}}$, et le taux de production d'entropie devient :

$$\sigma = \frac{\mu_{\mathrm{B}} - \mu_{\mathrm{A}}}{T}\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}, \tag{5.47}$$

d'où l'on identifie, en suivant le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles, $\frac{\mu_{\mathrm{B}}-\mu_{\mathrm{A}}}{T}$ comme une force thermodynamique ; et $\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}$ comme le flux thermodynamique engendré par cette dernière. Ils sont liés entre eux par l'équation phénoménologique :

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = L\frac{\mu_{\mathrm{B}} - \mu_{\mathrm{A}}}{T}, \tag{5.48}$$

dans l'hypothèse où le système est proche de l'équilibre avec L le coefficient phénoménologique.

Il est possible d'exprimer ce coefficient d'Onsager en fonction des constantes cinétiques de réaction et ainsi, d'une part, de lier la thermodynamique des processus irréversibles au formalisme de la cinétique classique, mais aussi de calculer la valeur du coefficient phénoménologique si l'on connait les taux de réaction, et réciproquement. Cela nécessite cependant d'exprimer à nouveau le terme de force en fonction des paramètres cinétiques utilisés dans les premières pages de ce chapitre. Proche de l'équilibre et dans l'hypothèse d'une forte dilution, les potentiels chimiques intervenant dans l'expression de la force thermodynamique se réécrivent :

$$\mu_i = \mu_i^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}} T \ln\left(\frac{N_i}{N_i^{\mathrm{eq}}}\right), \tag{5.49}$$

où μ_i^{eq} correspond au potentiel chimique à l'équilibre de l'espèce i (en termes de nombre de particules). Comme dans la section précédente, les nombres d'espèces sous les formes A et B sont exprimés en fonction de leurs valeurs à l'équilibre et des fluctuations de A notées X :

$$N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + X, \tag{5.50}$$
$$N_{\mathrm{B}} = N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - X. \tag{5.51}$$

Proche de l'équilibre, les fluctuations sont de petite amplitude et les potentiels chimiques peuvent être écrits comme des développements limités des fluctuations X au premier ordre :

$$\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}} T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + X}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}\right) = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}} T \frac{X}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + O\left(X^2\right) \tag{5.52}$$
$$\mu_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - k_{\mathrm{B}} T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - X}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}\right) = \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}} - k_{\mathrm{B}} T \frac{X}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}} + O\left(X^2\right) \tag{5.53}$$

L'équation phénoménologique devient alors :

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = -L k_{\mathrm{B}} \left(\frac{1}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}\right) X + O\left(X^2\right). \tag{5.54}$$

Après identification entre les paramètres de l'équation différentielle (5.54) ci-dessus et ceux de l'équation (5.7), la relation entre le coefficient phénoménologique et les constantes de réaction peut être établie :

$$L = \frac{k^+ + k^-}{k_{\mathrm{B}} \left(\frac{1}{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}\right)} \tag{5.55}$$

Cette méthode peut être appliquée de manière équivalente au cas de la réaction

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{\boldsymbol{k^-}}{\overset{\boldsymbol{k^+}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}.$$

On considère dans un premier temps le taux de production d'entropie :

$$\sigma = -\frac{1}{T}\left(\mu_{\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} + \mu_{\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} + \mu_{\mathrm{C}} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t}\right). \tag{5.56}$$

Les variations des espèces sont liées entre elles par les équations cinétiques (5.19) ; $\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t}$ et $\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t}$ peuvent donc être exprimée en fonction de $\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}$. On obtient alors :

$$\sigma = \frac{\mu_\mathrm{C} - \mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{A}}{T} \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}. \tag{5.57}$$

On identifie, de la même manière que dans le cas précédent, les forces et les flux thermodynamiques, et l'on déduit l'équation phénoménologique :

$$\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = L \frac{\mu_\mathrm{C} - \mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{A}}{T}. \tag{5.58}$$

On réécrit cette dernière équation en fonction de $X = N_\mathrm{A} - N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}$, les fluctuations de la quantité A :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} + X\right) &= \frac{L}{T}\left(\mu_\mathrm{C}^\mathrm{eq} + k_\mathrm{B}T \ln\left(1 - \frac{N_\mathrm{C}}{N_\mathrm{C}^\mathrm{eq}}\right)\right) \\ &- \frac{L}{T}\left(\mu_\mathrm{B}^\mathrm{eq} + k_\mathrm{B}T \ln\left(1 + \frac{X}{N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}}\right)\right) \\ &- \frac{L}{T}\left(\mu_\mathrm{A}^\mathrm{eq} + k_\mathrm{B}T \ln\left(1 + \frac{X}{N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}}\right)\right). \end{aligned} \tag{5.59}$$

Et l'on développe au premier ordre dans la limite des petites fluctuations :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} &= \frac{L}{T}\left(\mu_\mathrm{C}^\mathrm{eq} - \mu_\mathrm{B}^\mathrm{eq} - \mu_\mathrm{A}^\mathrm{eq} - k_\mathrm{B}TX\left(\frac{1}{N_\mathrm{C}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}}\right)\right) + O(X^2) \\ &= -Lk_\mathrm{B}\left(\frac{1}{N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{C}^\mathrm{eq}}\right)X + O(X^2), \end{aligned} \tag{5.60}$$

Par identification avec l'équation (5.24), on obtient :

$$L = \frac{k^- + k^+\left(N_\mathrm{A}^\mathrm{eq} + N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}\right)}{k_\mathrm{B}\left(\frac{1}{N_\mathrm{A}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{B}^\mathrm{eq}} + \frac{1}{N_\mathrm{C}^\mathrm{eq}}\right)}. \tag{5.61}$$

Cette relation donne une façon simple de calculer, avec les relations (5.37) la valeur du coefficient phénoménologique par dynamique moléculaire.

5.3 Cas des réactions d'association par insertions-expulsions successives

5.3.1 Modèle cinétique

Dans une première modélisation, nous considérons explicitement $n-1$ réactions d'insertions-expulsions au cours desquelles des monomères réagissent avec des agrégats faits de $j-1$ molécules extractantes, ce qui conduit à la formation de j-mères, des agrégats faits de j molécules extractantes. Au cours de ces mêmes réactions des j-mères se dissocient en $(j-1)$-mères et monomères.

Nous supposons ici que cette hypothèse est vérifiée dans la mesure où les monomères constituent l'espèce la plus représentée dans le système. Ils interviennent par conséquent dans une majorité de réactions ce qui permet de négliger les réactions de fusion et de fission. Le processus d'agrégation est donc donné par :

$$\begin{aligned} 2\mathrm{A}_1 &\underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2 \\ \mathrm{A}_2 + \mathrm{A}_1 &\underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_3 \\ &\vdots \\ \mathrm{A}_{n-1} + \mathrm{A}_1 &\underset{k_n^-}{\overset{k_n^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_n \quad , \end{aligned}$$

où A_j symbolise un agrégat composé de j molécules extractantes, A_1 symbolise un monomère, et où k_i^+, et k_i^- sont respectivement les taux d'insertion et d'expulsion correspondants. Nous introduisons N_i qui correspond au nombre d'agrégats composé de i extractants, et $r_j = k_j^+ N_1 N_{j-1} - k_j^- N_j$ (pour $2 \leq j \leq n$), qui peut être vu comme un flux, dans l'espace du nombre d'espèces (ou de la composition), du nombre d'espèces passant d'une taille $j-1$ à une taille j par unité de temps de sorte de pouvoir écrire les équations d'évolution temporelle de la composition du système comme suit :

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -r_2 - \sum_{i=2}^{n} r_i, \\ \dot{N}_i &\overset{j\geqq 2}{=} r_{i-1} - r_i, \end{aligned} \tag{5.62}$$

où N_j correspond au nombre d'agrégats de taille i (composés par i molécules extractantes), et où $\dot{N}_i = \frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t}$ est la dérivée du nombre d'agrégats de taille i par rapport au temps t. Lorsque le système est à l'équilibre, le système n'évolue plus au cours du temps. On note N_i^{eq} le nombre d'espèces de taille i à l'équilibre, et l'on a :

$$k_i^+ N_1^{\mathrm{eq}} N_{i-1}^{\mathrm{eq}} = k_i^- N_j^{\mathrm{eq}} \ \forall i \geq 2. \tag{5.63}$$

Nous introduisons également les fluctuations relatives du nombre d'espèces de taille i :

$$x_i = \frac{N_i}{N_i^{\mathrm{eq}}} - 1 = \frac{\delta N_i}{N_i^{\mathrm{eq}}}, \tag{5.64}$$

où δN_i correspond aux fluctuations absolues. Les flux r_i peuvent être réécrits en fonction des fluctuations :

$$r_j = k_j^+ N_1^{\mathrm{eq}} N_{j-1}^{\mathrm{eq}} \left(x_1 + 1\right)\left(x_{j-1} + 1\right) - k_j^- N_j^{\mathrm{eq}} \left(x_j - 1\right), \tag{5.65}$$

En utilisant les équations d'équilibre (5.63), et dans l'hypothèse où le système est suffisamment proche de l'équilibre pour que seuls les termes au premier ordre en x soient non négligeables, les expressions des flux deviennent :

$$r_i = k_{i+1}^+ N_1^{\mathrm{eq}} N_{i+1}^{\mathrm{eq}} \left(x_1 + x_{i-1} - x_i\right) + O\left(x^2\right). \tag{5.66}$$

Nous considérons un système fermé dans lequel le nombre total d'extractants initialement introduits, N_1^{tot}, est conservé. Par conséquent, la taille maximale que peut prendre un agrégat est n tel que $n \leq N_1^{\mathrm{tot}}$. Les nombres d'espèces vérifient donc la loi de fermeture :

$$N_1 + \sum_{k=2}^{n} k N_k = N_1^{\mathrm{tot}}. \tag{5.67}$$

La relation de fermeture ci-dessus permet d'exprimer les fluctuations du nombre de monomères x_1 en fonction des fluctuations des nombres des autres espèces :

$$x_1 = -\sum_{k=2}^{n} kN_k^{\mathrm{eq}}/N_1^{\mathrm{eq}} x_k = -\sum_{k=2}^{n} \alpha_k^{\mathrm{eq}} x_k, \tag{5.68}$$

où l'on introduit $\alpha_k^{\mathrm{eq}} = kN_k^{\mathrm{eq}}/N_1^{\mathrm{eq}}$. Cette réécriture permet de réduire l'écriture des flux à une expression ne faisant intervenir que les fluctuations des espèces composés d'au moins deux extractants :

$$r_i = k_{i+1}^{+} N_1^{\mathrm{eq}} N_{i+1}^{\mathrm{eq}} \left(x_{i-1} - x_i - \sum_{k=2}^{n} \alpha_k^{\mathrm{eq}} x_k \right). \tag{5.69}$$

Celle-ci offre la possibilité d'entrer dans un formalisme matriciel, dans lequel l'équation ci-dessus correspond à une relation de passage entre l'espace de fluctuations x_i, et des flux, r_i :

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_n \end{pmatrix} = \mathrm{AB} \begin{pmatrix} x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \tag{5.70}$$

où A et B sont des matrices dont les expressions sont données par :

$$\mathrm{A} = \begin{pmatrix} k_2^{+} N_1^{\mathrm{eq}2} & & & 0 \\ & k_3^{+} N_1^{\mathrm{eq}} N_2^{\mathrm{eq}} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & k_n^{+} N_1^{\mathrm{eq}} N_{n-1}^{\mathrm{eq}} \end{pmatrix}, \tag{5.71}$$

$$\mathrm{B} = \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{\mathrm{eq}} - 1 & -2\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -2\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -2\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ 1 - 2\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} - 1 & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & 1 - \alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} - 1 & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} - 1 \end{pmatrix}. \tag{5.72}$$

Il est alors possible d'écrire matriciellement l'équation d'évolution des fluctuations, x_i ($i \geq 2$) après un réarrangement de l'équation (5.62), et après avoir ré-exprimé les flux r_i à l'aide l'équation (5.70) :

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &\overset{j\geq 2}{=} r_{i-1} - r_i \\ N_i^{\mathrm{eq}} \dot{x}_i &\overset{j\geq 2}{=} (\mathrm{AB}x)_{i-1} - (\mathrm{AB}x)_i \,. \end{aligned} \tag{5.73}$$

On introduit la matrice M telle que :

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \vdots \\ \dot{x}_n \end{pmatrix} = \mathrm{M} \cdot \begin{pmatrix} x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \tag{5.74}$$

où

$$
\begin{aligned}
\mathrm{M} \;=\; & \begin{pmatrix} k_2^+ (N_1^{\mathrm{eq}})^2/N_2^{\mathrm{eq}} & & & 0 \\ & k_3^+ N_1^{\mathrm{eq}} N_2^{\mathrm{eq}}/N_3^{\mathrm{eq}} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & k_n^+ N_1^{\mathrm{eq}} N_{n-1}^{\mathrm{eq}}/N_n^{\mathrm{eq}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{\mathrm{eq}} - 1 & -2\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -2\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -2\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ 1-\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} - 1 & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & 1-\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} - 1 & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} - 1 \end{pmatrix} \\
- \; & \begin{pmatrix} k_3^+ N_1^{\mathrm{eq}} & & & & 0 \\ & k_4^+ N_1^{\mathrm{eq}} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & k_n^+ N_1^{\mathrm{eq}} & \\ 0 & & & & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1-\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} - 1 & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & 1-\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} - 1 & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} - 1 \\ & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{5.75}
$$

Dans l'espace de Laplace, l'équation ci-dessus devient :

$$
(s\mathrm{Id} - \mathrm{M}) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{x}_2 \\ \tilde{x}_3 \\ \vdots \\ \tilde{x}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2(t=0) \\ x_3(t=0) \\ \vdots \\ x_n(t=0) \end{pmatrix}, \tag{5.76}
$$

où s correspond au temps inverse et où l'on a considéré la convention $\left(\tilde{f}(s) = \int_0^\infty \mathrm{d}t f(t)\mathrm{e}^{-st}\right)$ pour la transformée de Laplace. Si l'on considère $c_{ij}^x(t)$, la fonction de corrélation entre les fluctuations de la quantité étiquetée par i, x_i, avec les fluctuations de la quantité étiquetée par j, x_j, il est possible d'établir, comme dans la section précédente, une relation entre les taux de réaction r_i et les observables numériques du système présent dans la matrice M. L'intégral de $c_{ij}^x(t)$ entre 0 et $+\infty$ peut être vue comme le produit entre la valeur de fluctuations j au temps 0, et la transformée de Laplace, pour $s = 0$, des fluctuations i. Il suffit alors d'inverser l'équation (5.76) pour obtenir une relation entre des observables numériques et les coefficients de M :

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty \mathrm{d}t c_{ij}^x &= \int_0^\infty \mathrm{d}t \langle x_i(t) x_j(0) \rangle \\
&= \langle \tilde{x}_i(s=0) x_j(0) \rangle = -\left(\mathrm{M}\right)_{ik}^{-1} \langle x_k(0) x_j(0) \rangle \\
&= -\left(\mathrm{M}\right)_{ik}^{-1} c_{kj}(t=0).
\end{aligned} \tag{5.77}
$$

Cette dernière relation peut être arrangée de manière à faire explicitement apparaitre les taux de réaction sur la diagonale d'une matrice que nous appellerons K :

$$
\mathrm{K} = \begin{pmatrix} k_2^+ & & & 0 \\ & k_3^+ & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & k_n^+ \end{pmatrix} = -\mathrm{c}^x(0) \cdot \left(\int \mathrm{c}^x\right)^{-1} \cdot \left(\mathrm{M}'\right)^{-1}, \tag{5.78}
$$

où $\mathrm{c}^x(0)$ est une matrice dont les coefficients sont les valeurs des corrélations au temps $t = 0$, et $\left(\int \mathrm{c}^x\right)$ est une matrice dont les coefficients correspondent aux valeurs des intégrales des corrélations. M′ est une matrice qui est donnée par :

$$
\begin{aligned}
\mathrm{M}' \;=\; & \begin{pmatrix} (N_1^{\mathrm{eq}})^2/N_2^{\mathrm{eq}} & & & 0 \\ & N_1^{\mathrm{eq}} N_2^{\mathrm{eq}}/N_3^{\mathrm{eq}} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & N_1^{\mathrm{eq}} N_{n-1}^{\mathrm{eq}}/N_n^{\mathrm{eq}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{\mathrm{eq}} - 1 & -2\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -2\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -2\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ 1-\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} - 1 & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & 1-\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} - 1 & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} - 1 \end{pmatrix} \\
- \; & \begin{pmatrix} 0 & & & & & 0 \\ N_1^{\mathrm{eq}} & 0 & & & & \\ 0 & N_1^{\mathrm{eq}} & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & N_1^{\mathrm{eq}} & 0 & \\ 0 & & & 0 & N_1^{\mathrm{eq}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1-\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} - 1 & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & 1-\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} - 1 & \cdots & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_2^{\mathrm{eq}} & -\alpha_3^{\mathrm{eq}} & -\alpha_4^{\mathrm{eq}} & & -\alpha_n^{\mathrm{eq}} - 1 \\ & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{5.79}
$$

Nous obtenons donc une relation entre les taux de réaction et les observables du système qui est exacte dans l'approximation des réactions d'association par insertions-expulsions successives mais dont l'écriture est assez compliquée. On retiendra qu'il est possible de calculer les coefficients d'une matrice K dont les termes diagonaux sont tels que $K_{ii} = k_{i+1}^{+}$ et dont les termes non diagonaux sont nuls ($K_{ij} \overset{i\neq j}{=} 0$). Nous avons ainsi généralisé l'approche présentée dans la partie précédente pour les cinétiques chimiques simples au cas des cinétiques chimiques multiples par insertions-expulsions successives. Il est ainsi théoriquement possible de calculer les valeurs des constantes cinétiques de réactions à partir de simulation de dynamique moléculaire.

Un autre chemin pour le calcul de grandeurs liées aux taux des réactions d'association par insertions-expulsions successives à partir de données issues de simulations de dynamique moléculaire est possible. Il est construit sur les principes de la thermodynamique des processus irréversibles et a l'avantage de faire appel à des calculs plus simples que ceux présentés ci-dessus. Il nécessite cependant de considérer les avancements de réaction plutôt que la composition du système, et il n'est applicable que dans les cas de systèmes proches de l'équilibre.

5.3.2 Modèle thermodynamique de l'agrégation

Dans une étude de 1979 portant sur le processus de relaxation dans les solutions micellaires, Teubner dérive une relation générale entre les avancements des réactions et les nombres d'espèces pour les réactions d'agrégation par insertions-expulsions successives [33] :

$$N_i = N_i^{\mathrm{eq}} + \sum_{j=2}^{n} \nu_{ij} \xi_j, \tag{5.80}$$

où μ_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i, ou de l'agrégat de taille i, dans la réaction j, tandis que ξ_j correspond à l'avancement de la réaction j ($2 \leq j \leq n$) :

$$\mathrm{N}_1 + \mathrm{N}_{i-1} \underset{k_i^-}{\overset{k_i^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{N}_i.$$

Nous nous plaçons dans la même situation que dans ce qui précède et nous considérons le taux de production d'entropie. Ce dernier peut être exprimé en fonction des avancements de réaction grâce à l'équation (5.80) :

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \mu_i \frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=2}^{n} \mu_i \nu_{ij} \frac{\mathrm{d}\xi_j}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=2}^{n} X_j J_j. \tag{5.81}$$

On pose $X_j = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_{ij}$ et $J_i = \frac{\mathrm{d}\xi_j}{\mathrm{d}t}$, respectivement la force et le flux thermodynamique. On a donc

$$\sigma = \sum_{j=2}^{n} X_j J_j, \tag{5.82}$$

et

$$\frac{\mathrm{d}\xi_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{k=2}^{n} L_{ij} X_j, \tag{5.83}$$

où L_{ij} correspondent aux coefficients phénoménologiques.

On écrit maintenant les forces thermodynamiques en fonction des avancements de réaction :

$$X_j = -\frac{1}{T}\sum_{k=2}^{n}\nu_{kj}\mu_k = -\frac{1}{T}\sum_{k=2}^{n}\nu_{kj}\left(\mu_j^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{N_k}{N_k^{\mathrm{eq}}}\right)\right). \tag{5.84}$$

Dans l'hypothèse où les fluctuations sont de faibles amplitudes, les potentiels chimiques sont développés comme suit :

$$\ln\left(\frac{N_k}{N_k^{\mathrm{eq}}}\right) = \frac{\delta N_k}{N_k^{\mathrm{eq}}} + O\left(\delta N_k^2\right), \tag{5.85}$$

d'où l'on peut identifier la force thermodynamique :

$$X_j = -k_{\mathrm{B}}\sum_{k=2}^{n}\nu_{kj}\frac{\delta N_k}{N_k^{\mathrm{eq}}}. \tag{5.86}$$

On utilise maintenant les relations de passages entre l'espace des quantités chimiques et celui des avancements de réaction :

$$\begin{aligned}
\delta N_1 &= -\xi_2 - \sum_{i=2}^{n}\xi_n \\
\delta N_i &= \xi_i - \xi_{i-1} \quad (2 \le i \le n-1) \\
\delta N_n &= \xi_n \\
\xi_i &= \sum_{j=i}^{n}\delta N_j \quad (2 \le i \le n),
\end{aligned} \tag{5.87}$$

de sorte de d'écrire l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\xi}_i = Q_{ij}\xi_j, \tag{5.88}$$

où

$$Q_{ij} = -k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\sum_{k=2}^{n}L_{ik}}{N_1^{\mathrm{eq}}}\delta_{2j} + \frac{L_{i2}+\sum_{k=2}^{n}L_{ik}}{N_1^{\mathrm{eq}}} + \frac{L_{ij}-L_{ij-1}}{N_{j-1}^{\mathrm{eq}}} + \frac{L_{ij}-L_{ij+1}}{N_j^{\mathrm{eq}}}\right). \tag{5.89}$$

Dans cette dernière équation, $L_{jn+1} = 0$ et $L_{j1} = 0$ pour tout $2 \le j \le n$. Nous considérons maintenant $\tilde{\xi}_i$, la transformée de Laplace de ξ_i, et nous suivons la même voie que dans la section précédente de manière à écrire une relation entre les constantes phénoménologiques ci-dessus et les observables numériques présentes dans les fonctions de corrélation des avancements de réaction $c_{ij}^{\xi}(t) = \langle\xi_i(t)\xi_j(0)\rangle$.

$$Q_{ij} = \sum_{k=2}^{n}\left(c^{\xi}(0)\right)_{ik}\left(\int_0^{\infty}\mathrm{d}t c^{\xi}(t)\right)^{-1}_{kj}. \tag{5.90}$$

Cette méthode est intéressante et plus souple que celle décrite dans la section précédente. Une résolution numérique de l'équation (5.89) permet de calculer les coefficients de la matrice des coefficients phénoménologues et de vérifier le principe de réciprocité. Il est par ailleurs possible que les résultats issus de cette méthode soient plus fiables que ceux issus de la méthode développée dans la section précédente d'un point de vue numérique ; et ce, dans la mesure où l'on considère les avancements de réactions plutôt la composition du système. En effet, ces derniers sont des combinaisons linéaires des fluctuations du

nombre d'agrégats. Il est donc possible que le bruit statistique soit réduit par ce changement d'espace. Par ailleurs, tout comme la méthode décrite dans la section précédente, nous avons conservé l'hypothèse selon laquelle le processus à l'équilibre considéré se fait par insertions-expulsions successives. Dans une dernière approche, allons considérer un cas plus général qui ne fait plus aucune hypothèse concernant la nature des réactions chimiques au sein du système.

5.3.3 Modèle général de l'agrégation

Dans cette dernière voie, nous considérons que toutes les réactions sont possibles, et pas seulement les réactions par insertions-expulsions successives de monomères :

$$\mathrm{N}_i + \mathrm{N}_j \rightleftarrows \mathrm{N}_{i+j}$$

Nous sommes toujours dans la situation où le système maximise son entropie en faisant varier sa composition, N_1, N_2, ..., N_n avec la contrainte :

$$N_1 + \sum_{k=2}^{n} k N_k = N_1^{\mathrm{tot}}, \tag{5.91}$$

indiquant que le système est fermé. On considère le taux de production d'entropie :

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{n} \frac{\mu_k}{T} \frac{\mathrm{d}N_k}{\mathrm{d}t}. \tag{5.92}$$

Après avoir injecté l'équation (5.91) dans l'expression du taux de production d'entropie, on obtient :

$$\sigma = -\sum_{k=2}^{n} \frac{(\mu_k - k\mu_1)}{T} \frac{\mathrm{d}N_k}{\mathrm{d}t}, \tag{5.93}$$

où l'on identifie les forces thermodynamiques, $F_k = -\frac{(\mu_k - k\mu_1)}{T}$, et les flux thermodynamiques $J_k = \frac{\mathrm{d}N_k}{\mathrm{d}t}$. Par conséquent, les équations phénoménologiques sont données par :

$$\dot{N}_i = -L_{ij} \left(\frac{\mu_j - j\mu_1}{T} \right), \tag{5.94}$$

avec L_{ij} la matrice des coefficients phénoménologiques. Contrairement au cas précédent, cette approche est plus simple car elle ne présuppose aucun mécanisme réactionnel particulier. Elle considère en revanche une loi de conservation entre les différentes espèces. On reproduit le même développement proche de l'équilibre des potentiels chimiques des forces thermodynamiques que dans les sections précédentes :

$$\mu_i = \mu_i^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}} T \ln \left(\frac{N_i^{\mathrm{eq}} + \delta N_i}{N_i^{\mathrm{eq}}} \right) = \mu_i^{\mathrm{eq}} + k_{\mathrm{B}} T \frac{\delta N_i}{N_i^{\mathrm{eq}}} + O\left(\delta N_i^2\right), \tag{5.95}$$

où $\delta N_i = N_i^{\mathrm{eq}} - N_i$ correspond à la déviation du nombre d'agrégats de taille i par rapport à sa valeur à l'équilibre. L'expression phénoménologique devient :

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &= -L_{ij} \left(\frac{\mu_j^{\mathrm{eq}} - j\mu_1^{\mathrm{eq}}}{T} + k_{\mathrm{B}} T \frac{\frac{\delta N_j}{N_j^{\mathrm{eq}}} - j\frac{\delta N_1}{N_1^{\mathrm{eq}}}}{T} \right) \\ &= -k_{\mathrm{B}} L_{ij} \left(\frac{\delta N_j}{N_j^{\mathrm{eq}}} - j\frac{\delta N_1}{N_1^{\mathrm{eq}}} \right), \end{aligned} \tag{5.96}$$

car $\mu_j^{\mathrm{eq}} - j\mu_1^{\mathrm{eq}} = 0$. On réinjecte à nouveau la relation de fermeture (5.91), et l'on a :

$$\frac{\mathrm{d}\delta N_i}{\mathrm{d}t} = -\sum_{j=2}^{n} a_{ij}\delta N_j, \tag{5.97}$$

où $a_{ij} = k_{\mathrm{B}}\left(\sum_{k=2}^{n} L_{ik}\frac{jk}{N_1^{\mathrm{eq}}} + \frac{L_{ij}}{N_j^{\mathrm{eq}}}\right)$.

On considère maintenant, $\delta\tilde{N}_i$, la transformée de Laplace de δN_i, et $c_{ij}^{\delta}(t) = \langle \delta N_i(t)\delta N_j(0)\rangle$, les corrélations temporelles entre les fluctuations. On établit ensuite la relation entre les coefficients phénoménologiques et les observables numériques du système :

$$a_{ij} = \sum_{k=2}^{n} \left(c^{\delta}(0)\right)_{ik} \left(\int_0^{\infty} \mathrm{d}t c^{\delta}(t)\right)^{-1}_{kj}. \tag{5.98}$$

Cette méthode est la plus généralement applicable. En effet, elle ne requiert aucune hypothèse sur les chemins réactionnels. De plus, elle présente l'avantage de mener à des calculs de coefficients dynamiques simples. En revanche elle ne permet pas de faire des liens entre les constantes cinétiques de réactions k_i et les coefficients phénoménologiques de Onsager L_{ij}. En outre, la cinétique associée n'est valable qu'autour de l'équilibre.

5.4 Exploitation des modèles et des résultats de dynamique moléculaire

5.4.1 Dynamique moléculaire

Les trois méthodes présentées ci-dessus ont été appliquées à six des simulations de dynamique moléculaire présentées dans le chapitre quatre. Elles correspondent aux systèmes dont les concentrations en molécules extractantes sont les suivantes : 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M, 0,6 M, 0,65 M, 0,8 M. À partir de la méthode permettant de mettre en évidence les différents agrégats formés dans la simulation présentée dans le chapitre trois, nous avons calculé les signaux correspondant au nombre d'agrégats composés par un nombre de molécules extractantes donné au cours du temps. Ces derniers ont été exploités de manière à calculer les signaux dérivés, utiles aux calculs présentés dans ce chapitre : les fluctuations relatives et absolues du nombre d'agrégats composés par un nombre de molécules extractantes donné, les avancements des réactions au cours du temps, et les fonctions de corrélations temporelles associées.

5.4.2 Modèle cinétique

La figure (5.1) présente les variations du nombre d'agrégats d'une taille donnée au cours du temps. Ces variations au cours du temps constituent des « *signaux* » à partir desquels nous calculons des fonctions d'autocorrélation temporelle présentées sur cette même figure. Un examen de la figure (5.1) permet de constater que les signaux utilisés dans les analyses sont particulièrement soumis au bruit statistique. Il est par conséquent délicat de calculer numériquement les intégrales des fonctions de corrélation ; nous avons donc choisi d'approximer l'ensemble des fonctions de corrélations (que ce soit pour les fluctuations des espèces ou pour les avancements chimiques) par des exponentielles décroissantes dont les paramètres peuvent être ajustés numériquement.

La figure (5.2) présente les valeurs de l'intégrale des $c_{ij}(t)$, les fonctions de corrélations des fluctuations relatives du nombre de constituants étiquetés par i avec le nombre de ceux étiquetés par j. Compte tenu du bruit statistique, les calculs apparaissent assez approximatifs, mais les profils sont compatibles avec des relaxations exponentielles. La symétrie i-j de chacune des matrices est assurée par construction. Les relaxations les plus lentes sont sur les diagonales ce qui est en accord avec un mécanisme d'association par insertions-suppressions successifs. En revanche, le domaine de relaxation lent semble s'élargir pour les grandes molécularités. Mais compte tenu de la faiblesse de la taille de notre ensemble statistique (en particulier pour les grandes molécularités), il est possible que cet effet ne soit que la conséquence du bruit statistique.

La figure (5.3) représente les valeurs des fonctions de corrélations à $\tau = 0$. Les grandeurs sur la diagonale sont équivalentes à l'écart-type du signal. Le bruit est ici moins marqué, mais il s'agit d'une grandeur d'équilibre.

Connaissant les valeurs numériques des matrices des corrélations à $\tau = 0$ et celles des matrices de l'intégrale des corrélations, il est possible de calculer les valeurs des constantes cinétiques de réaction en utilisant la formule (5.78). Nous avons représenté sur la figure (5.4) les matrices du membre de gauche de l'équation (5.78) pour les six systèmes étudiés dans ce chapitre. Les valeurs diagonales des matrices présentées figure (5.4) correspondent aux constantes cinétiques de réactions ; nous les avons isolées et représentées sur les histogrammes de la figure (5.5). Les résultats présentés figures (5.4) et (5.5) sont délicats à interpréter : les constantes cinétiques de réaction ne sont pas définies positives et les entrées non diagonales de la matrice représentée figure (5.4) ne sont pas rigoureusement nulles. Ce n'est pas en accord avec ce qui avait été défini dans l'équation (5.78) où seules les entrées diagonales étaient non nulles. Cela peut être la conséquence de plusieurs choses : premièrement, que les signaux sont trop bruités pour que la méthode donne des résultats cohérents ; mais aussi que l'hypothèse de départ selon laquelle l'agrégation se fait par des réactions d'association par insertions-expulsions n'est pas valable.

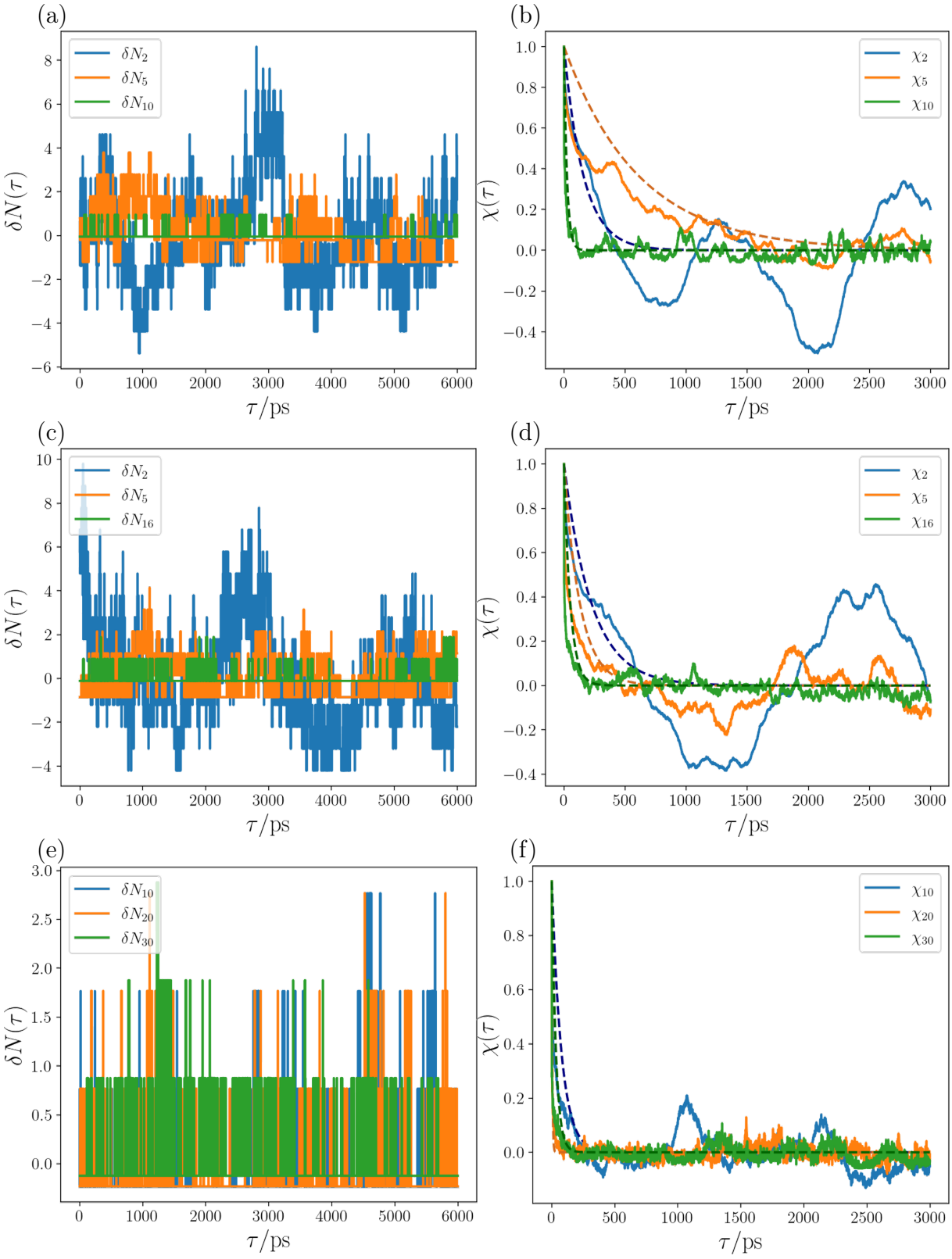


FIGURE 5.1 – (Gauche) déviations des nombres de i-mères par rapport à leurs valeurs moyenne au cours du temps. (Droite) fonctions d'autocorrélation temporelle des fluctuations relatives correspondantes (ligne) et ajustement exponentiel (pointillés). Ces grandeurs sont présentées pour les solutions concentrées à (haut) 0,3 M en molécules extractantes, pour les dimères (bleu), 5-mères (orange) et 10-mères (vert), (milieu), à 0,4 M en molécules extractantes pour les dimères (bleu), les 5-mères (orange) et le 16-mères (vert), et en (bas), à 0,8 M en molécules extractantes, pour les 10-mères (bleu), les 20-mères (orange) et les 30-mères (vert).

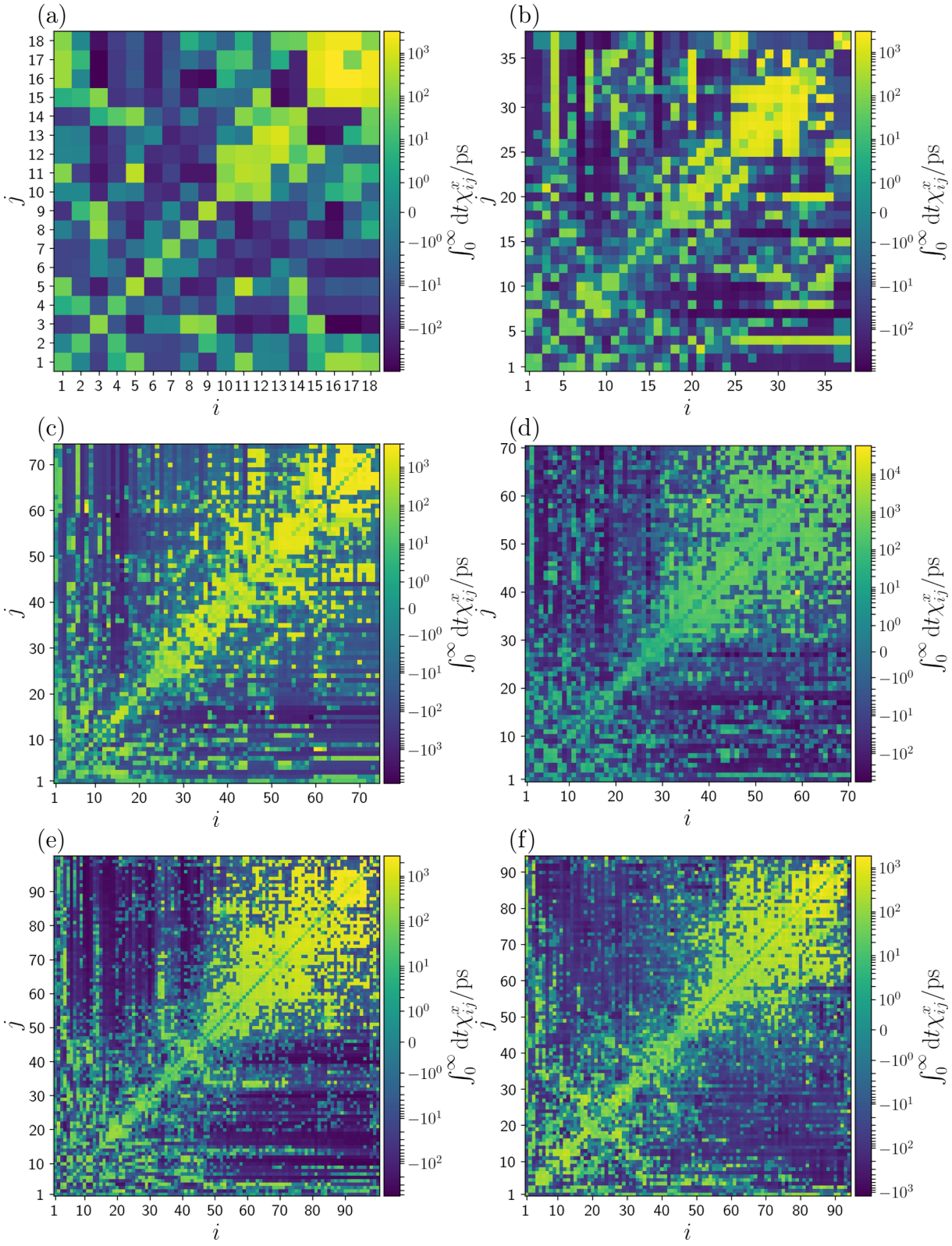


FIGURE 5.2 – Valeurs des intégrales des c_{ij}^x, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) à 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique la valeur des intégrales.

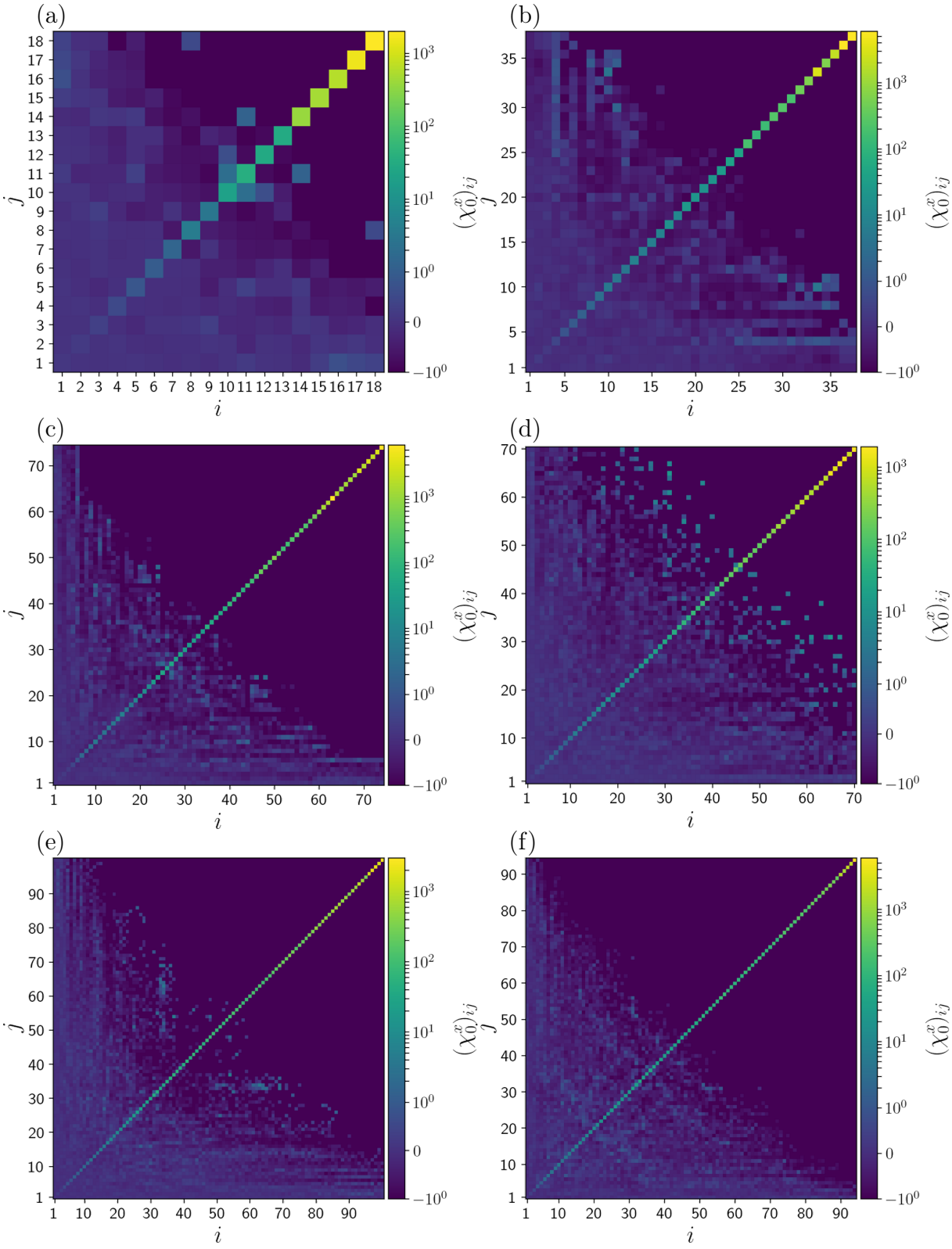


FIGURE 5.3 – Valeurs des fonctions de corrélation pour $\tau = 0$, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique les valeurs numériques. Les valeurs diagonales correspondent à l'écart-type du nombre d'agrégats.

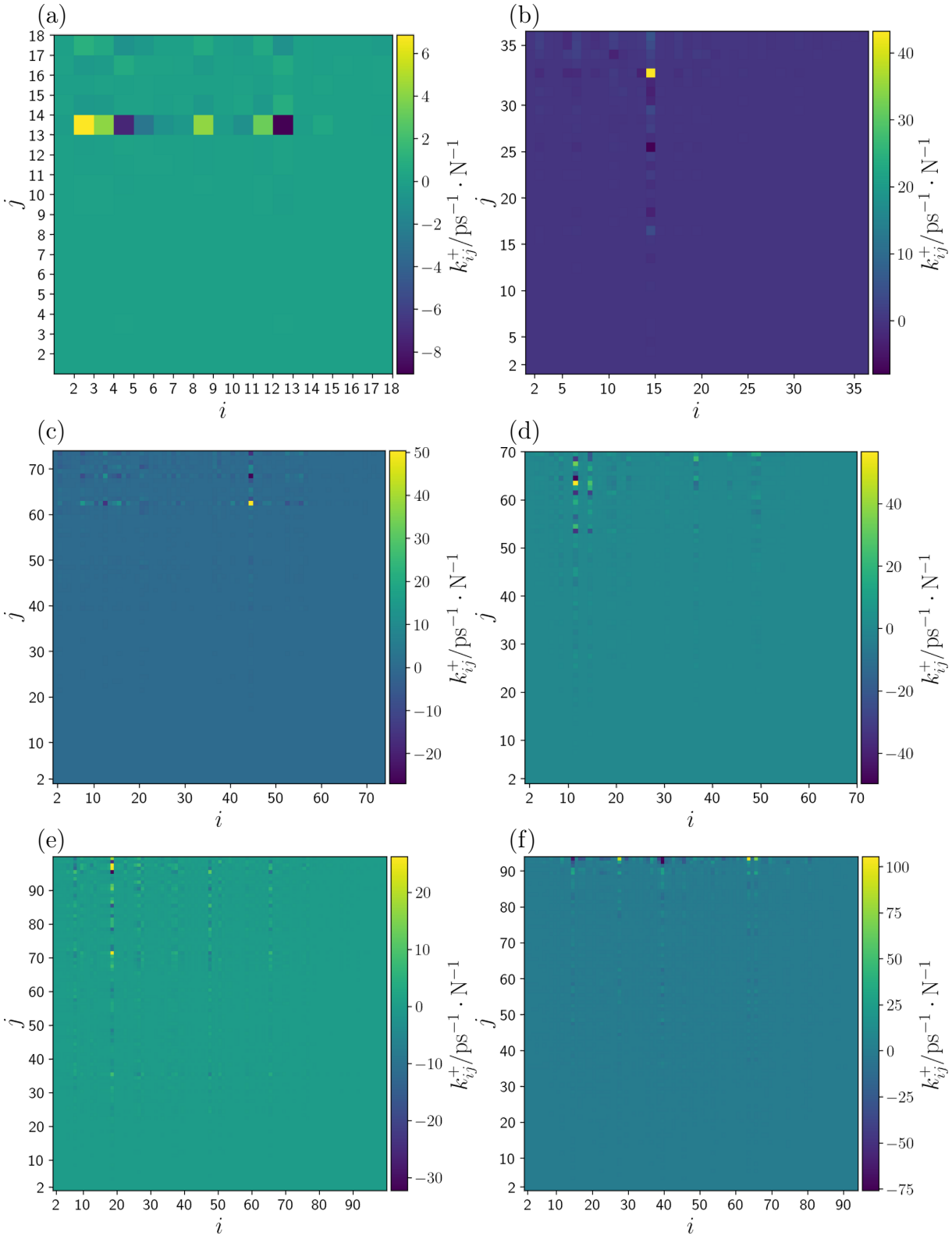


FIGURE 5.4 – Matrices K du membre de gauche de l'équation (5.78). Les valeurs diagonales de ces matrices correspondent aux $\{k_i^+\}_i$. On retrouve sur (a) la solution concentrée à 0,3 M en extractant, (b) à 0,4 M, (c) à 0,5 M, (d) à 0,6 M, (e) à 0,65 M et (f) à 0,8 M.

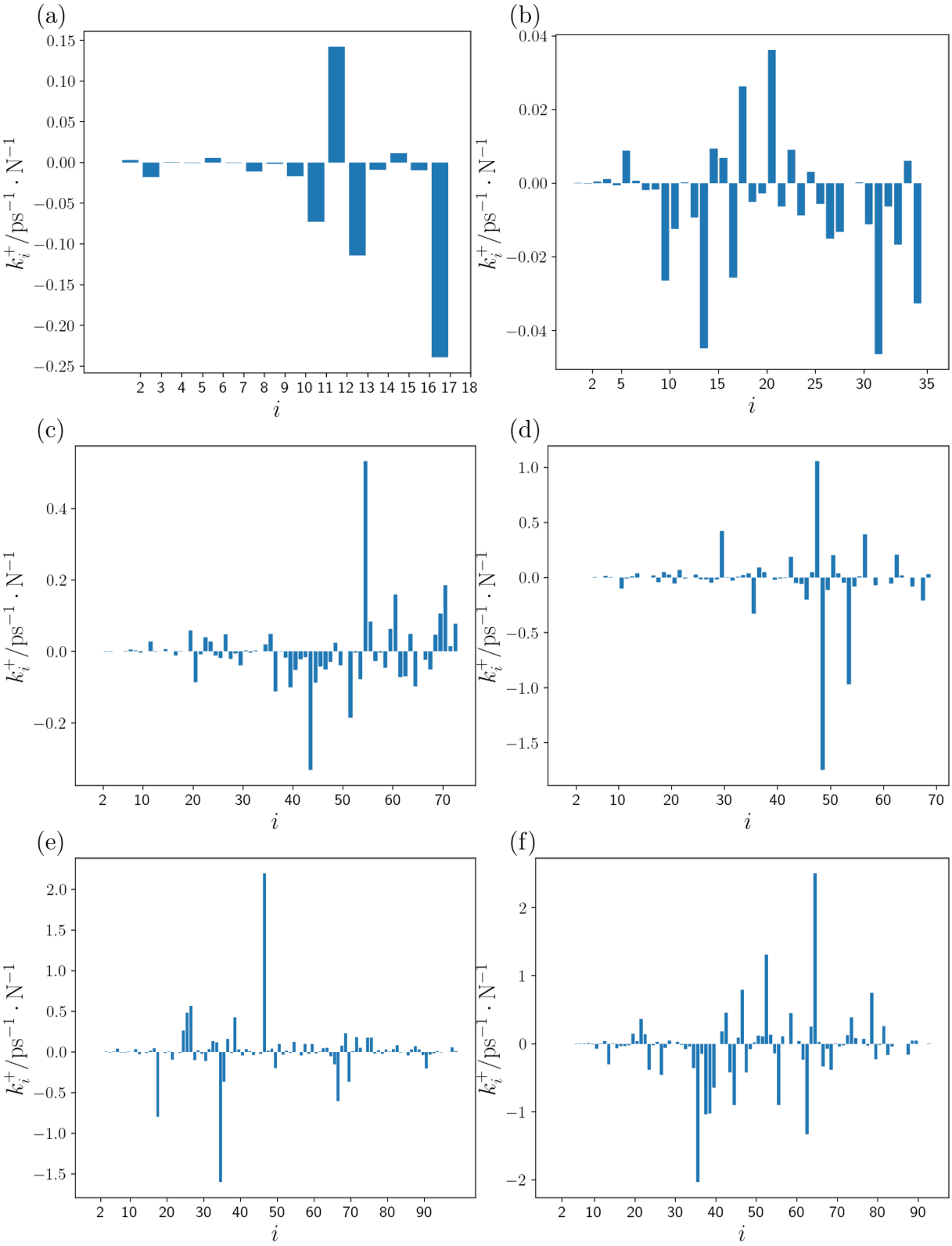


FIGURE 5.5 – Valeurs des $\{k_i^+\}_i$, pour (a) une solution concentrée à 0,3 M en extractant, (b) à 0,4 M, (c) à 0,5 M, (d) à 0,6 M, (e) à 0,65 M, (f) à 0,8 M.

5.4.3 Modèle thermodynamique de l'agrégation

Les figures (5.6) et (5.7) présentent les valeurs des intégrales des fonctions de corrélation des avancements de réaction ainsi que les valeurs pour $\tau = 0$ de ces mêmes fonctions. Le bruit statistique semble beaucoup moins marqué ici. Les temps de corrélations (figure 5.6) sont maximums pour les avancements de réaction conduisant à la formation d'agrégats dont les tailles sont proches. Ce domaine s'élargit cependant considérablement pour les corrélations des avancements de réaction conduisant à la formation d'agrégats de grande taille. Les termes d'équilibre (figure 5.7) sont d'autant plus grands que les tailles sont petites et proches les unes des autres.

Nous avons représenté sur la figure (5.8) les matrices des coefficients phénoménologiques de l'équation (5.83), L_{ij}, pour les six systèmes dont nous avons calculé les valeurs grâce à une résolution numérique de l'équation (5.89).

Nous observons pour les six matrices représentées figure (5.8) une *quasi-symétrie* de leur structure. Ceci est une conséquence directe du fait que le processus d'agrégation dans nos systèmes suit le principe de réversibilité microscopique d'Onsager. Ce résultat constitue l'une des preuves la plus probante de la pertinence de notre théorie. Il est à noter que les matrices ne présentent pas une symétrie exacte, et qu'il est possible de la forcer en prenant $L_{ij} = \frac{L_{ij}+L_{ji}}{2}$. En revanche, les matrices ainsi calculées ne sont pas définies positives. De la même manière que l'on peut imposer la symétrie de ces matrices, il est possible d'imposer leur diagonalisabilité. Les valeurs des coefficients diagonaux semblent être d'autant plus grande que i est petit. Comme le mécanisme réactionnel (d'agrégation par insertions-expulsions successives) dans cette théorie correspond à celui de la méthode cinétique, les coefficients de la matrice phénoménologique peuvent être liés aux constantes cinétiques de réaction. Il suffit pour cela de considérer la relation de passage entre l'espace des fluctuations relatives du nombre d'espèces avec celui des avancements de réaction. Il peut être écrit sous forme matricielle :

$$\xi_i = \sum_{j=2}^{n} T_{ij} x_j \tag{5.99}$$

où T est une matrice dont les coefficients peuvent être trouvés en inversant la relation (5.88). Elle est donnée par :

$$\mathrm{T} = \begin{pmatrix} N_2^{\mathrm{o}} & N_2^{\mathrm{o}} & \dots & \dots & N_2^{\mathrm{o}} \\ 0 & N_3^{\mathrm{o}} & \dots & \dots & N_3^{\mathrm{o}} \\ 0 & 0 & N_4^{\mathrm{o}} & \dots & N_4^{\mathrm{o}} \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & N_n^{\mathrm{o}} \end{pmatrix}. \tag{5.100}$$

Injecter l'équation (5.99) dans les équations (5.74) et (5.88) permet de trouver la relation :

$$Q_{ij} = T_{ik} M_{kl} T_{lj}^{-1}, \tag{5.101}$$

où les coefficients de la matrice Q contiennent les coefficients de la matrice des coefficients phénoménologiques L tandis que les coefficients de la matrice M contiennent les taux des réactions. Cette relation donne une piste intéressante permettant de calculer les valeurs des taux des réactions d'association-dissociation par insertions-expulsions successives à partir du calcul des coefficients phénoménologiques. Elle est, en revanche, délicate à appliquer dans notre cas car elle nécessite, d'une part, d'avoir affaire à des signaux aussi peu soumis

au bruit que possible, mais, d'autre part, d'avoir affaire à des systèmes dans lesquels l'agrégation se fait forcément par un processus d'insertions-expulsions successives. Il serait, par conséquent, intéressant d'étudier le pont ainsi établi entre ces deux théories pour des systèmes plus simples qui vérifient les hypothèses relatives au chemin réactionnel et pour lesquels on disposerait d'un ensemble de données important et donc peu soumis au bruit statistique, par exemple des solutions des polymères linéaires simulés dans de grands volumes et pour des temps importants. En effet, la complexité des systèmes étudiés en chimie séparative (molécules longues, phénomène d'agrégation assez lent) rend délicate l'application de nos méthodes sur ces systèmes.

Il peut être intéressant également de remarquer que l'ensemble des fonctions de corrélation des fluctuations de la quantité étiquetée par i avec celle étiquetée par j définies équation (5.77) peuvent être liées à l'ensemble des fonctions de corrélation de l'avancement de la réaction i avec celui de la réaction j, définies équation (5.90) :

$$\begin{aligned} c_{ij}^{\xi}(t) = \langle \xi_i(t)\xi_j(0)\rangle &= \left\langle \sum_k T_{ik}x_k(t) \sum_l T_{jl}x_l(0) \right\rangle \\ &= \sum_{kl}\sum_k T_{ik}T_{jl}\langle x_k(t)x_l(0)\rangle = \sum_{kl} T_{ik}T_{jl}c_{ij}^{x}(t) \end{aligned} \tag{5.102}$$

La méthode basée sur la thermodynamique hors de l'équilibre permet vraisemblablement de donner des résultats plus précis que celle basée sur la cinétique classique dans la mesure où, comme cela a été évoqué plus haut, nous travaillons ici avec les signaux moins bruités que sont les taux de réaction plutôt qu'avec ceux que sont les fluctuations relatives de ces mêmes espèces. En revanche, il est important de rappeler que la méthode décrite ici n'est en fait valable, dans le cas des réactions chimiques, que pour des systèmes fluctuant autour de l'équilibre ou relaxant vers l'équilibre après qu'ils ont été soumis à de très petites perturbations.

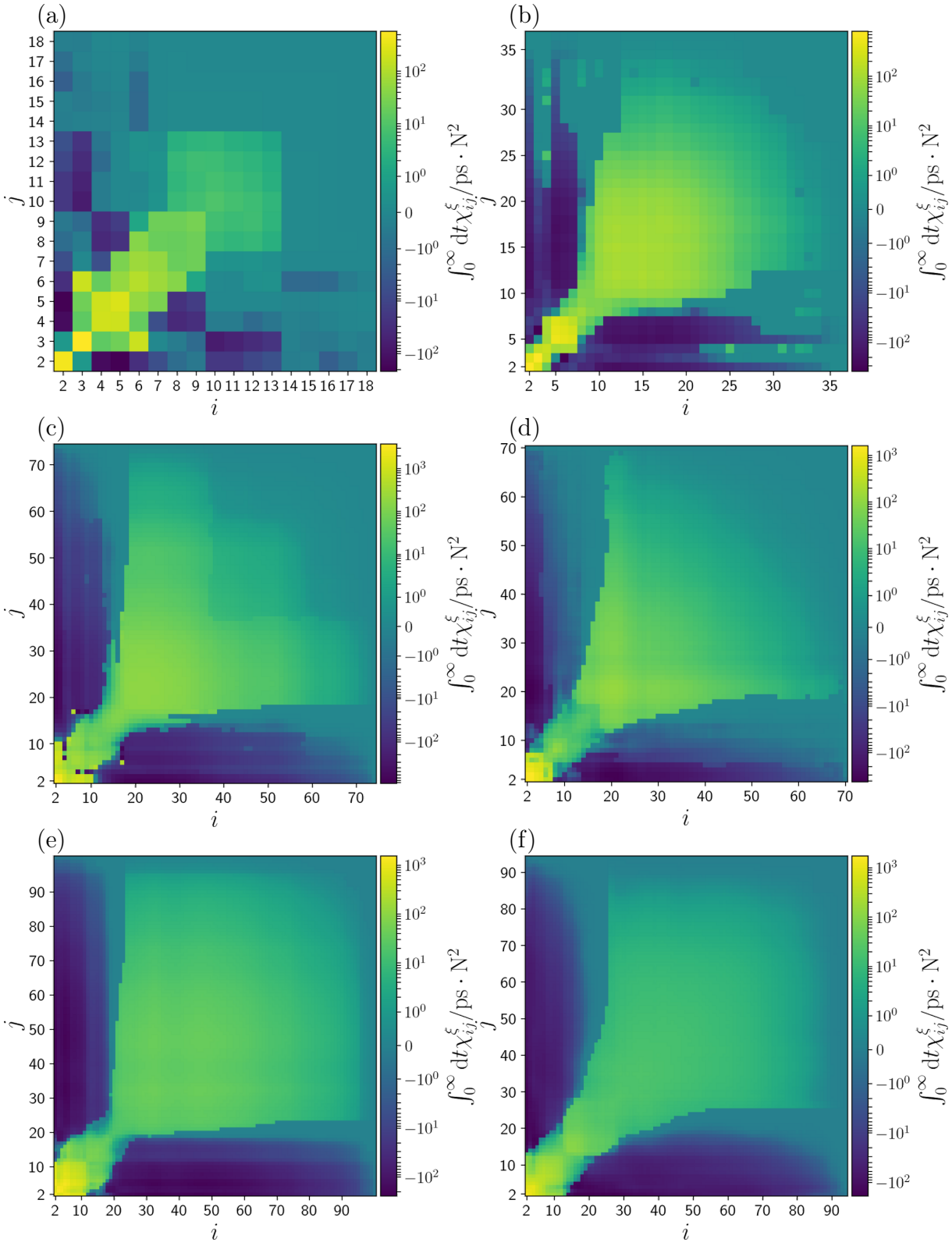


FIGURE 5.6 – Valeurs des intégrales des c_{ij}^{ξ}, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique les valeurs des intégrales.

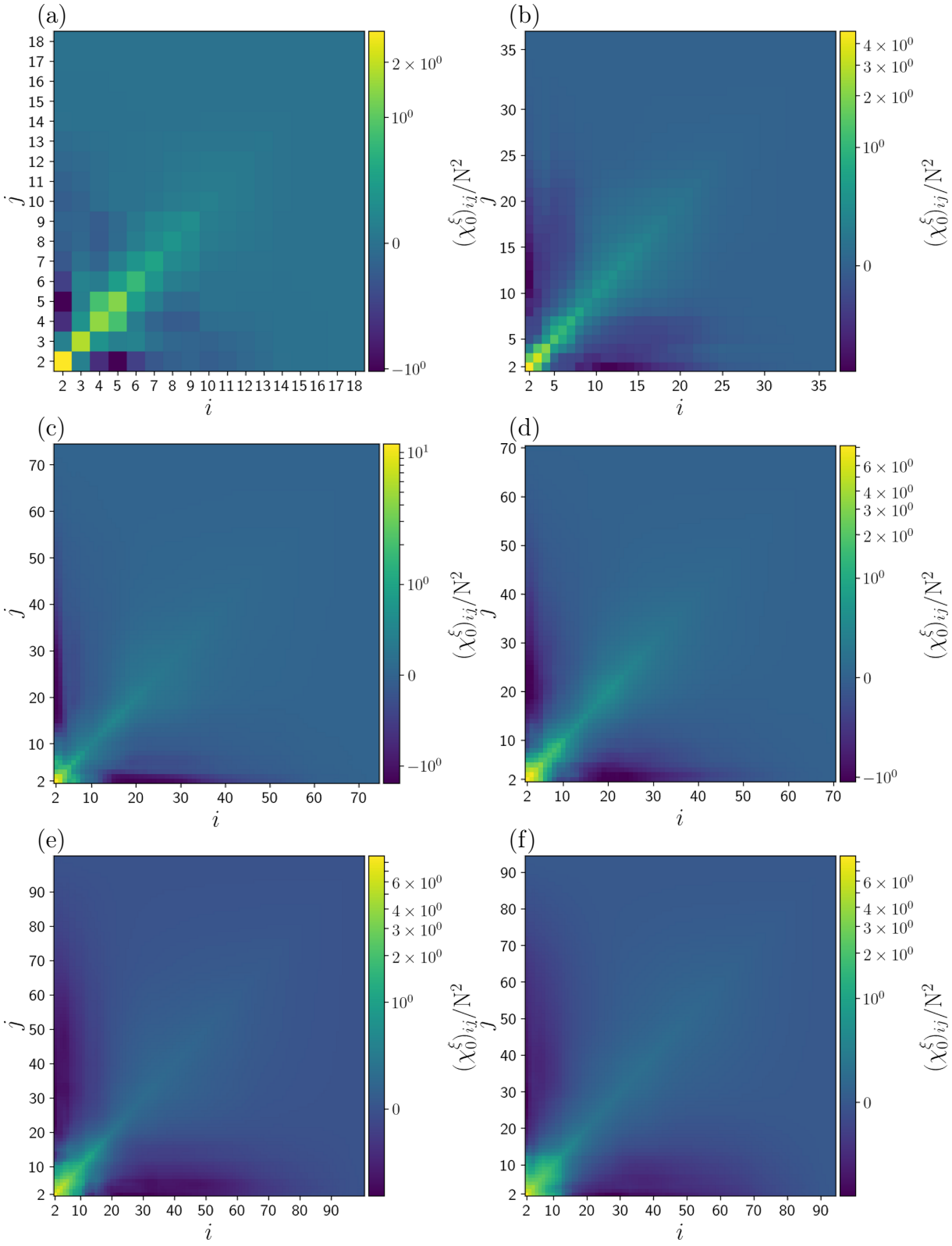


FIGURE 5.7 – Valeurs des fonctions de corrélation pour $\tau = 0$, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique les valeurs numériques. Les valeurs diagonales correspondent à l'écart-type du nombre d'agrégats.

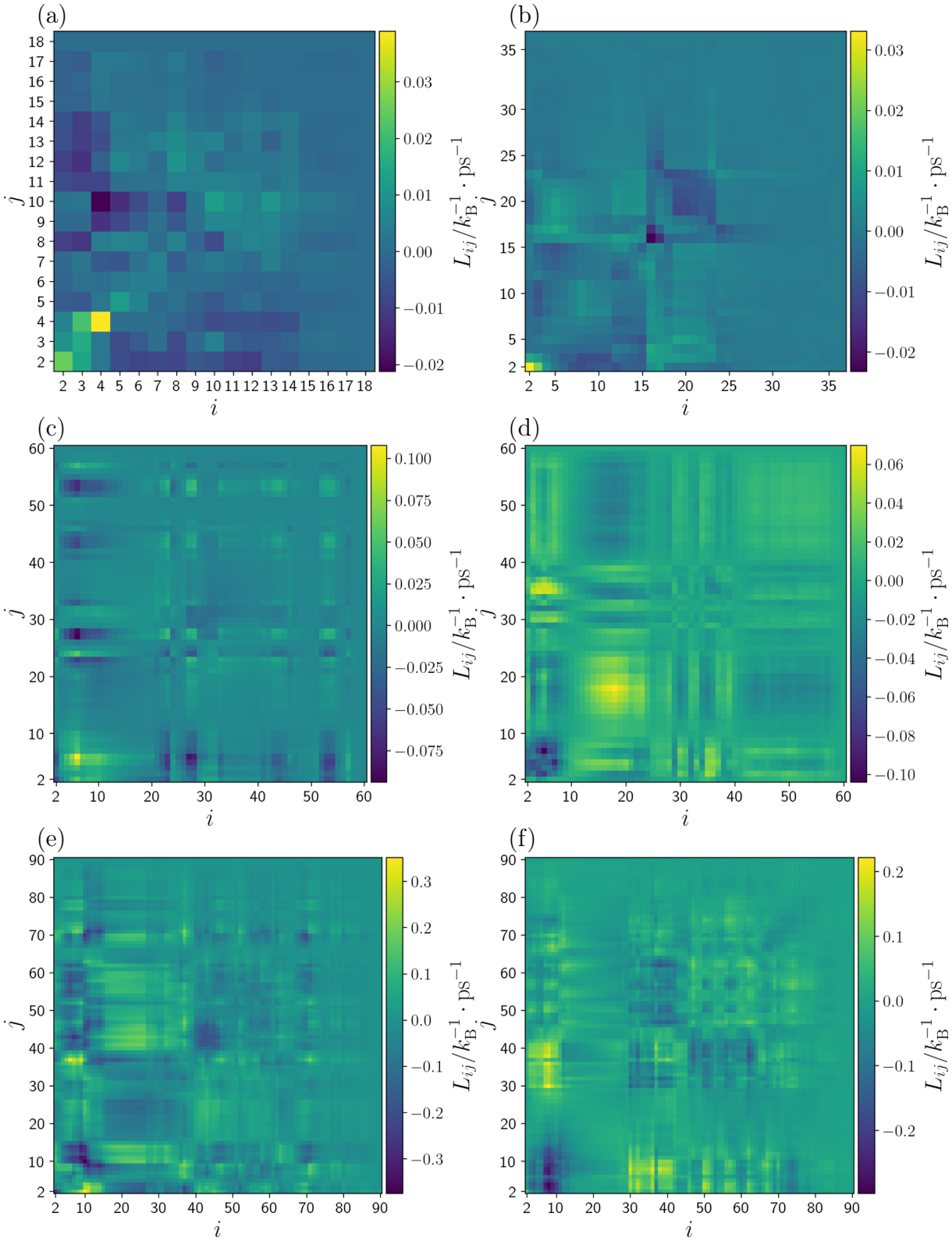


FIGURE 5.8 – Matrices des coefficients phénoménologiques, pour (a) la solution concentrée à 0,3 M en extractant, (b) à 0,4 M, (c) à 0,5 M, (d) à 0,6 M, (e) à 0,65 M, (f) à 0,8 M.

5.4.4 Modèle général de l'agrégation

Les figures (5.9) et (5.10) présentent les valeurs des intégrales des fonctions de corrélations des déviations et les valeurs pour $\tau = 0$ de ces fonctions.

La figure (5.11) représente les valeurs des matrices des coefficients phénoménologiques de l'équation (5.94), L_{ij} des six systèmes. Leurs valeurs ont été calculées par une résolution numérique de l'équation (5.98). On retrouve, une fois encore, une *quasi-symétrie* de la structure de ces dernières ; signature que le principe de réversibilité microscopique d'Onsager est vérifié, et donc, une fois encore, de la pertinence de notre théorie. De plus, nous ne faisons ici aucune hypothèse sur les chemins réactionnels suivis lors des réactions d'agrégation. Cette méthode est donc plus générale et l'on peut présumer que les résultats sont plus pertinents. En revanche, elle ne permet pas de donner d'informations sur les mécanismes réactionnels des systèmes étudiés.

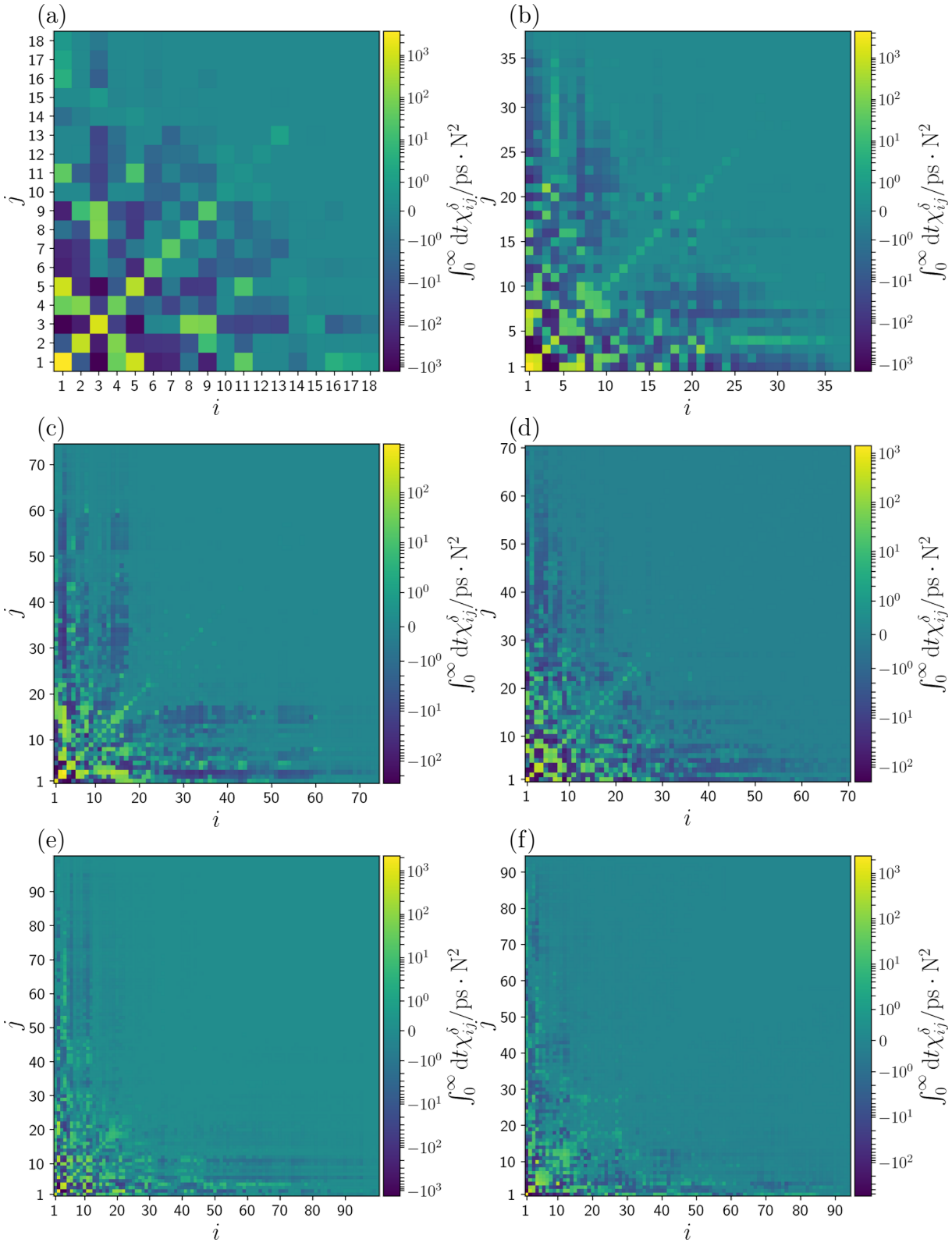


FIGURE 5.9 – Valeurs des intégrales des c_{ij}^{ξ}, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique les valeurs des intégrales.

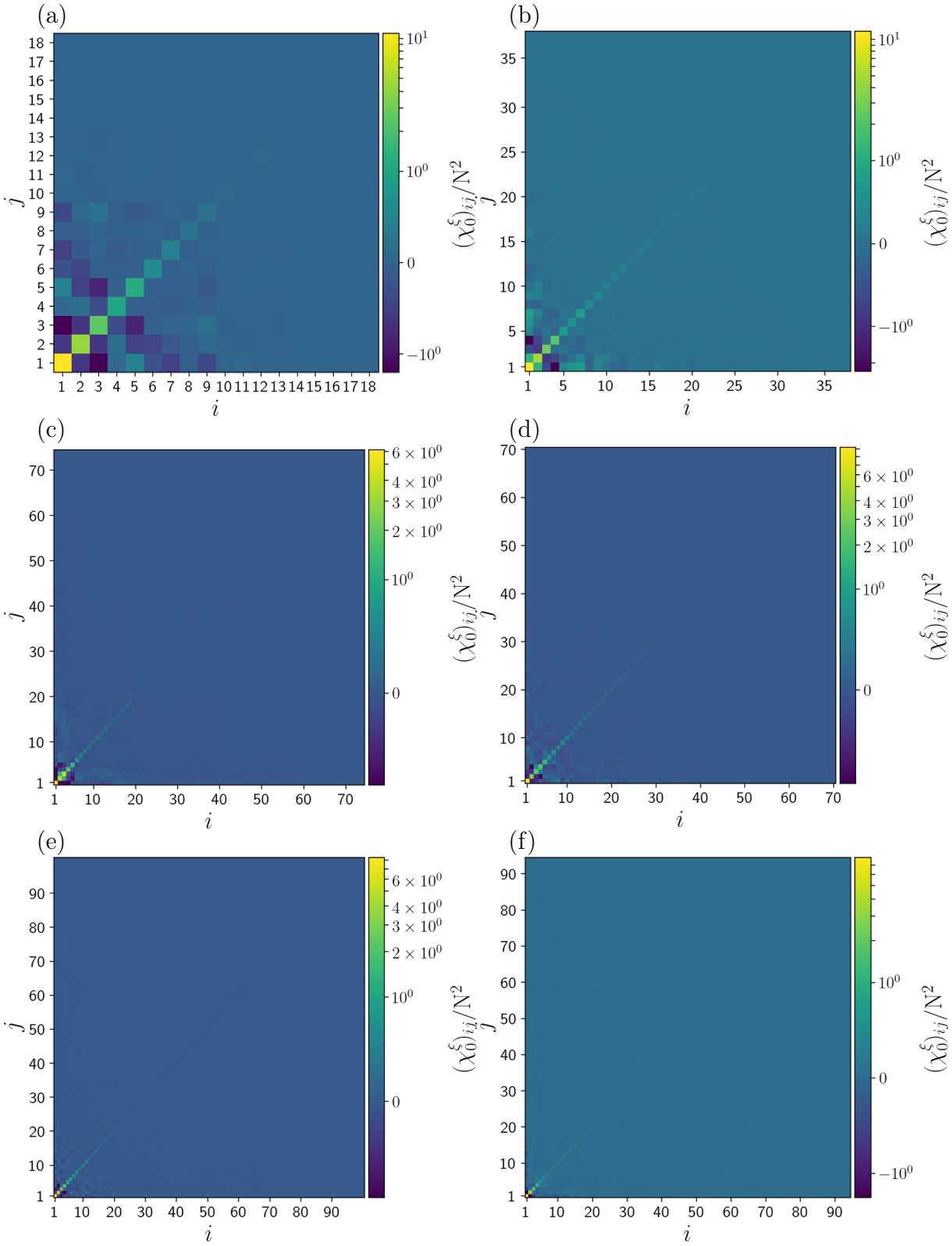


FIGURE 5.10 – Valeurs des fonctions de corrélation pour $\tau = 0$, pour une solution concentrée à (a) 0,3 M en molécules extractantes, (b) 0,4 M, (c) 0,5 M, (d) 0,6 M, (e) 0,65 M, (f) 0,8 M. La coordonnée i est représentée sur l'axe de x et la coordonnée j sur l'axe des y. L'échelle de couleurs indique les valeurs numériques. Les valeurs diagonales correspondent à l'écart-type du nombre d'agrégats.

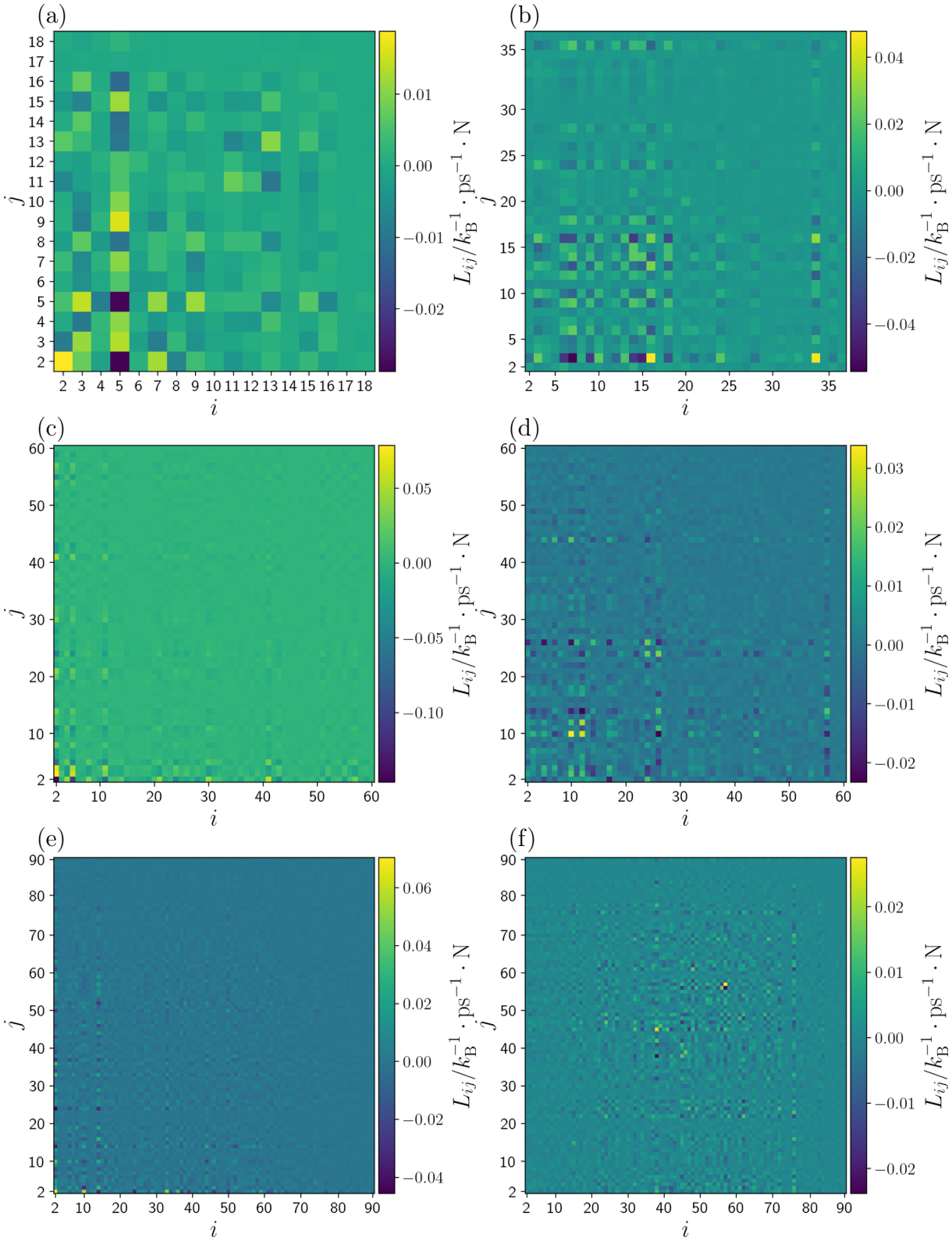


FIGURE 5.11 – Matrices des coefficients phénoménologiques, pour (a) une solution concentrée à 0,3 M en extractant, (b) à 0,4 M, (c) à 0,5 M, (d) à 0,6 M, (e) à 0,65 M, (f) à 0,8 M.

5.5 Conclusion

Les méthodes que nous avons proposées, basées sur la théorie des fluctuations permettent de calculer des grandeurs associées à la cinétique des réactions chimiques de plusieurs manières. Globalement, chacune de ces méthodes reposent sur les calculs des fonctions de corrélation et de fluctuations d'équilibre. Ces grandeurs sont assez bruitées dans notre cas, et par conséquent, les constantes cinétiques (de réaction k_i ou d'Onsager L_{ij}) le sont aussi. Ainsi, dans notre cas, l'évaluation des constantes de réactions par ces méthodes est très compliquée. Ces méthodes pourraient en revanche se montrer particulièrement efficaces appliquées à des systèmes plus simples, par exemple, à des solutions contenant des polymères linéaires ou dans des systèmes plus compliqués, comme ceux rencontrés en extraction liquide-liquide, mais simulés pendant des temps importants et ayant reçu un traitement permettant d'éliminer en partie le bruit statistique.

Bibliographie

[1] A. Frost et R. Pearson, *Kinetics and mechanism.* John Wiley & Sons, 1961.

[2] M. Bodenstein et S. Lind, « Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen », *Z. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 1, pp. 168–192, 1907.

[3] F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. Dhar, J. Perrin, et W. M. Lewis, « Discussion on "the radiation theory of chemical action" », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 17, pp. 598–606, 1922.

[4] L. Michaelis, M. L. Menten, *et al.*, « Die Kinetik der Invertinwirkung », *Biochem. z*, vol. 49, no. 333-369, p. 352, 1913.

[5] K. Glasstone, S. Laidler et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes : The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena.* International chemical series, McGraw-Hill Book Company, Incorporated, 1941.

[6] O. K. Rice et H. C. Ramsperger, « Theories of unimolecular gas reactions at low pressures », *JACS*, vol. 49, no. 7, pp. 1617–1629, 1927.

[7] L. S. Kassel, « Studies in homogeneous gas reactions. II. introduction of quantum theory », *J. Phys. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 1065–1079, 2002.

[8] R. A. Marcus, « Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions », *J. Phys. Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 359–364, 1952.

[9] R. Marcus, « On the theory of oxidation—reduction reactions involving electron transfer. v. comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 4, pp. 853–857, 1963.

[10] G. C. Kresheck, E. Hamori, G. Davenport, et H. A. Scheraga, « Determination of the dissociation rate of dodecylpyridinium iodide micelles by a temperature-jump technique », *JACS*, vol. 88, no. 2, pp. 246–253, 1966.

[11] K. Takeda et T. Yasunaga, « Kinetic study of sodium decyl sulfate micelle dissociation by the relaxation method », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 406–412, 1973.

[12] T. Yasunaga, K. Takeda, et S. Harada, « Kinetic study of sodium dodecyl sulfate micelle dissociation by a stopped-flow method », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 457–463, 1973.

[13] T. Inoue, R. Tashiro, Y. Shibuya, et R. Shimozawa, « Kinetic study on micelle formation of tetradecylpyridinium salts », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 73, no. 1, pp. 105–114, 1980.

[14] S. Yiv, R. Zana, W. Ulbricht, et H. Hoffmann, « Effect of alcohol on the properties of micellar systems : II. chemical relaxation studies of the dynamics of mixed alcohol+ surfactant micelles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 80, no. 1, pp. 224–236, 1981.

[15] J. Lang et E. M. Eyring, « Kinetics of the dissociation of nonionic detergent micelles by a temperature-jump technique », *J. Polym. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 89–99, 1972.

[16] P. Mijnlieff et R. Ditmarsch, « Rate of micelle formation of sodium alkyl sulphates in water », *Nature*, vol. 208, no. 5013, pp. 889–891, 1965.

[17] P. Mukerjee et A. Ray, « The effect of urea on micelle formation and hydrophobic bonding », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 1, pp. 190–192, 1963.

[18] B. C. Bennion et E. M. Eyring, « Kinetics of micelle dissociation by a light-scattering temperature jump method », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 286–291, 1970.

[19] J. Rassing, P. Sams, et E. Wyn-Jones, « Kinetics of micellization from ultrasonic relaxation studies », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 70, pp. 1247–1258, 1974.

[20] T. Yasunaga, S. Fujii, et M. Miura, « Acoustic study of the kinetics of the dissociation-recombination reaction between micelle and counterion in solutions of sodium salts of fatty acids—sodium caprylate and sodium caprate », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 399–405, 1969.

[21] T. Telgmann et U. Kaatze, « On the kinetics of the formation of small micelles. 1. Broadband ultrasonic absorption spectrometry », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 39, pp. 7758–7765, 1997.

[22] E. Aniansson et S. N. Wall, « Kinetics of step-wise micelle association », *J. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1024–1030, 1974.

[23] E. G. Aniansson et S. Wall, « Kinetics of step-wise micelle association. correction and improvement », *J. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 8, pp. 857–858, 1975.

[24] E. Aniansson, S. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, et C. Tondre, « Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants », *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 9, pp. 905–922, 1976.

[25] M. Kahlweit et M. Teubner, « On the kinetics of micellization in aqueous solutions », *Adv. Colloid Interface Sci*, vol. 13, no. 1-2, pp. 1–64, 1980.

[26] T. Zinn, L. Willner, R. Lund, V. Pipich, et D. Richter, « Equilibrium exchange kinetics in n-alkyl–peo polymeric micelles : single exponential relaxation and chain length dependence », *Soft Matter*, vol. 8, no. 3, pp. 623–626, 2012.

[27] S.-H. Choi, T. P. Lodge, et F. S. Bates, « Mechanism of molecular exchange in diblock copolymer micelles : hypersensitivity to core chain length », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 4, p. 047802, 2010.

[28] J. Lu, F. Bates, et T. Lodge, « Chain exchange in binary copolymer micelles at equilibrium : confirmation of the independent chain hypothesis », *ACS Macro Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 451–455, 2013.

[29] M. Kahlweit, « Kinetics of formation of association colloids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 92–99, 1982.

[30] I. Griffiths, C. Bain, C. Breward, D. Colegate, P. Howell, et S. Waters, « On the predictions and limitations of the becker–döring model for reaction kinetics in micellar surfactant solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 2, pp. 662–671, 2011.

[31] I. Griffiths, C. Breward, D. Colegate, P. Dellar, P. Howell, et C. Bain, « A new pathway for the re-equilibration of micellar surfactant solutions », *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 853–863, 2013.

[32] M. Almgren, E. Aniansson, et K. Holmåker, « The kinetics of redistribution of micellar sizes. systems with exponential monomer relaxation », *Chem. Phys.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–16, 1977.

[33] M. Teubner, « Theory of ultrasonic absorption in micellar solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 83, no. 22, pp. 2917–2920, 1979.

[34] M. Kahlweit, « What do we know about micelles and which questions are still open ? », *Pure Appl. Chem.*, vol. 53, no. 11, pp. 2069–2081, 1981.

[35] I. A. Nyrkova et A. N. Semenov, « On the theory of micellization kinetics », *Macromol. Theory Simul.*, vol. 14, no. 9, pp. 569–585, 2005.

[36] R. Thiagarajan et D. C. Morse, « Micellization kinetics of diblock copolymers in a homopolymer matrix : a self-consistent field study », *J. Condens. Matter Phys.*, vol. 23, no. 28, p. 284109, 2011.

[37] F. Kuni, A. Rusanov, A. Grinin, et A. Shchekin, « Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory : 5. Hierarchy of kinetic times », *Colloid J.*, vol. 63, no. 6, pp. 723–730, 2001.

[38] A. Shchekin, L. T. Adzhemyan, I. Babintsev, et N. Volkov, « Kinetics of aggregation and relaxation in micellar surfactant solutions. », *Colloid J.*, vol. 80, no. 2, 2018.

[39] F. Kuni, A. Rusanov, A. Shchekin, et A. Grinin, « Kinetics of aggregation in micellar solutions », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 6, p. 833, 2005.

[40] C. Herrmann et M. Kahlweit, « Kinetics of micellization of triton x-100 in aqueous solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 84, no. 12, pp. 1536–1540, 1980.

[41] E. E. Dormidontova, « Micellization kinetics in block copolymer solutions : Scaling model », *Macromolecules*, vol. 32, no. 22, pp. 7630–7644, 1999.

[42] A. I. Zakharov, L. T. Adzhemyan, et A. K. Shchekin, « Relaxation times and modes of disturbed aggregate distribution in micellar solutions with fusion and fission of micelles », *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 12, p. 124902, 2015.

[43] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, et M. Haataja, « Structural properties of ionic detergent aggregates : a large-scale molecular dynamics study of sodium dodecyl sulfate », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 40, pp. 11722–11733, 2007.

[44] Z. Li et E. E. Dormidontova, « Kinetics of diblock copolymer micellization by dissipative particle dynamics », *Macromolecules*, vol. 43, no. 7, pp. 3521–3531, 2010.

[45] S. Marrink, D. Tieleman, et A. Mark, « Molecular dynamics simulation of the kinetics of spontaneous micelle formation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 51, pp. 12165–12173, 2000.

[46] A. V. Sangwai et R. Sureshkumar, « Coarse-grained molecular dynamics simulations of the sphere to rod transition in surfactant micelles », *Langmuir*, vol. 27, no. 11, pp. 6628–6638, 2011.

[47] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, et M. Haataja, « Micelle fission through surface instability and formation of an interdigitating stalk », *JACS*, vol. 130, no. 52, pp. 17977–17980, 2008.

[48] J. Gao, S. Li, X. Zhang, et W. Wang, « Computer simulations of micelle fission », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 13, pp. 3219–3228, 2010.

[49] M. Velinova, D. Sengupta, A. V. Tadjer, et S.-J. Marrink, « Sphere-to-rod transitions of nonionic surfactant micelles in aqueous solution modeled by molecular dynamics simulations », *Langmuir*, vol. 27, no. 23, pp. 14071–14077, 2011.

[50] Z. Li et E. E. Dormidontova, « Equilibrium chain exchange kinetics in block copolymer micelle solutions by dissipative particle dynamics simulations », *Soft Matter*, vol. 7, no. 9, pp. 4179–4188, 2011.

[51] A. Prhashanna, S. A. Khan, et S. B. Chen, « Kinetics of chain exchange between diblock copolymer micelles », *Macromol. Theory Simul.*, vol. 25, no. 4, pp. 383–391, 2016.

[52] J. A. Mysona, A. V. McCormick, et D. C. Morse, « Simulation of diblock copolymer surfactants. i. micelle free energies », *Phys. Rev. E*, vol. 100, no. 1, p. 012602, 2019.

[53] J. A. Mysona, A. V. McCormick, et D. C. Morse, « Simulation of diblock copolymer surfactants. II. micelle kinetics », *Phys. Rev. E*, vol. 100, no. 1, p. 012603, 2019.

[54] D. Chandler et D. Wu, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.

[55] P. Visscher et H. Suhl, « Time correlation functions and chemical reaction rates », *Chem. Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 309–316, 1974.

[56] P. Turq, F. Lantelme, et D. Levesque, « Transport properties and the time evolution of electrolyte solutions in the brownian dynamics approximation », *Mol. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 223–236, 1979.

[57] G. Ciccotti, P. Turq, et F. Lantelme, « Cluster approach to ion association reactions in electrolyte solutions », *Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 333–338, 1984.

[58] B. Chu, « Laser light scattering », *Ann. Rev. Phys. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 145–174, 1970.

[59] L. Blum et Z. Salsburg, « Light scattering from a chemically reactive fluid. I. Spectral distribution », *J. Chem. Phys.*, vol. 48, no. 5, pp. 2292–2309, 1968.

[60] L. Blum et Z. W. Salsburg, « Light scattering from chemically reactive fluids. II. Case with diffusion », *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 4, pp. 1654–1660, 1969.

[61] B. Berne et H. Frisch, « Light scattering as a probe of fast reaction kinetics », *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 3675–3676, 1967.

[62] B. J. Berne, J. Deutch, J. T. Hynes, et H. Frisch, « Light scattering from chemically reacting mixtures », *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 6, pp. 2864–2865, 1968.

[63] B. J. Berne et R. Pecora, « Light scattering as a probe of fast-reaction kinetics : The depolarized spectrum of Rayleigh scattered light from a chemically reacting medium », *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 2, pp. 783–791, 1969.

[64] J. M. Schurr, « Theory of quasi-elastic light scattering from chemically reactive ionic solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 2820–2828, 1969.

[65] Y. Yeh et R. Keeler, « Experimental study of reaction kinetics by light scattering. I. The polarized Rayleigh component », *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 1120–1127, 1969.

[66] Y. Yeh et R. Keeler, « A new probe for reaction kinetics—the spectrum of scattered light », *Q. Rev. Biophys.*, vol. 2, no. 4, pp. 315–349, 1969.

[67] D. Magde, E. Elson, et W. W. Webb, « Thermodynamic fluctuations in a reacting system—measurement by fluorescence correlation spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 29, no. 11, p. 705, 1972.

[68] L. Onsager, « Reciprocal relations in irreversible processes. I. », *Phys. Rev.*, vol. 37, no. 4, p. 405, 1931.

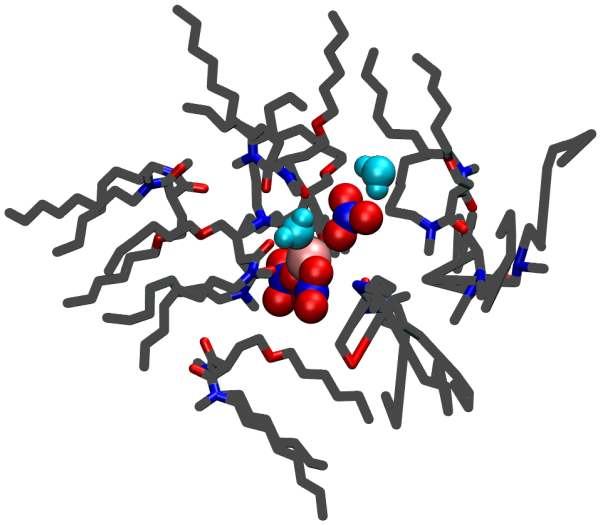
[69] L. Onsager, « Reciprocal relations in irreversible processes. II. », *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 12, p. 2265, 1931.

[70] S. R. De Groot et P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. North Holland Publishing Company, 1962.

e

Chapitre 6

Agrégation en phase organique : molécules extractantes en présence d'eau et de sels de lanthanides



Représentation instantanée d'un sel de nitrate d'europium complexé par des molécules de DMDOHEMA.

6.1 Introduction

La méthode présentée dans le troisième chapitre, moyennant quelques ajustements, peut être utilisée pour déterminer la distribution des espèces chimiques et par conséquent étudier les effets de complexation dans des phases organiques contenant des espèces ioniques. Le terme de « *complexe* » sera utilisé dans ce qui suit pour évoquer des espèces supramoléculaires contenant au moins un sel de nitrate de lanthanide. Par extension, celui de « *complexation* » pour évoquer le phénomène associé à la formation de telles espèces. Nous nous intéressons ici à des mélanges de DMDOHEMA et de n-heptane ayant été mis en contact avec des phases aqueuses contenant des sels de nitrate d'europium de concentrations variables. Les phases organiques obtenues à l'issue du procédé d'extraction contiennent donc, en plus des molécules extractantes et des molécules du diluant, des ions europium extraits ainsi que des ions nitrate et des molécules d'eau co-extraits. Ce système

constitue un système de référence dans l'étude fondamentale théorique et expérimentale des phases organiques rencontrées dans les procédés d'extraction liquide-liquide[1–4].

De nombreux travaux concernant la description de la complexation dans ce type de systèmes ont été fait au cours des dernières années[5–9]. Notamment ceux d'Ellis *et al.* ayant pour objet l'étude de la coordination de l'ion extrait ainsi que de l'étude de l'organisation supramoléculaire dans ces solutions[1,2]. Nous nous sommes d'ailleurs servis des travaux d' Ellis *et al.* pour choisir les compositions de l'ensemble des solutions organiques étudiées dans ce chapitre. Les travaux de Spadina *et al.* ont, quant à eux, permis de développer un modèle théorique dont le but est de prédire la stabilité des complexes et agrégats formés dans ces systèmes en fonction de leurs compositions[3].

L'étude présentée dans ce chapitre est consacrée à la modélisation par dynamique moléculaire de la distribution des espèces chimiques présentes dans les solutions organiques évoquées ci-dessus. Ces espèces chimiques correspondent soit aux agrégats étudiés dans les précédents chapitres de ce mémoire de thèse - ils comportent éventuellement des molécules d'eau mais aucune espèce ionique - soit à des complexes qui, eux, contiennent, par définition, au moins un nitrate d'europium. La première partie de ce chapitre présente la méthodologie utilisée afin de mettre en évidence les espèces. La seconde section de ce chapitre est consacrée à la présentation et à a discussion des résultats.

6.2 Méthode

6.2.1 Dynamique moléculaire

Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire en conservant la méthode décrite dans le troisième chapitre de ce mémoire de thèse. Les ions europium et nitrate sont décrits par les modèles polarisables développés par Duvail *et al.*[10,11]. Les compositions des différents systèmes simulés ont été choisies pour correspondre à celle déjà étudiées par Ellis *et al.*[1]. Les compositions précises sont données dans le tableau 6.1.

L'accord entre l'organisation supramoléculaire des solutions simulées par dynamique moléculaire et celles obtenues expérimentalement a été vérifiée par une comparaison des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles. Les spectres théoriques ont été calculés à partir des trajectoires des simulations en suivant le même protocole que dans le chapitre trois. Les spectres expérimentaux sont issus des travaux d'Ellis *et al.*[1] en 2014. Le détecteur utilisé pour ces caractérisations ne permettait pas d'obtenir de signaux pour des distances inférieures à 5 Å. Par conséquent, la comparaison ne peut être fait au-delà de 1,2 $Å^{-1}$. Les spectres de diffusion sont représentés sur la figure (6.1). Les signaux théoriques suivent la même tendance de variation avec la concentration en ions europium que les signaux expérimentaux. Les formes des signaux théoriques et expérimentaux sont en bon accord ce qui montre que les solutions simulées reproduisent correctement l'organisation supramoléculaire des solutions étudiées expérimentalement. La taille des boîtes de simulation ne permet pas de calculer correctement l'intensité du spectre de diffusions pour $q < 0{,}15$ $Å^{-1}$. Bien que les tendances des intensités théoriques suivent celles des intensités expérimentales sur l'ensemble de la gamme de vecteurs d'onde présentée, l'accord est un peu moins bon pour $q \geq 0{,}5$ $Å^{-1}$ ce qui correspond à des distances inférieures à la 12 Å environ.

La portion des trajectoires correspondant à un état d'équilibre a été évaluée par un

Tableau 6.1 – Composition des boîtes de simulation : concentration en ions europium (en mmol $\cdot L^{-1}$) et nombres de molécules d'heptane, de molécules de DMDOHEMA, de molécules d'eau, d'ions europium et d'ions nitrate correspondants et longueur moyenne du côté de la boîte de simulation correspondante

C_{Eu}/mM	Molécules d'heptane	Molécules de DMDOHEMA	Molécules d'eau	Ions europium	Ions nitrate	L/Å
0	2000	210	26	0	0	87,74
2	2000	210	26	1	3	87,73
15	2000	210	30	6	18	87,77
31	2000	210	32	13	39	87,81
64	2000	210	70	28	84	87,97
103	2000	210	98	46	138	88,13
126	2000	210	108	55	165	88,21

examen des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles représentés sur la figure (6.1). Les spectres ont été tracés, à plusieurs reprises, sur des portions de trajectoire différentes et d'une nanoseconde chacune. Nous avons considéré que les solutions avaient atteint leur état d'équilibre lorsque les spectres de deux portions consécutives étaient équivalents. Suivant ce critère, l'équilibre est atteint au bout de quinze nanosecondes.

6.2.2 Détermination des distributions

Les déterminations des distributions des espèces formées en phase organique au cours de la simulation de dynamique moléculaire sont basées sur la même méthode que celle présentée dans le chapitre trois. Elle a néanmoins été légèrement modifiée car nous recherchons maintenant des espèces plus complexes que les simples agrégats *eau-extractant* étudiés jusqu'à maintenant. Comme nous cherchons maintenant à mettre en évidence des structures moléculaires constituées par des ions europium et nitrate et des molécules d'eau structurées par des molécules de DMDOHEMA, il est nécessaire de considérer d'autres types de paires qui viennent s'ajouter à celles que nous recherchions. Dans un premier temps, nous avons choisi de considérer uniquement les paires *eau-eau*, *eau-extractant*, *extractant-extractant* et *extractant-europium*. Nous avons, dans un premier temps, choisi de ne pas rechercher les autres types de paires, car cela représentait un coût de calcul beaucoup plus important sans que cela n'améliore pour autant de manière significative la précision de la méthode. De plus, l'établissement de critères d'association par l'examen des fonctions de distribution radiales comme décrit dans le chapitre trois était, en général, plus délicat pour la plupart des autres espèces.

6.2.3 Réévaluation des critères d'association

Les figures (6.A.1) à (6.A.4) représentent les fonctions de distributions radiales
- des atomes de carbone centraux des têtes polaires des extractants entre eux,
- des atomes d'oxygènes des molécules d'eau entre eux,
- des atomes de carbone centraux des têtes polaires des extractants avec ceux des atomes d'oxygènes des molécules d'eau,
- des atomes de carbone centraux des têtes polaires des extractants avec le centre des ions europium,

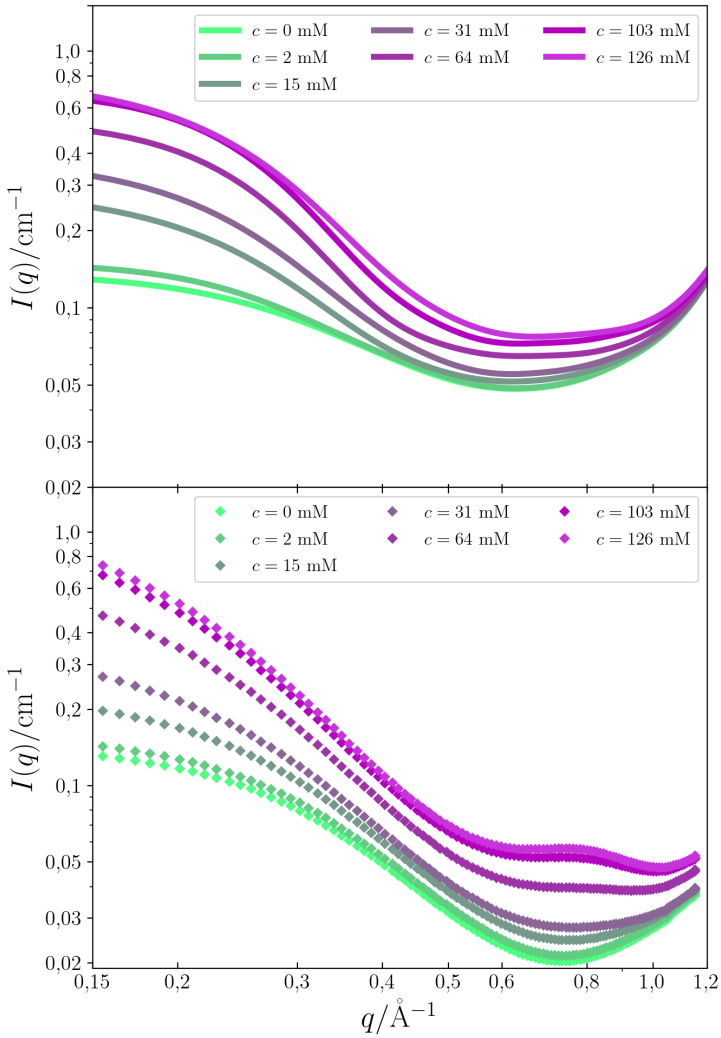


FIGURE 6.1 – Intensités diffusées théoriques (haut) et expérimentales (bas) de solutions organiques concentrée à 0,5 mol · L^{-1} en molécule extractante DMDOHEMA et pour des concentrations en ions europium allant de 0 mol · L^{-1} à 126 mmol · L^{-1}.

ainsi que les nombres de coordination correspondants du système dont la concentration est de 2 mmol·L^{-1} en ions europium et de celui dont la concentration est de 126 mmol·L^{-1} en ions europium.

Nous avons établi les critères d'association entre les molécules constitutives des agrégats en suivant la même démarche que dans le troisième chapitre. Celle-ci est basée sur les informations relatives aux corrélations spatiales dans la solution. Nous avons considéré, dans un premier temps, que les distances d'association entre les molécules extractantes et entre les molécules d'eau étaient inchangées par rapport au système sans ion du chapitre trois et qu'elles sont indépendantes de la concentration en ions europium. Nous avons donc, dans un premier temps, conservé respectivement 10 Å et 3,4 Å comme distance d'association maximale entre deux molécules extractantes et entre deux molécules d'eau. Le critère d'association entre une molécule d'eau et un extractant est, lui aussi, indépendant de la concentration et reste inchangé par rapport au chapitre trois : une molécule extractante et une molécule d'eau sont considérées comme associées si leur distance est inférieure à 6 Å. Finalement, la distance d'association maximale entre une molécule ex-

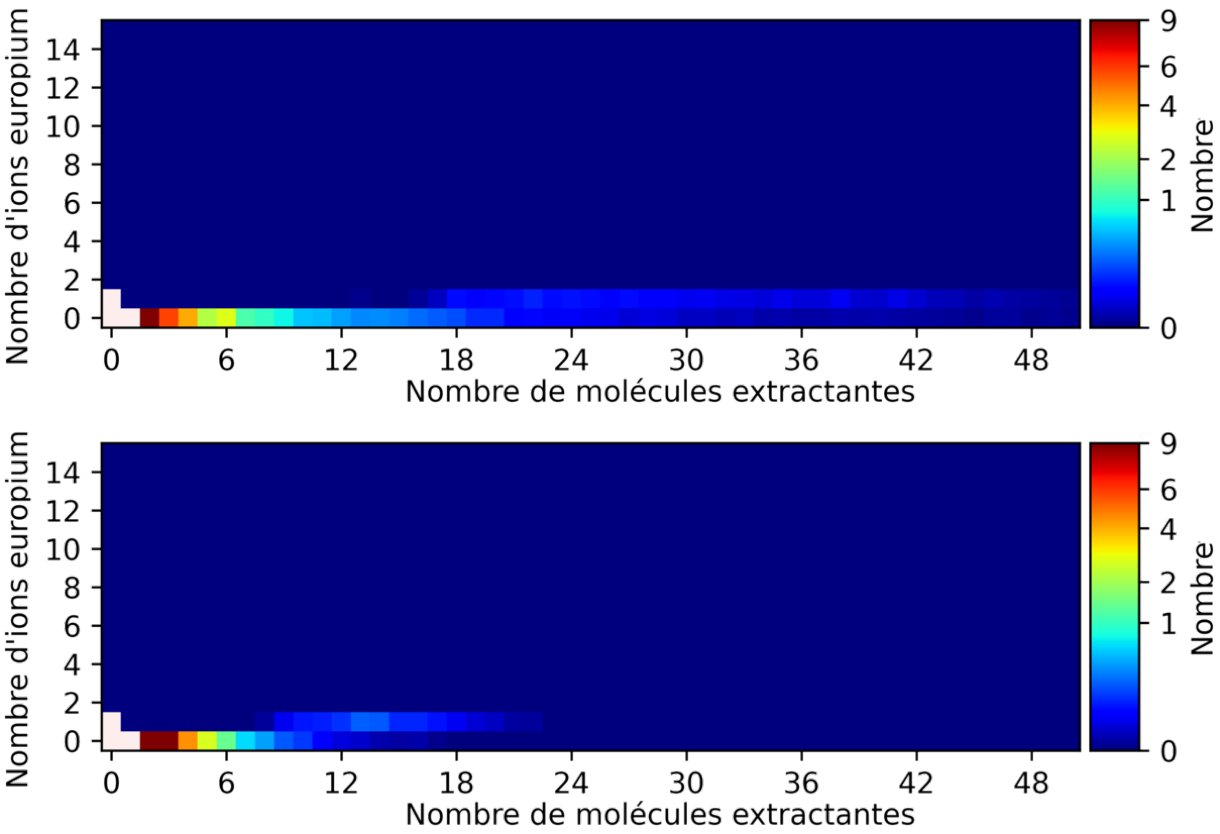


FIGURE 6.2 – Distributions des espèces dans la solution concentrée à 2 mM en ions europium en fonction de leurs nombres de molécules extractantes et d'ions europium si le critère d'association entre les têtes polaires des molécules extractantes est de (a) 10 Å et (b) 8 Å.

tractante et un ion europium a été choisie égale à 5 Å ; elle est aussi indépendante de la concentration en ions europium tant que celle-ci est strictement supérieure à 0.

s Il est apparu, après un examen de la distribution des espèces de la solution organique la moins concentrée en ions europium (2 mM) en fonction de leurs nombres de molécules extractantes et d'ions europium (figure (6.2.a)), que l'unique ion europium de cette solution n'était jamais contenue dans une structure composée par moins de seize molécules extractantes. Une représentation instantanée de l'ensemble des molécules associées (ici une quarantaine de molécules extractantes) à cet ion est proposée figure (6.5.a). Les liens verts ajoutés à cette représentation indiquent l'ensemble des têtes polaires des molécules extractantes dont la distance est inférieure à 10 Å. Une analyse basée sur ce critère de distances à tendance à mettre en évidence de grandes espèces semblables à un réseau d'agrégats liés par des ponts entre molécules extractantes, comme celle d'une quarantaine de molécules extractantes représentée figure (6.5.a). En réduisant le critère d'association de 10 Å à 8 Å - ce qui correspond à considérer que les molécules extractantes sont associées si elles sont à une distance inférieure ou égale à celle de l'étranglement entre les deux derniers pics des fonctions de distribution radiales représentées figure 6.A.1 - on observe une distribution des espèces chimiques en solution *a priori* bien plus cohérent : la structure d'une quarantaine de molécules extractantes devient un agrégat fait d'une dizaine de ces molécules et contenant l'ion europium, un agrégat contenant quatre molécules d'eau et fait d'une dizaine de molécules extractantes, ainsi qu'un trimère, et quelques dimères

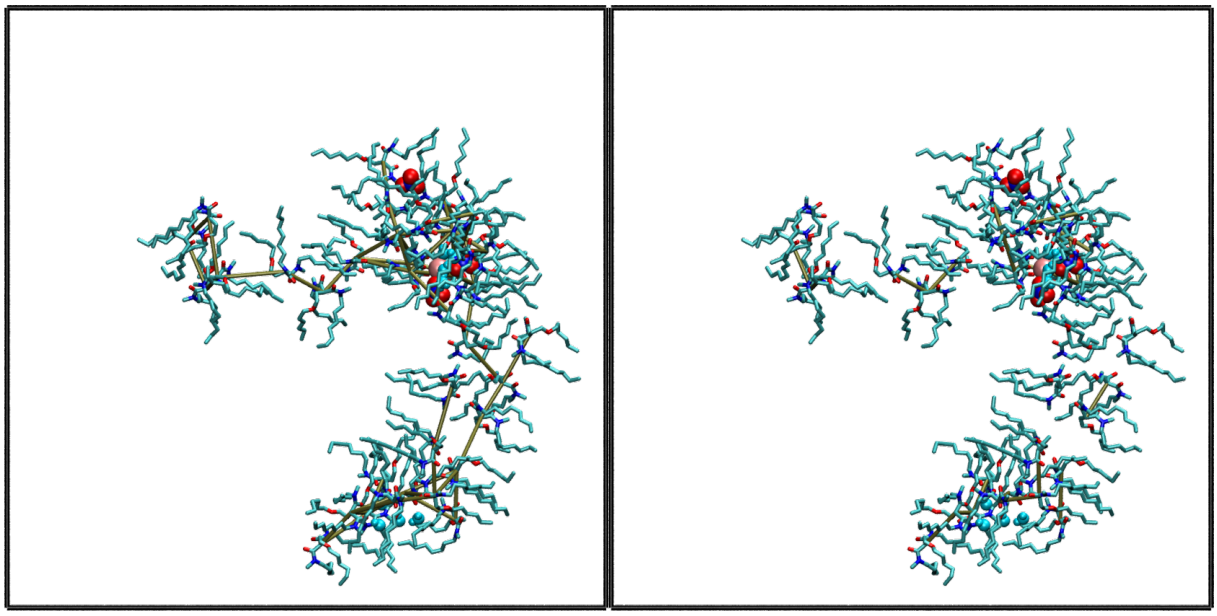


FIGURE 6.3 – Représentations instantanées d'une structure moléculaire mise en évidence par la méthode d'analyse avec un critère d'association entre les têtes polaires des molécules extractante (gauche) de 10 Å, (droite) de 8 Å. Les liens verts indiquent si deux têtes polaires sont considérées comme associées pour chacun des deux critères.

et monomères. La distribution correspondante est représentée (6.5.b).

Les figures (6.4.a) et (6.4.b) montrent les distributions du nombre de molécules extractantes autour de l'ion europium pour les deux critères d'association. Pour le critère le plus élevé de 10 Å (figure (6.4.a)), la distribution est assez étendue ; le nombre de molécules extractantes est compris entre quinze et cinquante. Pour le critère de 8 Å (figure (6.4.b)), la distribution prend une allure plus étroite avec une valeur moyenne assez marquée autour de treize.

La figure (6.5) donne les distributions des espèces présentes dans la solution à 2 mM en ions europium en fonction de leurs nombres de molécules extractantes et de leurs nombres de molécules d'eau pour les deux critères de distances. La distribution calculée avec le critère de 10 Å présentée sur la figure (6.5.a) a un aspect assez semblable à celle présentée dans le chapitre trois (figure (3.10) p. 84). Ces deux systèmes présentent en effet des compositions proches et leurs distributions ont été calculées avec les mêmes critères. Elles présentent toutes deux une majorité de petites espèces et quelques grandes espèces peu stables dont la composition est très variable. Elles apparaissent avec une fréquence extrêmement faible, par conséquent leur nombre moyen au cours du temps de la simulation est compris entre 0 et 1. La distribution calculée en considérant un critère d'association entre les têtes polaires réduit de 10 Å à 8 Å est représentée sur la figure (6.5.b). Avec ce critère, nous ne mettons plus en évidence de très grandes espèces, la structure de la distribution des petites espèces semble cependant globalement peu changée mais le nombre de monomères est presque triplé. Le nombre de monomères passe en effet de 24,2 à 64,9.

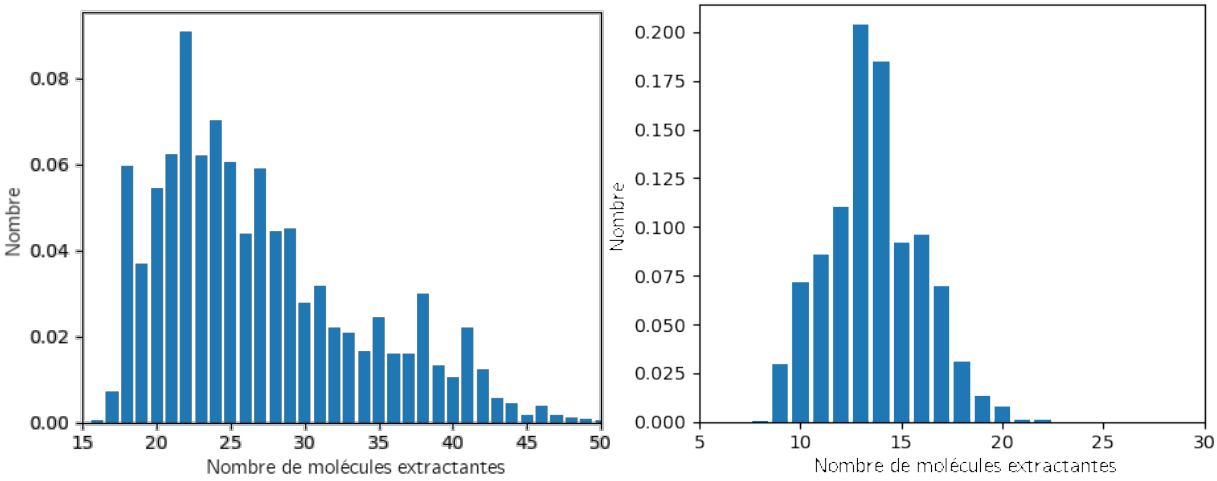


FIGURE 6.4 – Distributions du nombre de molécules extractantes autour de l'unique ion europium de la solution concentrée à 2 mM en ions europium si le critère d'association entre les têtes polaires des molécules extractante est (gauche) de 10 Å, (droite) de 8 Å.

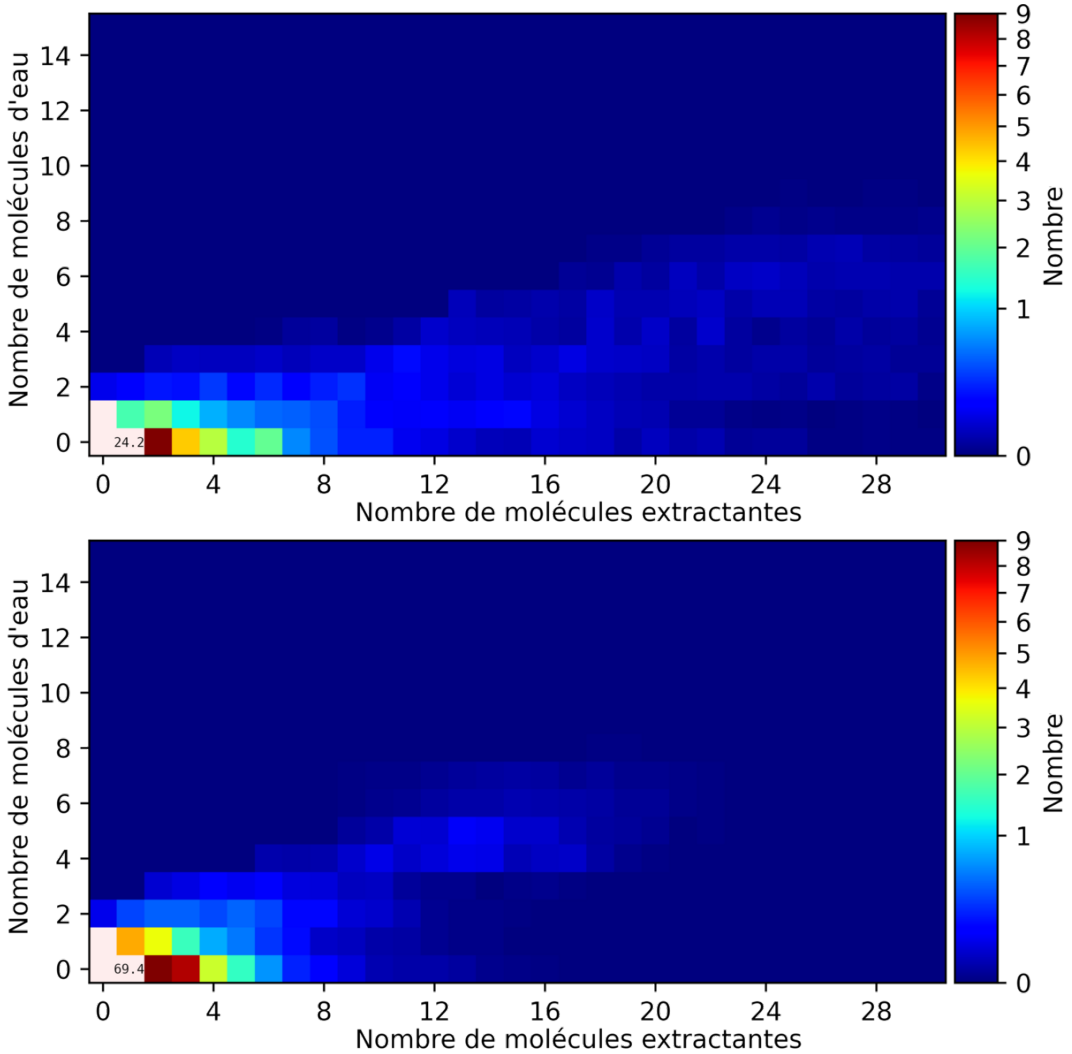


FIGURE 6.5 – Distributions des espèces dans la solution concentrée à 2 mM en ions europium en fonction de leur nombre de molécules extractantes et de leur nombre de molécules d'eau si le critère d'association entre les têtes polaires des molécules extractantes est de (haut) de 10 Å, (bas) de 8 Å.

La distribution calculée en considérant un critère d'association entre molécules extractantes plus exclusif (de 8 Å au lieu de 10 Åpour la distance) est plus cohérente. En effet, avec ce dernier critère, nous mettons en évidence de plus petites espèces ayant une stœchiométrie particulière plus marquée. Cependant, le critère a été modifié de manière arbitraire : nous sommes passés d'une distance d'interaction maximale entre les molécules extractantes correspondant à la fin du dernier pic de la fonction de distribution radiale entre les têtes polaires des molécules extractantes à une distance d'interaction maximale correspondant à l'étranglement entre les deux derniers pics apparents.

Il apparait ainsi qu'en présence d'un ion, le critère d'association est plus critique. Les structures formées sont très complexes. Le premier pic des fonctions de distribution radiale correspond aussi bien à des situations où les molécules sont dans le même agrégat (avec une partie polaire continue) et à des situations où ça n'est pas le cas (deux parties polaires séparées).

Jusqu'à ce stade de l'étude, l'ensemble des critères d'associations considérés avaient été établis à partir de considérations basées sur les corrélations spatiales dans le système. Nous n'avons pas tenu compte explicitement des interactions physico-chimiques pertinentes entre les constituants du système. Afin de déterminer des distributions plus cohérentes permettant de mieux décrire le phénomène d'agrégation pour la chimie séparative, les critères d'association ont été repensés pour qu'ils correspondent à des interactions physiques entre les espèces chimiques du système.

Dans leur étude concernant la complexation des ions europium, Ellis *et al.* ont montré l'importance de la liaison carbonyle présente sur les fonctions amides des molécules extractantes sur la première sphère de coordination. La coordination semble être essentiellement due à l'interaction attractive entre les atomes d'oxygène donneurs et les ions lanthanides comme cela a déjà été discuté[12? –14]. Il a par ailleurs été justifié dans cette même étude le fait que les ions nitrate et des molécules d'eau se trouvent dans la première sphère de coordination de l'ion europium extrait comme cela été connu[2,5–9]. Ainsi, afin d'avoir une description de l'agrégation plus à même d'être en accord avec les résultats de la littérature, nous avons considéré que les interactions pertinentes correspondaient à celles entre les parties polaires des molécules et des espèces ioniques. Cependant, afin que notre modèle puisse toujours être à même de décrire l'agrégation dans des systèmes ne présentant pas d'ion comme cela est souvent fait[15–17], nous avons conservé la prise en compte de l'interaction entre les têtes polaires de molécules extractantes. Nous avons ainsi retenu les interactions entre

- les atomes d'oxygène des fonctions amides des molécules extractantes avec
  - les atomes de carbone des fonctions amides des molécules extractantes,
  - les atomes d'hydrogène des molécules d'eau,
  - et les ions europium ;
- les atomes d'oxygène des ions nitrate avec
  - les atomes d'hydrogènes des molécules d'eau,
  - et les ions europium
- et les atomes d'oxygène des molécules d'eau avec
  - les atomes d'hydrogène des molécules d'eau,
  - et les ions europium.

Avec ce nouveau critère, l'association est définie à partir de la continuité des parties polaires. Une espèce est désormais définie comme étant un ensemble de composants qui se regroupent pour former un seul domaine polaire continu.

Chacune de ces interactions correspond à une interaction de nature attractive entre

Tableau 6.2 – Distances d'interactions maximales pour chacune des paires considérées

$C_{DMDOHEMA}$-$O_{DMDOHEMA}$	$O_{DMDOHEMA}$-H_{eau}	$O_{DMDOHEMA}$-Eu	$O_{nitrate}$-H_{eau}	$O_{nitrate}$-Eu	O_{eau}-H_{eau}	O_{eau}-Eu
5,0 Å	2,5 Å	3,0 Å	2,0 Å	3,0 Å	2,5 Å	3,0 Å

les atomes appartenant à des parties polaires de molécules ou des espèces ioniques. Il en va de même pour l'interaction entre les têtes polaires des molécules extractantes dans la mesure où la répartition des charges partielles atomiques sur ces molécules conduit à ce que l'interaction entre les atomes d'oxygène (qO = −0,577 e) et les atomes de carbone des fonctions amides (qC = 0,733 e) soit attractive[18]. Nous considérons donc que les atomes de carbone des fonctions amides des molécules extractantes appartiennent à la partie polaire de ces molécules. D'autres appariements auraient pu être considérés, par exemple entre les atomes d'oxygène des fonctions amides des molécules extractantes avec les atomes d'azote des ions nitrate ou encore entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'azote des ions nitrate. Cela aurait peut-être rendu les résultats plus précis, mais aurait également complexifié les calculs nécessaires à la détermination des distributions. En effet, les calculs permettant de mettre en évidence les espèces formées sont d'autant plus complexes, d'un point de vue algorithmique, que le nombre d'interactions à prendre en compte est grand. Le choix des sept interactions énumérées ci-dessus correspond à un bon compromis entre la précision souhaitée pour les calculs des distributions et la complexité algorithmique.

Les figures (6.A.5) à (6.A.11) représentent les fonctions de distribution radiale entre les atomes correspondant aux interactions précédemment mentionnées ainsi que les nombres de coordination correspondants du système dont la concentration est de 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions europium et du système dont la concentration est de 126 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions europium. Pour chacune des interactions, nous avons considéré que la distance d'interaction maximale correspondait à celle de la fin de premier pic des fonctions de distribution radiale, s'il était possible de l'identifier immédiatement, sinon, à celle de l'étranglement entre le premier et le second pic. Ces positions, dans les fonctions de distribution radiale, ont été choisies avec l'idée qu'elles correspondent à celles des premiers voisins des atomes concernés. Ainsi, nous considérons que seules les espèces chimiques *en contact direct* dans les parties polaires sont associées. Le tableau (6.2) répertorie, pour chacune des interactions considérées, la distance d'interaction maximale choisie.

6.3 Discussion des résultats

6.3.1 Distribution des espèces en solutions

Nous avons représenté sur les figures (6.B.1) à (6.B.9) les distributions des différentes espèces dans chacune des solutions simulées en fonction de leurs compositions. Les espèces chimiques étant désormais susceptibles d'être composées de plus de deux types de constituants, la représentation des distributions sous formes de cartes bidimensionnelles comme cela était fait dans le chapitre trois n'est plus possible. C'est pourquoi nous avons considéré les trois jeux de représentations des distributions suivants :

— en fonction du nombre de molécules extractantes et du nombre de molécules d'eau pour un nombre d'ions europium quelconque (figures (6.B.1) à (6.B.3)),

Tableau 6.3 – Nombre total d'espèce N_{tot}, nombre d'ions europium et nombre de molécules extractantes en fonction de la concentration en ions europium.

c_{Eu}	0 M	2 mM	15 mM	31 mM	64 mM	103 mM	126 mM
N_{tot}	129,55	126,72	108,72	101,78	83,73	65,51	60,3
N_{Ext}	210	210	210	210	210	210	210
N_{Eu}	0	1	6	13	28	46	55

— en fonction du nombre de molécules extractantes et du nombre d'ions europium pour un nombre d'ions nitrate et de molécules d'eau quelconque (figures (6.B.4) à (6.B.6)),
— en fonction du nombre d'ions europium et du nombre de molécules d'eau pour un nombre d'ions nitrate et de molécules extractantes quelconque (figures (6.B.7) à (6.B.9)).

Il apparait très clairement en consultant les distributions des figures (6.B.1) à (6.B.3) ainsi que celles des figures (6.B.4) à (6.B.6) que la polydispersité est d'autant plus importante que la concentration ionique est élevée. Un commentaire plus approfondi de cet effet sera discuté dans la suite. Il apparait également pour les solutions les plus concentrées en ion europium que la distribution des espèces formées en fonction de leur nombre de molécules extractantes et de leur nombre d'ions europium (figures (6.B.4) à (6.B.6)) suit une direction particulière. Ceci semble indiquer que la stabilité des complexes formés dépend du rapport de leur nombre d'ions europium sur leur nombre de molécules extractantes. De plus, ce rapport est d'autant plus faible que la concentration ionique est grande. Enfin, les distributions données dans les figures (6.B.7) à (6.B.9) donnant la stabilité des espèces en fonction de leur nombre d'ions europium et de leur nombre de molécules d'eau font, elles aussi, apparaitre une direction privilégiée qui se dessine avec la concentration. Nous pouvons également remarquer d'après ces dernières distributions que les complexes formés contiennent au moins une molécule d'eau, quelle que soit la concentration ionique. Le grand nombre et la complexité des distributions rend des interprétations de nature plus quantitative assez délicate. Ainsi, nous avons choisi de ramener la description complète des distributions des solutions organiques à une description plus simple ne faisant intervenir que quelques variables pertinentes telles les nombre de molécules extractantes et permettant de présenter facilement des résultats de nature quantitative.

Le tableau (6.3) indique le nombre total d'espèces (monomères et agrégats) moyens pour chacune des solutions simulées. Il apparait une nette décroissance de ce nombre moyen avec la concentration en ions europium. Avec l'augmentation de la concentration en ions europium, le nombre de complexes augmente et par conséquent, le nombre de monomères et de petits agrégats diminue ce qui entraine la décroissance du nombre total d'espèces formées. Des informations plus précises de la répartition des différentes espèces et de la répartition des molécules extractantes dans ces différentes espèces en fonction de la concentration en ions europium sont données dans les tableaux (6.4) et (6.5).

Le tableau (6.4) donne la probabilité qu'une espèce donnée soit composée de N molécules extractantes en fonction de la concentration en ions europium. Le tableau (6.5) donne, lui, la probabilité qu'une molécule extractante donnée se trouve dans une espèce de taille N en fonction de la concentration en ions europium. Les espèces sous forme monomériques sont les plus représentées dans toutes les solutions simulées, quelle que soit la concentration en ions europium (tableau (6.4)). Le pourcentage d'espèces qui sont des monomères reste relativement stable, autour de 65 % entre 0 M et 64 mM avant d'entamer

une légère décroissance. En revanche, le pourcentage de molécules extractantes impliqué dans les monomères, lui, fait apparaitre une nette décroissance avec la concentration en ions europium. Plus de 40 % des molécules extractantes sont impliquées dans les monomères lorsque la concentration en ions europium est nulle. Moins de 15 % le sont lorsque la concentration en ions europium correspond à la concentration maximale simulée (126 mM). Ceci montre, d'une part, que la concentration des monomères est assez peu dépendante de la concentration en ions europium, et d'autre part, que le nombre d'espèces formées, lui, dépend fortement de la concentration en ions europium. En effet, les ions europium sont initialement extraits de la phase aqueuse vers la phase organique par une interaction directe en première sphère de coordination de l'ion par les molécules extractantes de la phase organique ainsi que par les ions nitrate et les molécules d'eau. Cela entraîne la formation d'agrégats semblables à des micelles inverses dans la phase organique contenant un seul ion que l'on peut appeler complexes mononucléaires. Lorsque la concentration en europium de la phase aqueuse dépasse un certain seuil de l'ordre du dixième de mole par litre, les complexes mononucléaires de la phase organique subissent une interaction attractive qui peut conduire à la formation de complexes polynucléaires [1,14,19] qui comprennent un grand nombre de molécules extractantes. Ces molécules extractantes ne sont donc pas constitutive des monomères, et par conséquent, la proportion de ces dernières impliquées dans les monomères est faible.

Les valeurs données dans les tableaux (6.4) et (6.5) permettent de constater que la polydispersité du système est d'autant plus importante que la concentration en ions europium est grande. En effet, pour les solutions dont la concentration en ions europium est strictement inférieure 15 mM, outre le fait que près de 40 % des molécules extractantes sont sous formes monomériques, la quasi-totalité des molécules extractantes sont impliquées dans des espèces contenant moins de six molécules extractantes. Ceci peut également être observé en considérant les pourcentages cumulés de molécules extractantes impliquées dans toutes les espèces du monomère aux agrégats de taille N en fonction de la taille N et de la concentration en ions europium sont représentés figure (6.6). Pour les systèmes dont la concentration en ions europium est plus grande, le pourcentage de molécules extractantes impliquées dans les monomères est plus faible et il apparait une croissance presque linéaire du pourcentage cumulé avec la taille N pour $N \leq 10$. La pente est, par ailleurs, d'autant plus forte que la concentration est élevée. Cette relativement faible croissance pour les systèmes concentrés en ions europium, comparés à ceux dont la concentration est inférieure à 15 mM, montre que plusieurs types d'espèces chimiques composées par un nombre de molécules extractantes compris entre deux et dix sont en équilibre entre elles et en équilibre avec les monomères. Il est possible de constater, en étudiant le pourcentage cumulé au-delà de $N = 10$, que pour toutes les solutions, moins de 20 % des molécules extractantes sont impliquées dans des espèces de plus de dix molécules extractantes. Il apparait néanmoins que ce pourcentage est d'autant plus grand que la concentration en ions europium est grande. Ainsi, la présence des ions europium à tendance à favoriser la formation d'espèces composées par une nombre important de molécules extractantes. On constate cependant que, quelle que soit la concentration, la probabilité qu'une espèce chimique prise au hasard soit composée de plus de seize molécules extractantes ou plus est presque nulle.

Il est possible de se faire une meilleure idée de la répartition des ions europium dans les agrégats grâce au tableau (6.6). Celui-ci donne la probabilité qu'un agrégat contenant au moins un ion (complexe) en contienne un nombre donné N_{I} en fonction de la concentration en ions europium. Pour la solution concentrée à 15 mM en ions europium et donc

Tableau 6.4 – Probabilité qu'une espéce donnée soit composée de N molécules extractantes en fonction de la concentration en ions europium. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N \ c_{Eu}	0 M	2 mM	15 mM	31 mM	64 mM	103 mM	126 mM
1	0,66	0,66	0,68	0,69	0,63	0,54	0,49
2	0,18	0,19	0,17	0,14	0,11	0,73	0,47
3	0,87	0,79	0,53	0,37	0,41	0,92	0,99
4	0,36	0,30	0,30	0,21	0,55	0,48	0,81
5	0,19	0,15	0,16	0,29	0,20	0,61	0,52
6	0,09	0,07	0,07	0,22	0,32	0,45	0,41
7	0,03	0,03	0,04	0,14	0,33	0,21	0,55
8	0,01	0,02	0,07	0,12	0,19	0,24	0,35
9	0,01	0,02	0,07	0,06	0,16	0,28	0,23
10	⋆	0,02	0,09	0,06	0,17	0,23	0,49
11	⋆	0,01	0,08	0,05	0,11	0,09	0,06
12	⋆	0,01	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05
13	⋆	0,01	0,04	0,04	0,02	0,08	0,06
14	⋆	0,01	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04
15	⋆	⋆	0,01	0,03	0,01	0,05	0,04
16	⋆	⋆	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
17	⋆	⋆	⋆	0,01	0,01	0,01	0,01
18	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆	0,01	⋆
19	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆	0,01	⋆
20	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆
21	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆
22	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆
23	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆
24	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆
25	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,01	⋆

Tableau 6.5 – Probabilité qu'une molécule extractante donnée se trouve dans une espèce de taille N en fonction de la concentration en ions europium. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N \ c_{Eu}	0 M	2 mM	15 mM	31 mM	64 mM	103 mM	126 mM
1	0,41	0,40	0,35	0,34	0,25	0,17	0,14
2	0,23	0,23	0,17	0,13	0,91	0,46	0,27
3	0,16	0,14	0,83	0,55	0,49	0,86	0,86
4	0,88	0,72	0,62	0,42	0,89	0,60	0,93
5	0,58	0,46	0,42	0,70	0,39	0,96	0,75
6	0,32	0,26	0,23	0,63	0,76	0,84	0,70
7	0,13	0,11	0,16	0,46	0,94	0,45	0,11
8	0,07	0,09	0,28	0,46	0,62	0,60	0,80
9	0,04	0,09	0,35	0,28	0,57	0,79	0,59
10	0,02	0,10	0,46	0,27	0,68	0,73	0,14
11	0,01	0,08	0,47	0,26	0,48	0,31	0,17
12	0,01	0,09	0,38	0,26	0,25	0,20	0,17
13	⋆	0,10	0,26	0,28	0,12	0,34	0,22
14	⋆	0,06	0,14	0,24	0,09	0,18	0,18
15	⋆	0,03	0,08	0,18	0,06	0,22	0,16
16	⋆	0,02	0,04	0,11	0,05	0,14	0,14
17	⋆	0,01	0,02	0,08	0,04	0,06	0,07
18	⋆	⋆	⋆	0,06	0,03	0,07	0,01
19	⋆	⋆	⋆	0,04	0,02	0,06	⋆
20	⋆	⋆	⋆	0,02	0,03	0,05	⋆
21	⋆	⋆	⋆	0,01	0,01	0,03	⋆
22	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,04	⋆
23	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,09	0,01
24	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,09	0,01
25	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,07	0,02
26	⋆	⋆	⋆	⋆	0,03	0,03	0,01
27	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,01	⋆
28	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,03	⋆

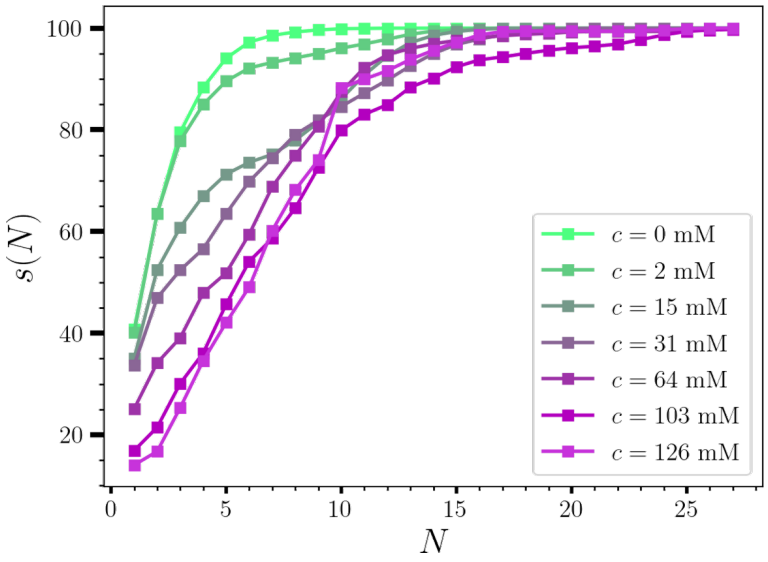


FIGURE 6.6 – Pourcentage cumulé de molécules extractantes impliquées dans les espèces allant du monomère aux agrégats de taille N en fonction de la taille N.

contenant six de ces ions, la probabilité de trouver un complexe contenant plus d'un ion europium est presque nulle. Pour toutes les concentrations, la probabilité qu'un complexe contienne un seul ion est d'ailleurs la plus importante de toute. Il apparait néanmoins que cette probabilité tend à diminuer lorsque la concentration en ions europium augmente. En effet, elle n'est plus que de 47,3 % pour le système le plus concentré (126 mM), soit à peine plus importante que la probabilité qu'un complexe contienne deux ions europium qui est de 32,7 %. Des représentations instantanées de complexes contenant deux ions europium observés dans les solutions simulées sont données figure (6.7). De manière générale, l'augmentation de la concentration en ions europium accroit la probabilité de trouver un complexe contenant un nombre $N_{\mathrm{I}} \geq 2$ d'ions europium. Cependant, la probabilité de trouver un complexe contenant strictement plus de quatre ions europium est systématiquement inférieure à 1 %. Des représentations instantanées de complexes contenant plus de deux ions europium observés dans les solutions simulées sont données figure (6.8).

Les tableaux (6.C.1) à (6.C.6) donnés dans l'annexe de ce chapitre donnent des informations complémentaires à celles données dans le tableau (6.6). Chacun d'entre eux donne la probabilité qu'un complexe soit composé de N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium. Pour le système le moins concentré en ions europium (2 mM), l'ion est complexé par 12,29 molécules extractantes en moyenne. Pour le système concentré à 15 mM, ce nombre moyen est légèrement plus faible car il est de 10,57. On peut également lire dans ce tableau (6.C.2) que si l'on observe un complexe contenant deux ions europium dans ce système, il sera composé d'un nombre moyen de molécules extractantes de 21,44. Bien qu'il ait été possible de calculer cette valeur, il est important de noter que la probabilité de trouver un complexe contenant deux ions dans le système concentré à 15 mM est inférieure à 1 % comme cela peut être vu sur le tableau (6.6). Ainsi, il est important de consulter les tableaux (6.C.1) à (6.C.6) donnant la probabilité de N_{Ex} sachant N_{I} simultanément au tableau (6.6) qui donne justement la probabilité qu'une espèce donnée soit composée de N_{I} ions europium afin d'avoir une bonne représentation de la répartition des complexes en solution. Le nombre moyen de molécules extractantes autour d'un complexe contenant un seul ion europium décroit très nettement en fonction de la concentration. Il était de 12,29 pour le système concentré à 2 mM et n'est plus que

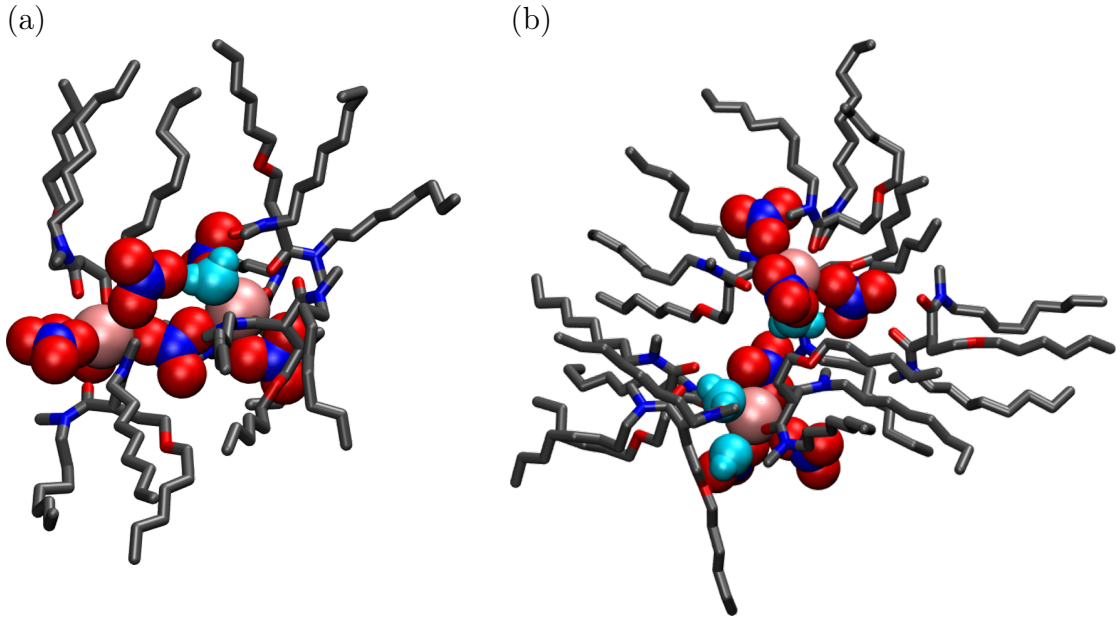


FIGURE 6.7 – Représentation instantanée de complexe polynucléaire constitué de deux ions europium provenant de la solution concentrée à (a) 103 mM, (b) 126 mM.

de 4,89 pour le système concentré à 126 mM. De manière générale, le nombre moyen de molécules extractantes par ion europium dans un complexe quelconque tend à diminuer lorsque la concentration en ions europium augmente. Ces tendances doivent néanmoins être considérées tout en gardant à l'esprit que, pour toutes les solutions dont la concentration est strictement inférieure à 126 mM, il est beaucoup plus probable d'observer un complexe contenant un seul ion que d'observer des complexes contenant plus d'un ion. Pour le système dont la concentration en ion europium est de 126 mM, il est presque aussi probable d'observer un complexe contenant un ou deux ions, mais il est beaucoup moins probable que celui-ci contienne trois ou quatre ions et il est très improbable qu'il en contienne strictement plus de quatre. Ainsi, seule une analyse statistique poussée qui tient compte de ces disparités dans la distribution peut permettre de correctement donner les tendances de la répartition des complexes lorsque la concentration en ions europium varie.

Les prédictions théoriques faites par Spadina *et al.* sur la base d'un modèle statistique de la stabilité relative des complexes en fonction de leur composition montrent que les complexes mononucléaires ont tendance à être formés par quatre ou cinq molécules extractantes en moyenne et un nombre de molécules d'eau pouvant aller jusqu'à dix[3]. Ces prédictions concernant le nombre d'agrégation des complexes mononucléaires sont en assez bon accord avec les résultats d'études expérimentales passées[2,20,21] mais sont inférieures à nos observations dans notre description de l'association lorsque les concentrations en nitrate d'europium sont faibles. Les prédictions sont en revanche en bon accord avec nos observations numériques pour les systèmes les plus concentrés. Cependant, la représentation bidimensionnelle de la distribution des espèces dans le système le plus concentré en fonction de leurs nombres de molécules d'eau et d'ion europium donnée figure (6.B.9) fait apparaitre un nombre de molécules d'eau dans les complexes mononucléaires allant de un à six avec une majorité de cas où il est égale à un ou deux ce qui est bien inférieur à la gamme de quatre à dix estimée par Spadina *et al.*. Cette surestimation du nombre de molécules d'eau avait été mis en évidence par les auteurs du modèle théoriques[3]. Les

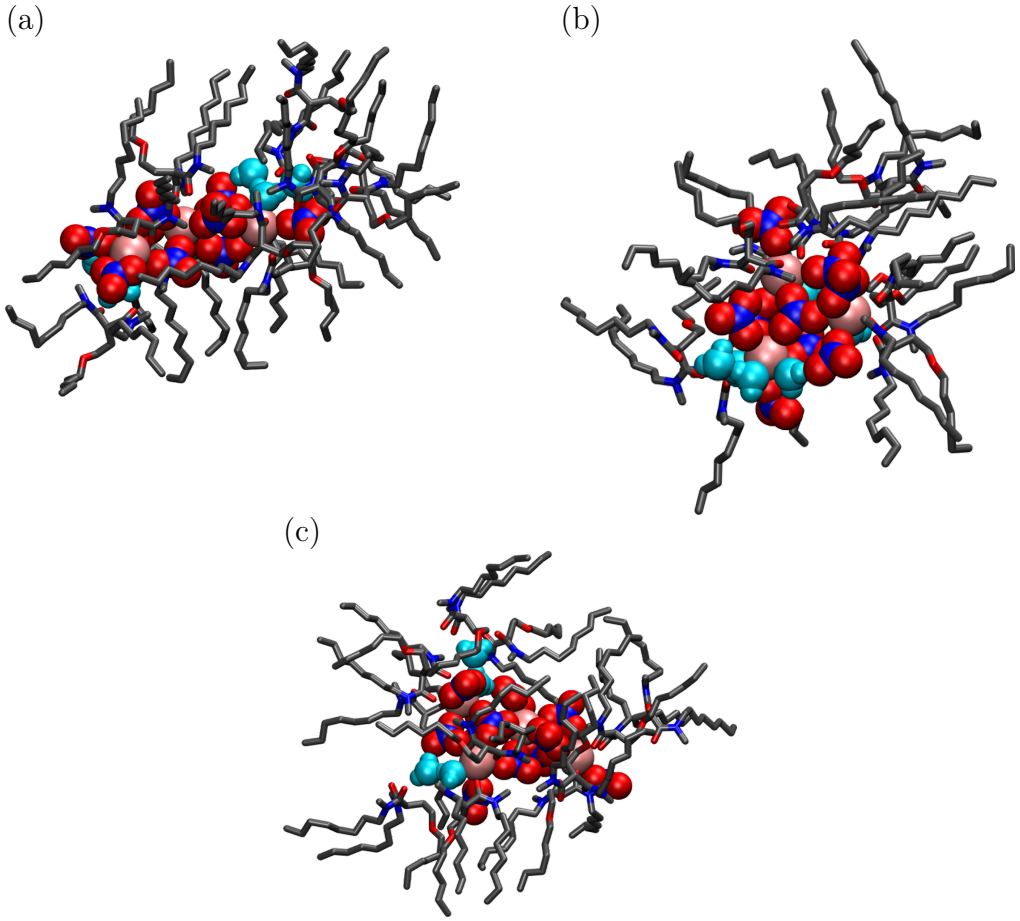


FIGURE 6.8 – Représentation instantanée de complexe polynucléaire provenant de la solution concentrée à (a) 103 mM et contenant trois ions europium (b) de la solution concentrée à 126 mM et contenant trois ions europium et (c) contenant quatre ions europium.

prédictions faites par Spadina *et al.* concernant le nombre de molécules extractantes caractéristiques des agrégats, dans les cas où ils contiennent un cation métallique et dans les cas où ils n'en contiennent pas sont néanmoins en bon accord avec de précédentes études de ce système ou de systèmes proches[1,13,16,22–25]. Notre modélisation moléculaire confirme la pertinence de l'approche de la description basée sur la matière molle de l'agrégation dans laquelle les espèces sont décrites en terme d'enthalpie libre de façon semblable à des micelles inverses ou à des microémulsions. On retrouve la grande polydispersité, la structure, et même qualitativement la distribution des espèces en fonction de leurs compositions.

6.3.2 Nombre d'agrégation moyen

Le tableau (6.7) donne le nombre d'agréation moyen $\bar{n}$ en fonction de la concentration en ions europium. Celui-ci a été déterminé par un calcul direct à partir des données des distributions des espèces en solution en fonction du nombre de molécules extractantes qui les composent. Il est donné par

$$\overline{n} = \frac{\sum_{N=1} N n_N}{\sum_{N=1} n_N}, \tag{6.1}$$

où n_N correspond au nombre d'espèces composées de N molécules extractantes. Comme dans le troisième chapitre de ce mémoire de thèse, notre définition du nombre d'agré-

Tableau 6.6 – Probabilité qu'un complexe contienne N_I ions europium en fonction de la concentration en ions europium. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,001 a été remplacée par une étoile.

N \ c_{Eu}	0 M	2 mM	15 mM	31 mM	64 mM	103 mM	126 mM
1	⋆	1	0,999	0,960	0,796	0,618	0,473
2	⋆	⋆	0,001	0,040	0,135	0,160	0,327
3	⋆	⋆	⋆	⋆	0,065	0,116	0,091
4	⋆	⋆	⋆	⋆	0,001	0,091	0,098
5	⋆	⋆	⋆	⋆	0,003	0,009	0,004
6	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,002	0,006
7	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,004
8	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,001

Tableau 6.7 – Nombre d'agrégation moyen $\bar{n}$ en fonction de la concentration en ions europium

c_{Eu}	0 M	2 mM	15 mM	31 mM	64 mM	103 mM	126 mM
$\bar{n}$	1,62	1,65	1,93	2,06	2,50	3,20	3,48

gation moyen prend en compte le nombre de monomères ce qui ne correspond pas à la définition du nombre d'agrégation moyen utilisée dans le champ de l'étude des solutions micellaires qui ne tient compte que du nombre moyen d'espèces agrégées[26]. Nos calculs directs du nombre d'agrégation moyen à partir des solutions simulées sont en excellent accord avec celui obtenu expérimentalement à partir de mesures osmométriques comme cela peut être vu sur la figure (6.9). On observe en effet pour les résultats théoriques comme pour les résultats expérimentaux, une augmentation régulière du nombre d'agrégation moyen dont la valeur initiale est légèrement inférieure à deux lorsque la concentration en nitrate d'europium est nulle à une valeur supérieure à trois pour la solution simulée dont la concentration est la plus haute (126 mM). La faible valeur du nombre d'agrégation moyen aux faibles concentrations reflète l'importante proportion de monomères pour cette gamme de concentration comme cela a déjà été évoqué et souvent discutée dans la littérature[1,16]. Les données expérimentales font apparaitre un nombre d'agrégation moyen supérieur à sept lorsque la concentration en europium est de l'ordre de 175 mM ce qui peut être la signature de la formation en nombre significatif de complexes contenant plus d'un ion europium. Nous constatons en effet que la proportion de complexes contenant quatre ions europium est de l'ordre de 10 % (tableau (6.6)) pour la solution simulée dont la concentration en europium est de 126 mM et que ces espèces particulières sont composées par un nombre moyen de 10,71 molécules extractantes (tableau (6.C.6)). Une représentation instantanée d'un complexe polynucléaire contenant quatre ions europium est proposé figure (6.8.c).

6.4 Thermodynamique de la complexation

Avec une approche équivalente à celle du chapitre trois, nous avons calculé les enthalpies libres standard de formation des agrégats dans la description de McMillan-Mayer, donc sans tenir compte de leur composition en eau, et dans un premier temps, sans tenir

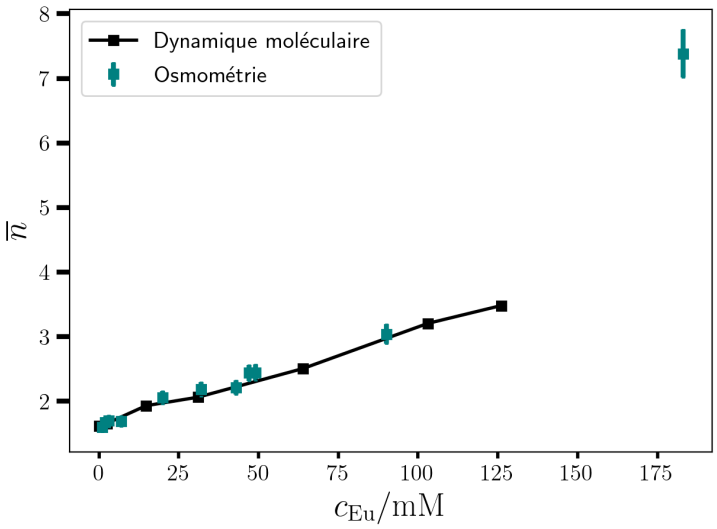


FIGURE 6.9 – Nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration en ions europium. Les symboles noirs correspondent aux valeurs numériques provenant des solutions simulées par dynamique moléculaire. Les symboles bleu-verts correspondent aux mesures osmométrique[1].

compte non plus de leurs compositions en ions. Nous rappelons que l'on considère, d'une part, les réactions d'association-dissociation globales :

$$N\mathrm{E} \underset{\rightleftharpoons}{\overset{K_N^\circ}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}_N,$$

où E, symbolisent un monomère et E_N un agrégat composé de N molécules extractantes et d'un nombre quelconque de molécules d'eau et d'ions tandis que K_N° symbolise la constante d'équilibre associée ; et d'autre part, les réactions élémentaires d'association-dissociation par insertion-expulsion successif de monomères :

$$\begin{aligned} 2\mathrm{E} &\underset{\rightleftharpoons}{\overset{K_2^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}_2, \\ \mathrm{E} + \mathrm{E}_2 &\underset{\rightleftharpoons}{\overset{K_3^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}_3, \\ &\vdots \\ \mathrm{E} + \mathrm{E}_{N-1} &\underset{\rightleftharpoons}{\overset{K_N^{\circ\prime}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}_N, \\ &\vdots \end{aligned}$$

où $K_N^{\circ\prime}$ correspond à la constante de réaction de ces réactions d'association-dissociation. Cette dernière est donnée par :

$$K_N^{\circ\prime} = \frac{a_N}{a_1 a_{N-1}}. \tag{6.2}$$

où a_N correspond à l'activité d'un agrégat fait de N molécules extractantes et a_1 à celle des monomères. Dans l'approximation des solutions idéalement diluées que nous considérons ici, les activités sont directement proportionnelles aux concentrations associées. Nous rappelons également que les constantes d'équilibres des réactions globales K_N° sont liées aux constantes d'équilibres des réactions élémentaires par la relation :

$$K_N^{\circ\prime} = \frac{K_N^\circ}{K_{N-1}^\circ}, \tag{6.3}$$

et que les enthalpies standard de réactions sont données par $\Delta_r G_N^\circ = -k_\mathrm{B} T \ln(K_N^\circ)$ où k_B est la constante de Boltzmann et T symbolise la température.

Les constantes d'équilibre des réactions élémentaires en fonction du nombre de molécules extractantes de l'espèce formée et les enthalpies standard associées sont représentées, pour chacune des solutions simulées, sur les figures (6.D.1) et (6.D.2) données en annexe. Il est particulièrement intéressant de comparer les constantes d'équilibre correspondant au système dont la concentration en ions europium est nulle (figure (6.D.4.a)) avec celles calculées dans le chapitre trois (figure 3.14 p. 90) pour un système dont la composition était assez proche. En effet, le système de référence du chapitre trois ne comportait aucun ion et était concentré à 0,6 M en molécules extractantes et 0,2 M en eau tandis que celui de la figure (6.D.4.a) est concentré à 0,5 M en molécules extractantes et 0,1 M en eau. Nous rappelons également que les critères d'association considérés dans le chapitre trois étaient moins exclusifs que ceux considérés ici. Avec ces nouveaux critères d'association, le nombre d'espèces formées est globalement plus restreint, et l'on est amené à calculer un coût enthalpique de formation plus important. Le coût en enthalpie libre de formation des dimères était de l'ordre de -4 kJ $\cdot$ mol^{-1} dans le chapitre trois, il est désormais estimé à $-1/2$ kJ $\cdot$ mol^{-1}. Cependant, il apparait encore que le coût de formation des dimères est plus élevé que celui des autres espèces dont les coûts de formation sont assez proches les uns des autres. Ceci traduit le fait que le coût en enthalpie libre pour ajouter une molécule extractante à un agrégat comportant $N \geq 2$ molécules extractantes est proche de celui nécessaire pour ajouter une molécule extractante à un agrégat en comportant $N+1$. Enfin, les erreurs sur les mesures sont ici bien plus importantes ce qui est probablement une conséquence du plus faible nombre de données dans notre ensemble statistique. En effet, moins de 2 % des espèces sont composées de plus de six molécules extractantes contre plus de 10 % dans le chapitre trois. Cette tendance qu'a le coût en enthalpie de formation des dimères d'être plus important que le coût de formation des autres espèces est systématique et ce, quelle que soit la concentration de la solution simulée. Le coût en enthalpie libre de formation des espèces formées par plus de deux molécules extractantes fait apparaitre des fluctuations importantes avec la taille de l'espèce formée lorsque la concentration en nitrate d'europium est non nulle. Ceci est une conséquence directe du fait que des complexes contenant des sels de nitrate d'europium sont en équilibre avec des agrégats ne contenant pas d'ion. Il semble que le coût moyen de formation des espèces contenant strictement plus de deux molécules extractantes est d'autant plus bas que la concentration en ions europium est grande. Cela est en accord avec le fait que la présence des ions europium a tendance à favoriser l'agrégation.

Les constantes d'équilibre des réactions globales en fonction du nombre de molécules extractantes de l'espèce formée et les enthalpies standard associées sont représentées, pour chacune des solutions simulées, sur les figures (6.D.3) et (6.D.4) données en annexe. Il est à nouveau intéressant de comparer les résultats concernant la solution dont la concentration en europium est nulle (figure (6.D.3.a)) avec les résultats concernant les réactions globales du chapitre trois (figure (3.13, p. 89)). On peut constater, d'une manière similaire aux cas des réactions élémentaires, que l'allure des constantes d'équilibre et des enthalpies standard de réaction ont le même comportement : les constantes d'équilibre croissent exponentiellement avec la taille de l'espèce formée et, par conséquent, les coûts enthalpiques décroissent linéairement avec la taille. Il apparait également que le coût de formation d'une espèce de taille donnée est plus grand dans la description de l'association faite dans ce chapitre que dans la description moins exclusive faites dans le chapitre trois. Le coût de formation des agrégats formés par huit molécules extractantes était estimé à environ

$-40\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ dans la description du chapitre trois, il est estimé à $-10\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ dans la description faite dans ce chapitre. Le comportement des constantes d'équilibre et des enthalpies libres standard de formation est indépendant de la concentration en ions. Pour chacune des solutions, les enthalpies libres standard de formation décroissent linéairement avec la taille de l'espèce formée et les constantes d'équilibre croissent exponentiellement. Le coût en enthalpie libre de formation d'une espèce de taille donnée semble diminuer linéairement avec la concentration en sels de nitrate d'europium avec une pente qui semble d'autant plus forte que la taille de l'espèce formée est grande. Ceci est, encore une fois, cohérent avec le fait que la présence d'ion favorise l'agrégation.

Les effets dus à l'augmentation de la concentration en europium sur les coûts enthalpiques de formation des espèces semblent globalement en accord avec l'idée selon laquelle l'agrégation est facilitée par la présence d'ions. En effet, l'augmentation de la concentration en ions europium entraine la formation de nombreux complexes mononucléaires interagissant entre eux, ce qui conduit à la formation de complexes polynucléaires comprenant un grand nombre de molécules extractantes. Ainsi, afin d'avoir une description plus précise des aspects thermodynamiques de la complexation, il semble essentiel de considérer des réactions chimiques de formation faisant explicitement intervenir le nombre d'ions dans le complexe formé et donc, de modéliser un paysage d'énergie libre complexe faisant intervenir l'ensemble des espèces constitutives des agrégats et des complexes.

6.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre plus exploratoire, la méthode théorique d'évaluation de la distribution des espèces formées en solution présentée dans le chapitre trois a été appliquée au cas de phases organiques contenant de sels de nitrate de lanthanides ($Eu(NO_3)_3$). Ces solutions correspondent à celles obtenues lors d'expériences d'extraction de sels de lanthanides par extraction liquide-liquide. Les sels de lanthanides interagissent avec les molécules extractantes de la solution organique et forment des complexes. L'organisation supramoléculaire des solutions simulées par dynamique moléculaire correspondent à celle obtenues expérimentalement comme cela peut être constaté par une comparaison des spectres de diffusion des rayons X aux petits angles.

Une description de l'agrégation des molécules de la phase organique selon des critères basés uniquement sur les corrélations spatiales comme cela était fait dans le chapitre trois a fait apparaitre des résultats inattendus lors de l'interprétation des distributions des espèces formées en fonction de leur composition. Il est notamment apparu un nombre moyen d'agrégation pour les complexes mononucléaires bien plus élevé (de l'ordre de la trentaine) que ce à quoi l'on s'attendait (un valeur inférieure à dix). De plus, l'écart-type correspondant à la distribution des nombres d'agrégation pour ces complexes mononucléaires était particulièrement large. Ceci suggérait que notre détermination mettait en évidence des structures supramoléculaires faits de liens faibles qui ne correspondaient pas à des complexes à proprement parler.

Ces résultats inattendus dans des distributions des espèces formées en solution nous ont poussées à considérer une autre description de l'association basée, non pas purement sur des corrélations spatiales, mais sur des interactions entre les parties polaires des espèces présentes en solution constitutives des agrégats et des complexes. Cette autre description permet de déterminer des distributions dont il est possible d'obtenir des grandeurs qui sont en très bon accord avec ces mêmes grandeurs obtenues expérimentalement. Le nombre d'agrégation moyen calculé à partir de nos distributions est, par exemple, en excellent

accord avec celui obtenu à partir d'expériences d'osmométrie. De plus, ce critère permet de mettre en oeuvre des comparaisons directs avec les modèles de micelles inverses et de microémulsion.

Les distributions des espèces en solution en fonction de leurs compositions montrent qu'une direction privilégiée se dessine lorsque la concentration en nitrate d'europium croit. Ceci indique que les complexes mis en évidence par notre méthode ont une stœchiométrie particulière (entre trois et cinq molécules extractante pour un sel de nitrate d'europium). De plus, les distributions montrent que chacun des complexes formés contiennent au moins une molécule d'eau. De manière générale, les informations issues des distributions des espèces en phase organique sont en accord avec les modèles de microémulsion pour ces systèmes.

Le calcul des enthalpies libres standard de formation des agrégats en fonction de leur nombre d'agrégation et de la concentration en europium confirme le fait que la présence d'ion favorise l'agrégation en phase organique. Cependant, les enthalpies libres standard sont assez bruitées. Ceci indique que les complexes formés sont structurés par des liaisons de forte magnitude ce qui ne permet pas de parcourir un nombre très important de configuration. Ceci invite à simuler ces systèmes par des méthodes poussées de dynamique moléculaire permettant de faciliter l'accessibilité à des résultats peu soumis au bruit statistique telles que des méthodes de simulations biaisées ou d'autres méthodes permettant de trouver un grand nombre de configurations stables du système telle que la simulation moléculaire des « *trempes parallèles* » (ou *parallel tempering* en anglais).

Par ailleurs, une bonne description de la thermodynamique de l'agrégation et de la complexation nécessite de considérer des équilibres chimiques faisant intervenir de manière précise la composition des espèces en solution. À l'issue d'une description suffisamment précise de la thermodynamique des solutions organiques que l'on peut rencontrer dans le contexte de l'extraction liquide-liquide, il sera possible de calculer des grandeurs pertinentes utiles à des modèles théoriques faisant un pont entre les descriptions microscopiques et méso- voire macroscopiques. Ces modèles permettront de faire des prédictions fiables, utiles dans le monde industriel ; en génie de procédés par exemple.

6.A Fonctions de distribution radiale

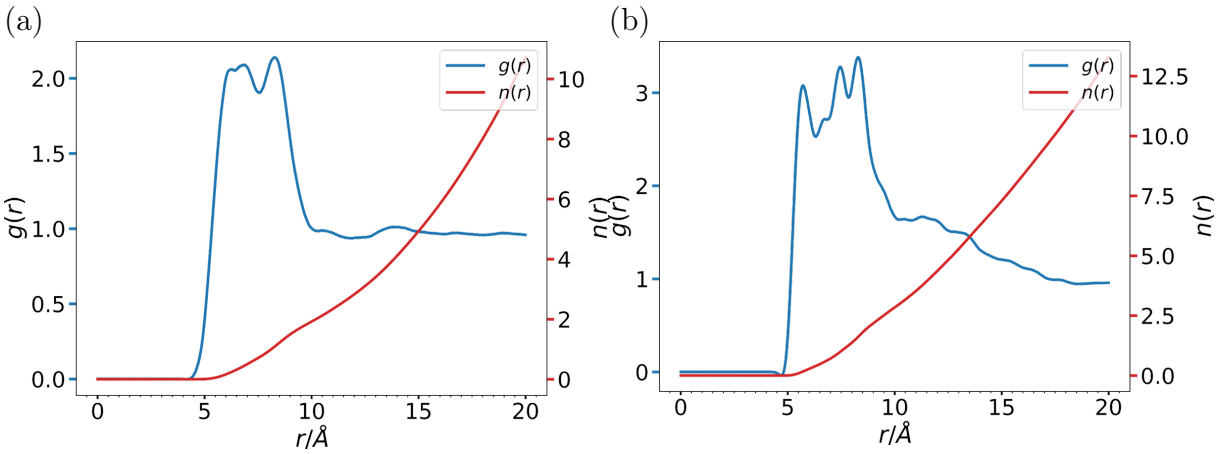


FIGURE 6.A.1 – Fonctions de distribution radiale C-C centrées sur les atomes de carbone (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

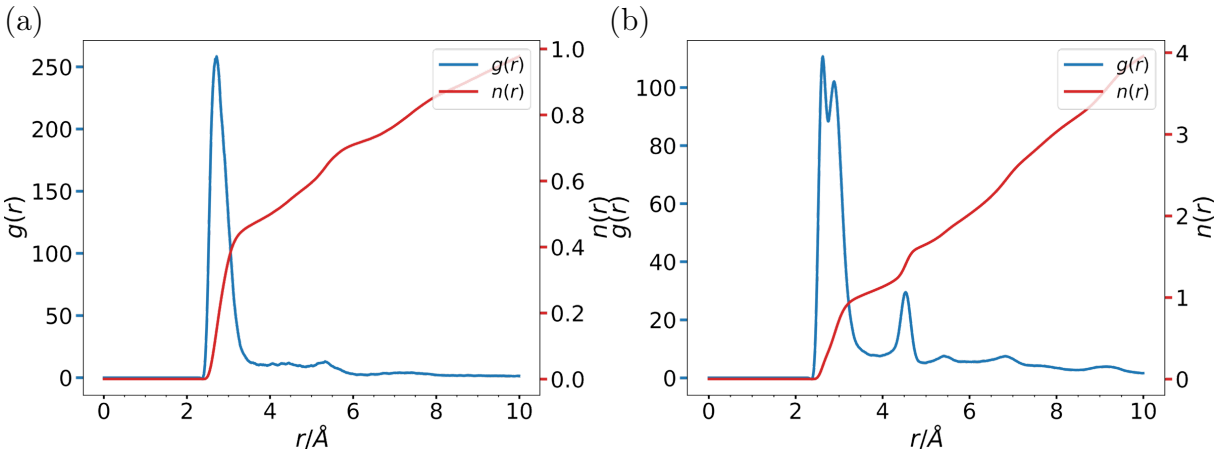


FIGURE 6.A.2 – Fonctions de distribution radiale O_w-O_w (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

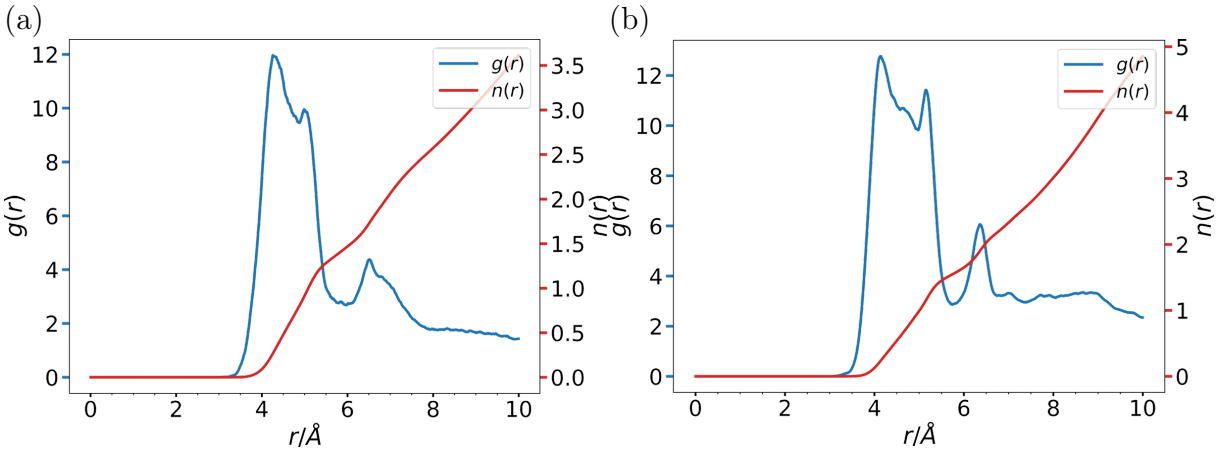


FIGURE 6.A.3 – Fonctions de distribution radiale C-O_w centrées sur les atomes de carbone (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

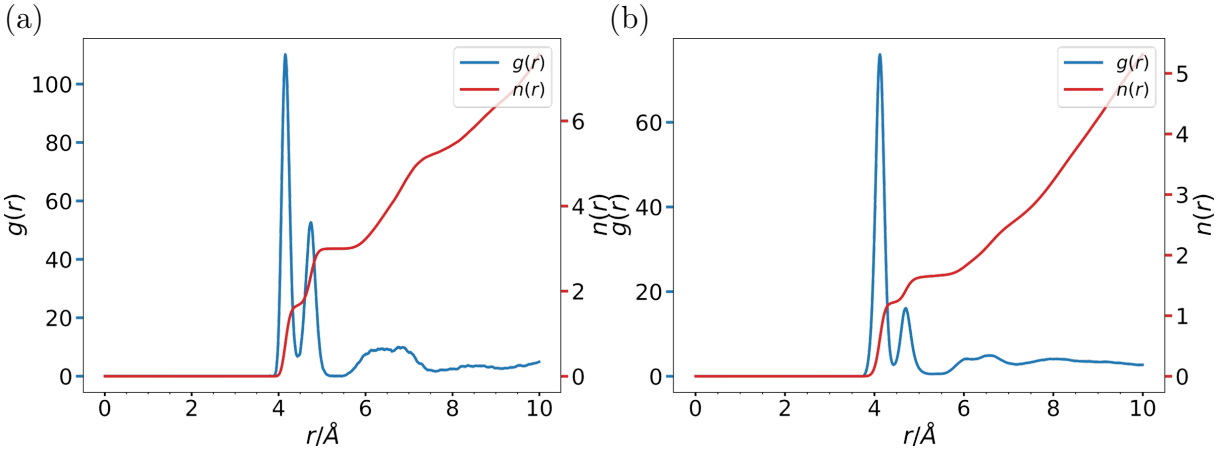


FIGURE 6.A.4 – Fonctions de distribution radiale C-Eu centrées sur les ions europium (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

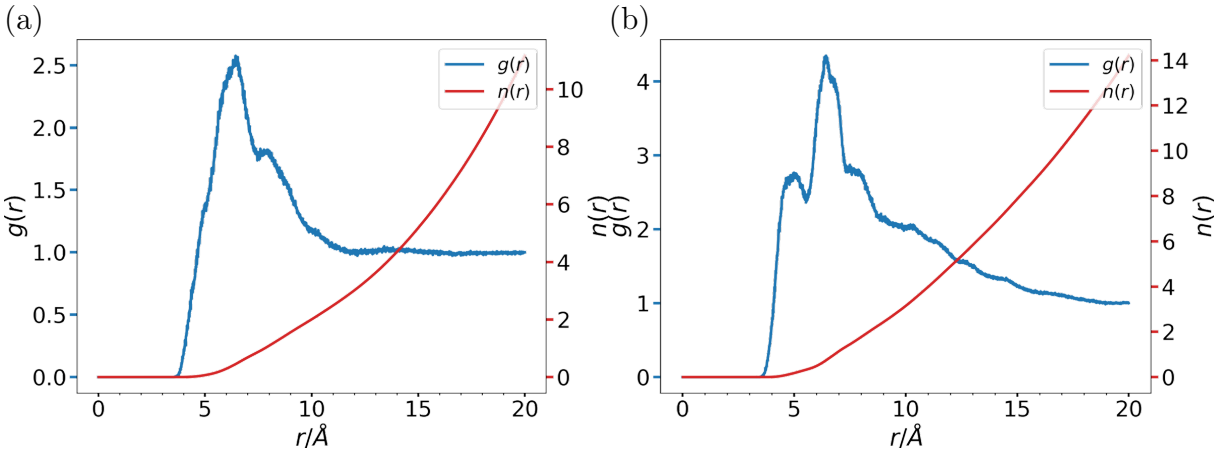


FIGURE 6.A.5 – Fonctions de distribution radiale $C_{DMDOHEMA}$-$O_{DMDOHEMA}$ (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

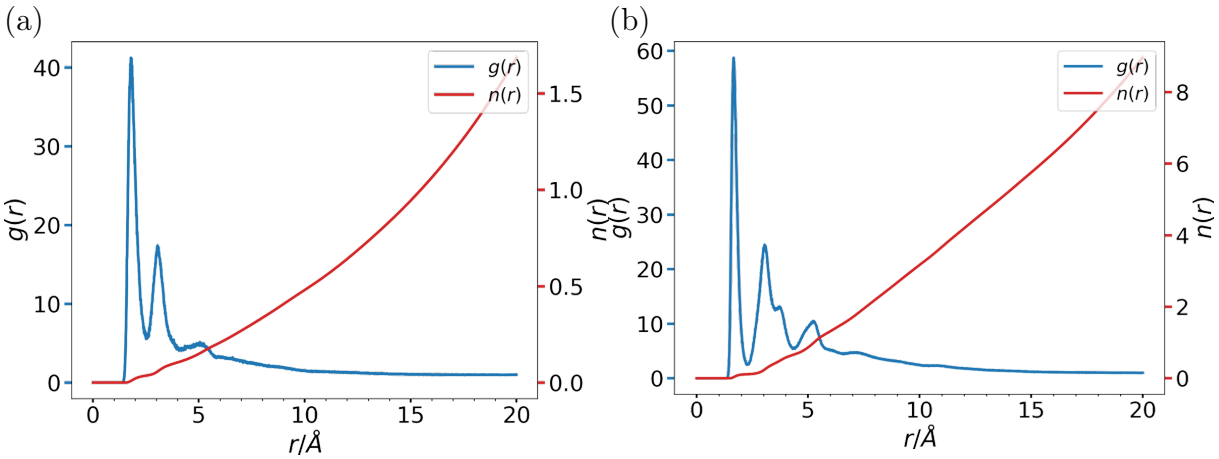


FIGURE 6.A.6 – Fonctions de distribution radiale $O_{DMDOHEMA}$-H_{eau} centrées sur les atomes des molécules extractants (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

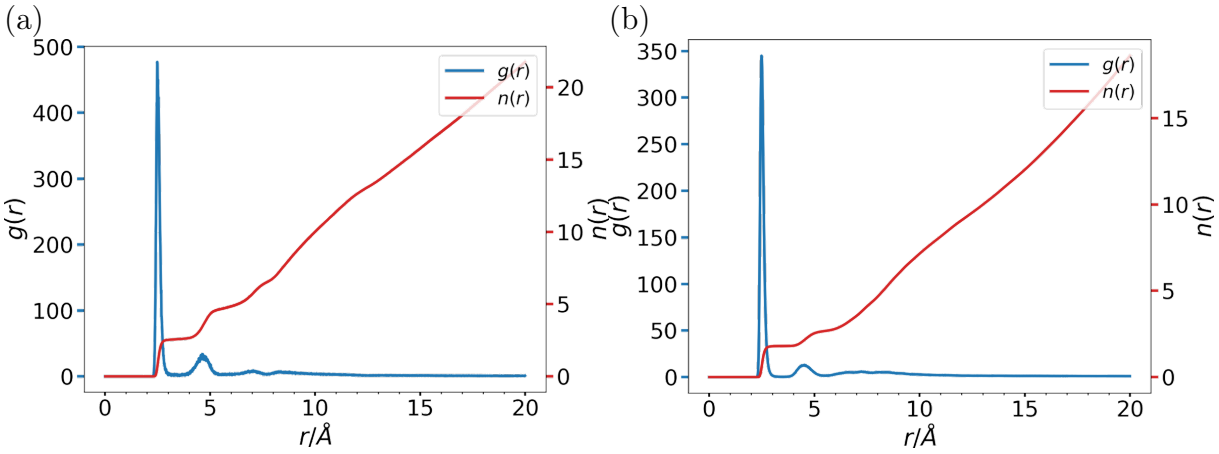


FIGURE 6.A.7 – Fonctions de distribution radiale $O_{DMDOHEMA}$-Eu centrées sur les ions europium (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

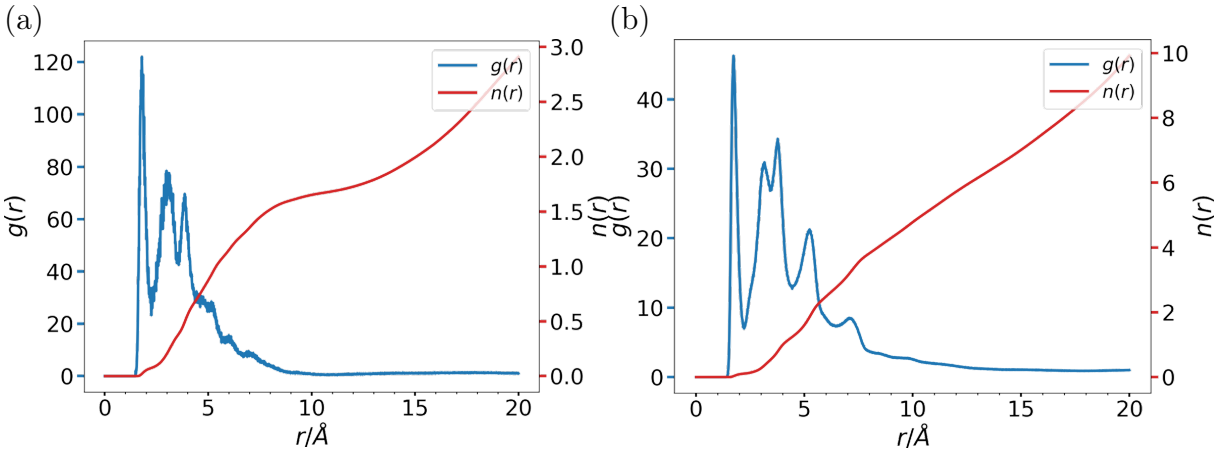


FIGURE 6.A.8 – Fonctions de distribution radiale $O_{nitrate}$-H_{eau} centrées sur les ions nitrate (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

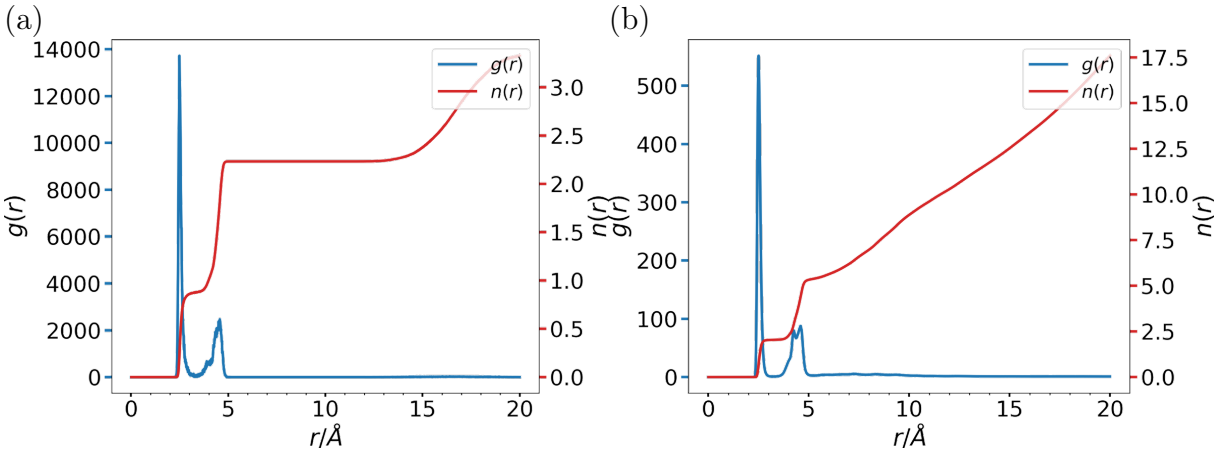


FIGURE 6.A.9 – Fonctions de distribution radiale $O_{nitrate}$-Eu centrées sur les ions europium (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

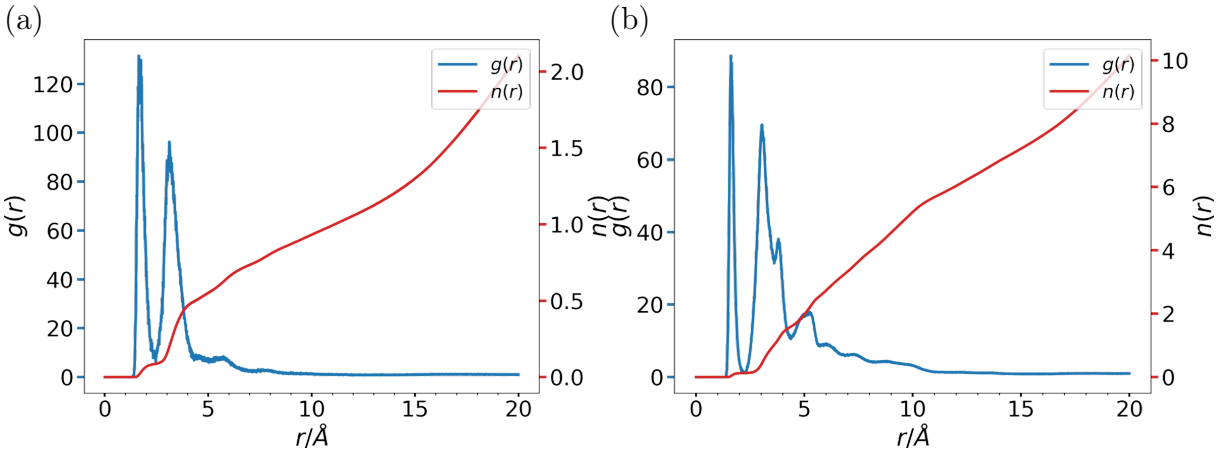


FIGURE 6.A.10 – Fonctions de distribution radiale O_{eau}-H_{eau} (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

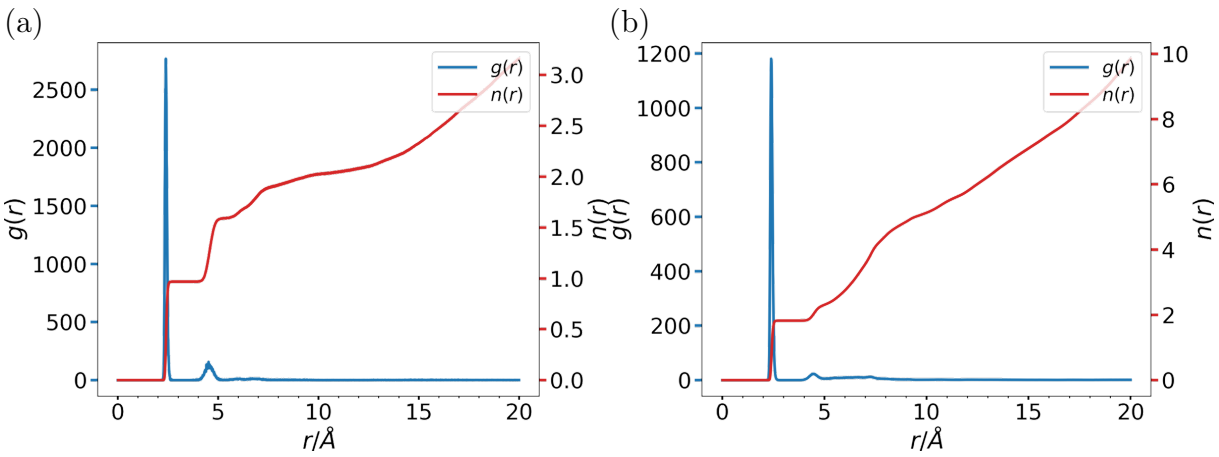


FIGURE 6.A.11 – Fonctions de distribution radiale O_{eau}-Eu centrées sur les ions europium (en bleu) et nombre de coordination correspondants (en rouge) pour les systèmes concentrés à (a) 2 mM (b) à 126 mM en ions europium. Les valeurs des fonctions de distribution radiale sont représentées sur l'axe y de gauche et les valeurs des nombres de coordination sur l'axe y de droite.

6.B Cartes des distributions

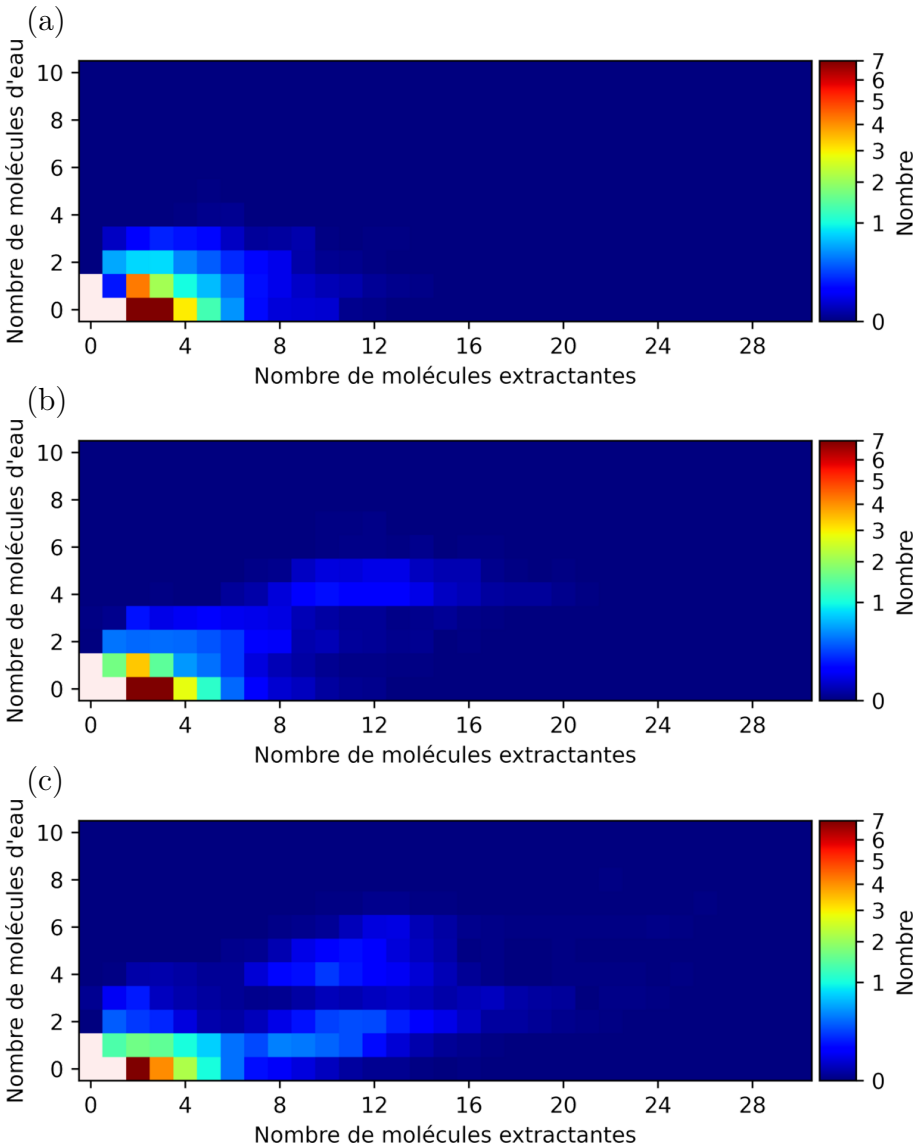


FIGURE 6.B.1 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour (a) le système sans ion europium, et les systèmes concentrés à (b) 2 mM et (c) 15 mM en europium.

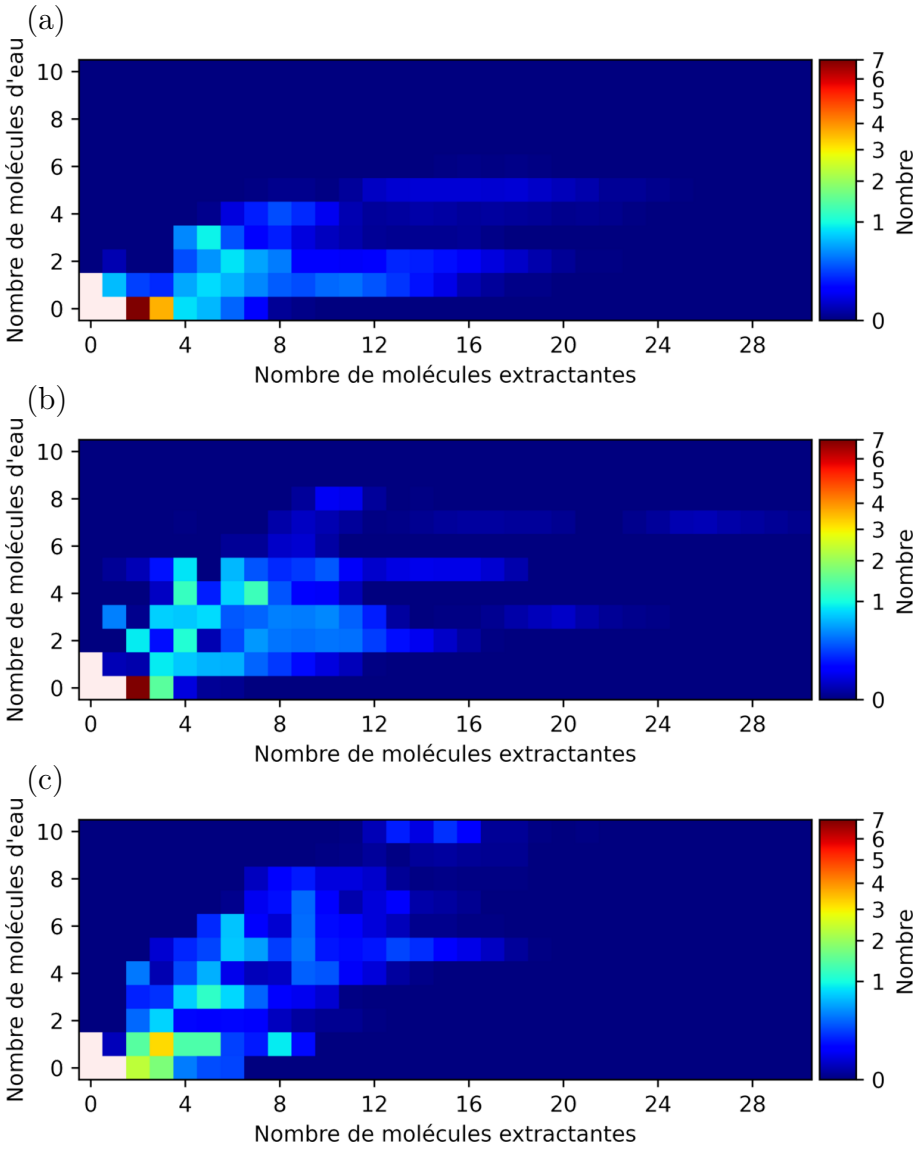


FIGURE 6.B.2 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour les systèmes concentrés à (a) 30 mM, (b) 64 mM et (c) 103 mM en europium.

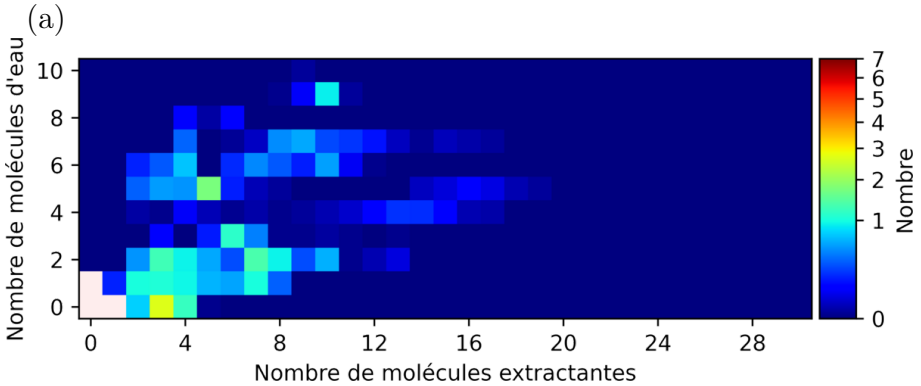


FIGURE 6.B.3 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour le système concentré à 126 mM en europium.

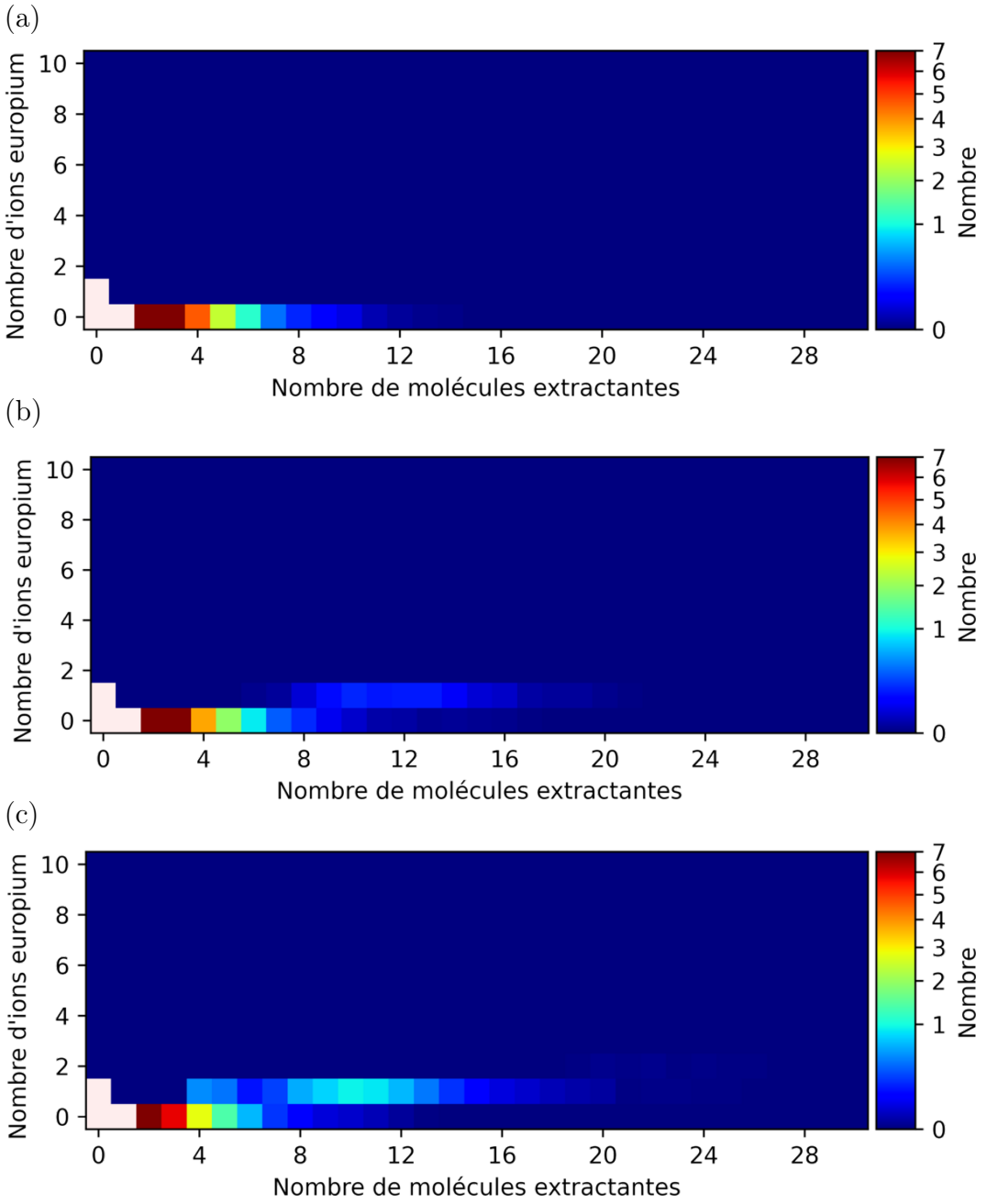


FIGURE 6.B.4 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre d'ions europium (axe y) pour (a) le système sans ion europium, et les systèmes concentrés à (b) 2 mM et (c) 15 mM en europium.

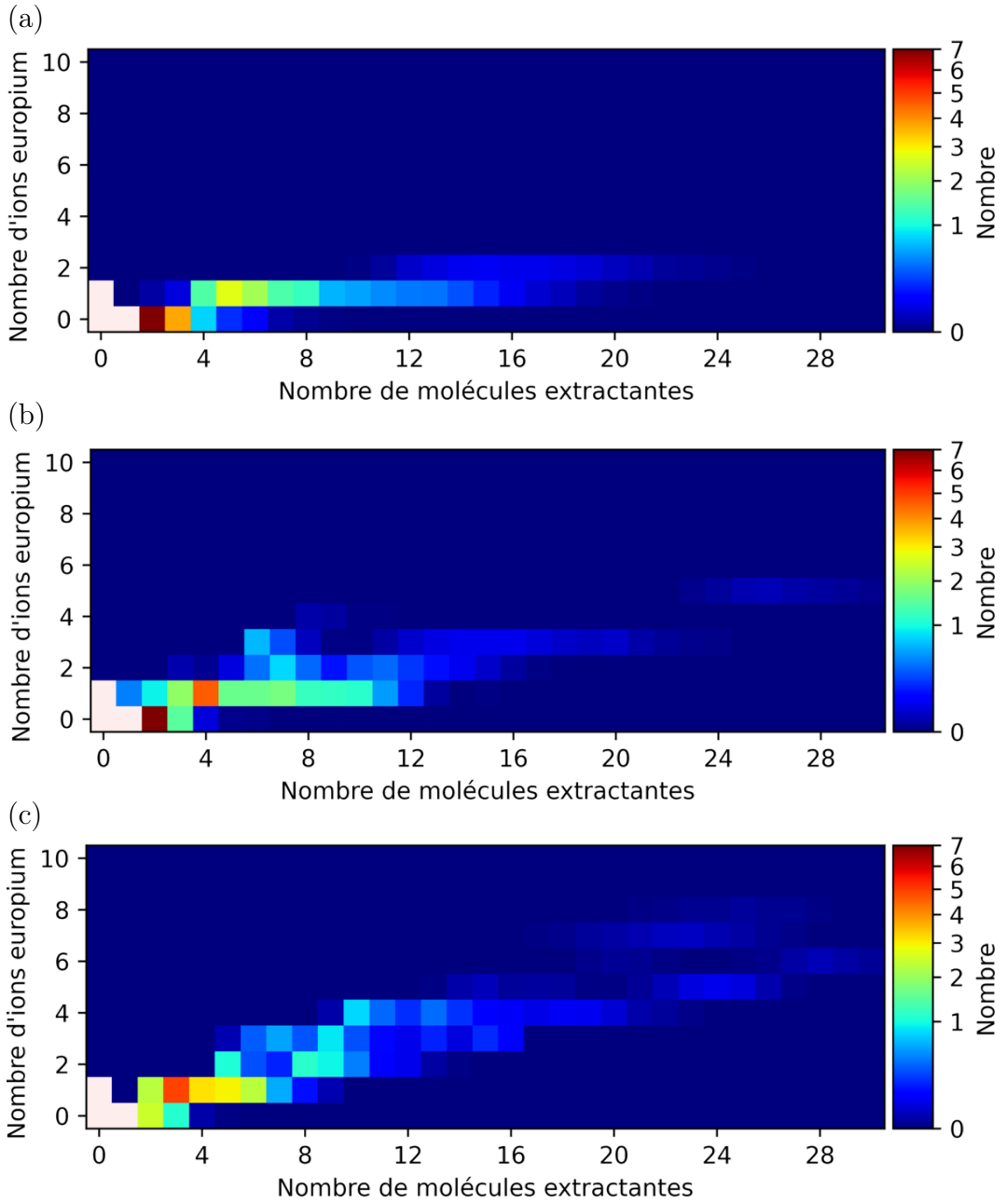


FIGURE 6.B.5 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre d'ions europium (axe y) pour les systèmes concentrés à (a) 30 mM, (b) 64 mM et (c) 103 mM en europium.

(a)

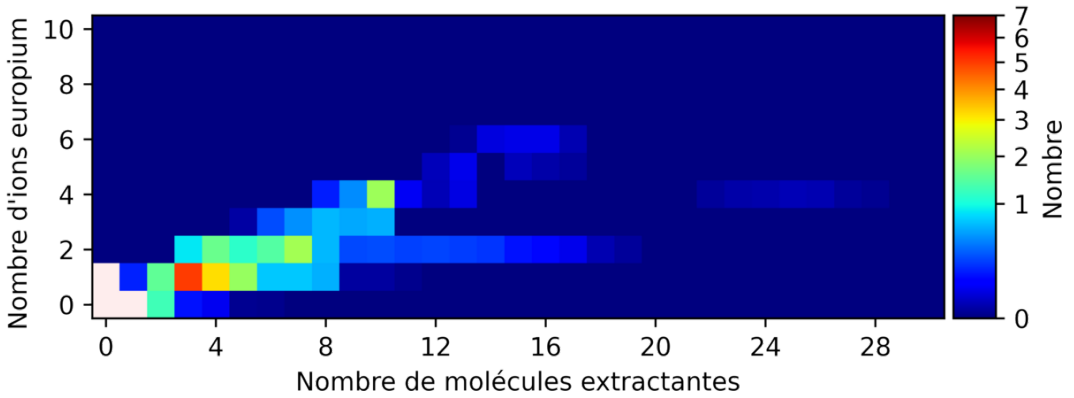


FIGURE 6.B.6 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre de molécules extractantes (axe x) et de leur nombre d'ion europium (axe y) pour le système concentré à 126 mM en europium.

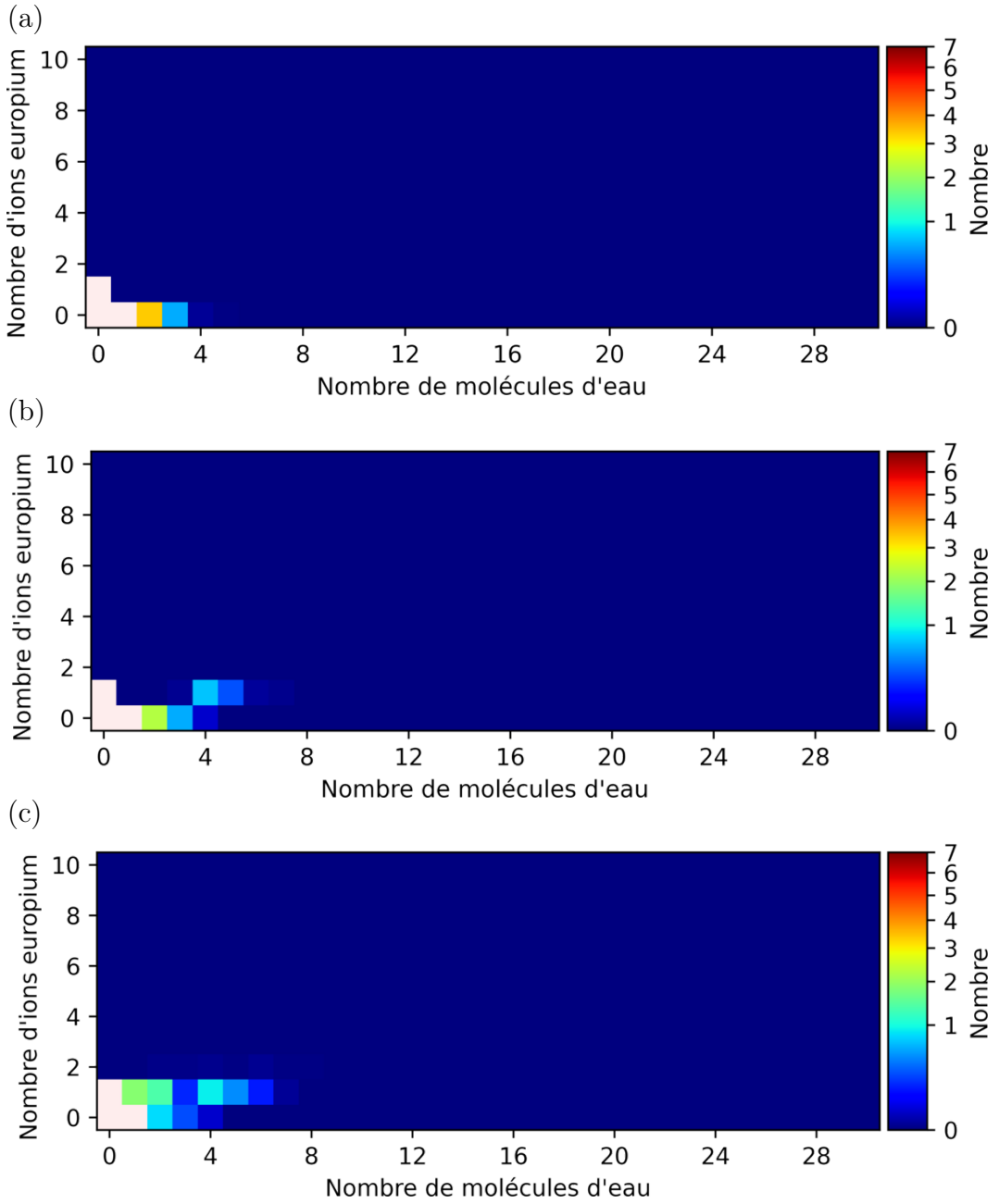


FIGURE 6.B.7 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre d'ions europium (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour (a) le système sans ion europium, et les systèmes concentrés à (b) 2 mM et (c) 15 mM en europium.

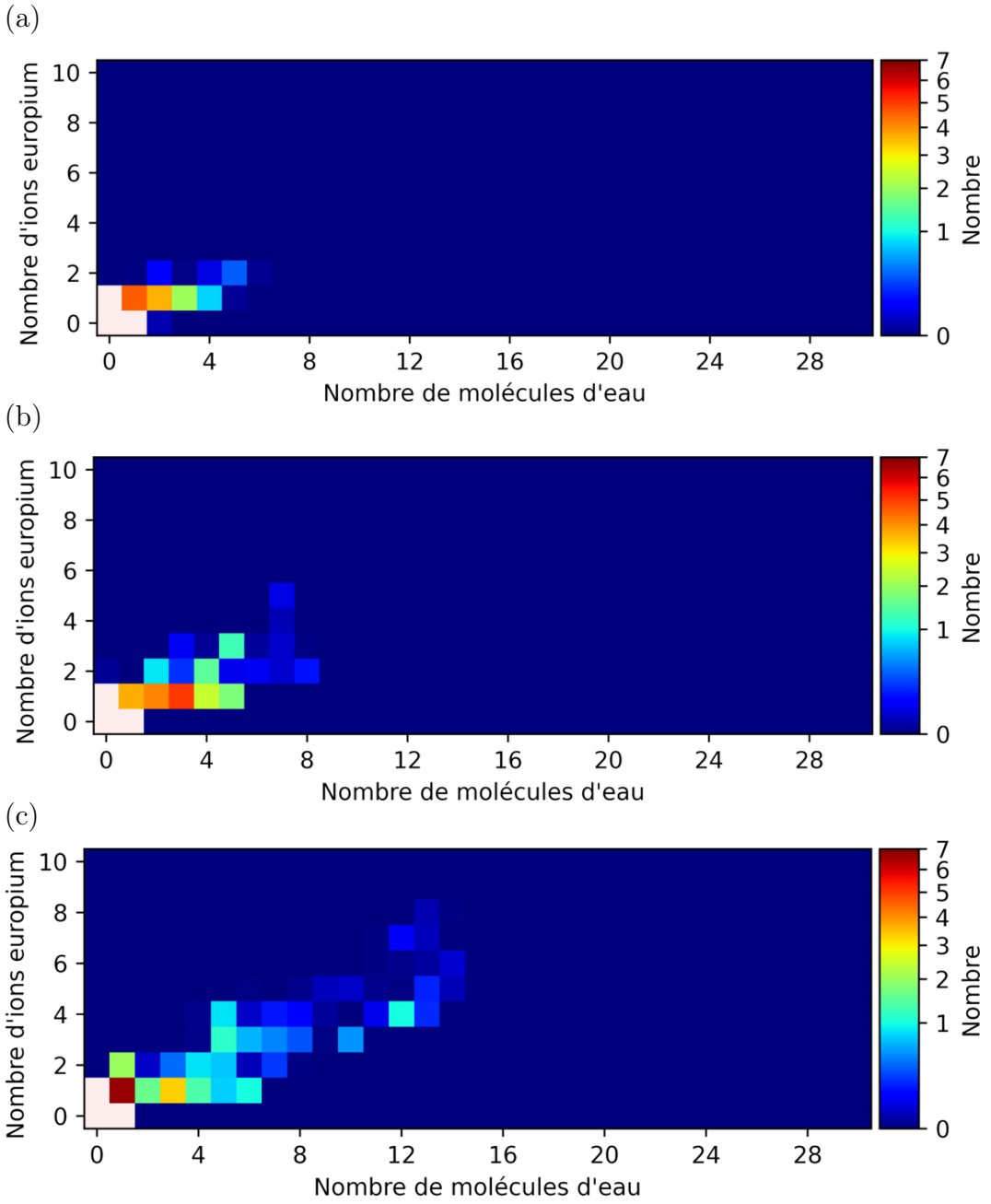


FIGURE 6.B.8 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre d'ions europium (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour les systèmes concentrés à (a) 30 mM, (b) 64 mM et (c) 103 mM en europium.

(a)

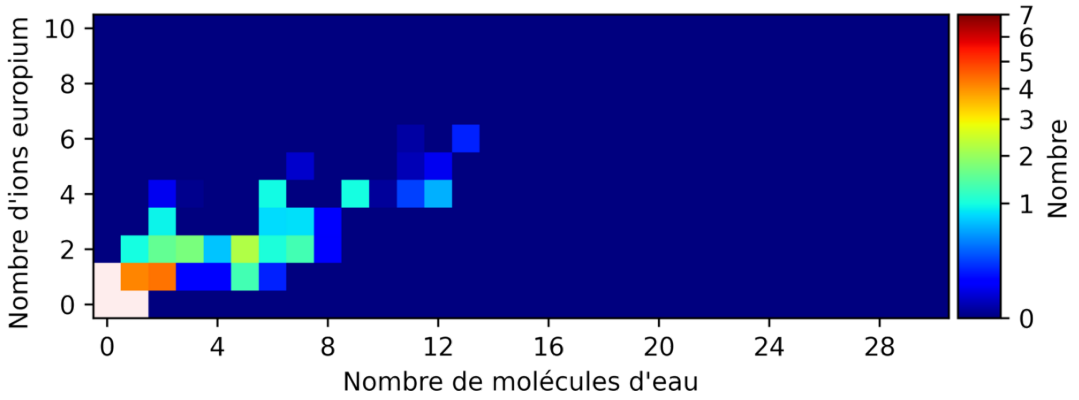


FIGURE 6.B.9 – Distribution des espèces en fonction de leur nombre d'ions europium (axe x) et de leur nombre de molécules d'eau (axe y) pour le système concentré à 126 mM en europium.

6.C Distributions des complexes en solutions

Tableau 6.C.1 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 2 mM en ions europium.

N_{I} \ N_{Ex}	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	0,04	0,13	0,18	0,15	0,16	0,16	0,08	0,04	0,03	0,01	12,29

Tableau 6.C.2 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 15 mM en ions europium et nombre de molécules extractantes moyen correspondant $\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N_{I} \ N_{Ex}	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,08	0,07	0,02	0,04	0,10	0,13	0,16	0,15	0,11	0,07	0,03
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	0,02	0,01	0,01	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	10,57
2	⋆	⋆	⋆	⋆	0,04	0,25	0,12	0,25	0,08	0,12	0,08	21,44

Tableau 6.C.3 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 31 mM en ions europium et nombre de molécules extractantes moyen correspondant $\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N_{I} \ N_{Ex}	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,12	0,23	0,17	0,11	0,10	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,06	0,10	0,14

N_{I} \ N_{Ex}	16	17	18	19	20	21	22	23	24	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	0,01	0,01	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	7,92
2	0,15	0,13	0,12	0,11	0,08	0,05	0,03	0,01	0,01	17,04

Tableau 6.C.4 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 64 mM en ions europium et nombre de molécules extractantes moyen correspondant $\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N_{I} \ N_{Ex}	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0,11	0,27	0,09	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07	0,03	0,01	⋆
2	⋆	⋆	0,02	0,14	0,28	0,13	0,05	0,10	0,13	0,08	0,05
3	⋆	⋆	⋆	0,48	0,20	0,02	⋆	⋆	0,01	0,02	0,04
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,62	0,33	0,02	0,02	⋆	⋆
5	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
2	0,02	0,01	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
3	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	⋆	⋆	⋆
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
5	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,03	0,07

N_{I} \ N_{Ex}	26	27	28	29	30	31	32	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	6,35
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	9,87
3	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	10,28
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	9,34
5	0,25	0,29	0,16	0,12	0,06	0,03	0,01	27,81

Tableau 6.C.5 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 103 mM en ions europium et nombre de molécules extractantes moyen correspondant $\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N_{I} \ N_{Ex}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	⋆	0,01	0,69	0,30	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
2	⋆	⋆	0,14	0,30	0,19	0,18	0,14	0,04	0,01	⋆
3	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,25	0,07	0,04	0,27	0,23
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,11	0,19	0,10	0,28
5	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
6	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
7	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
8	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
9	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
3	0,11	0,02	0,02	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
4	0,10	0,04	0,02	0,06	0,02	0,06	0,03	⋆	⋆	⋆
5	0,33	0,15	0,09	0,15	0,09	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03
6	⋆	⋆	⋆	⋆	0,04	0,08	0,02	0,03	0,02	⋆
7	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,03
8	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	0,04
9	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	3,29
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	5,04
3	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	8,75
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	10,44
5	0,02	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	13,15
6	⋆	0,01	0,06	0,21	0,27	0,20	0,04	⋆	⋆	⋆	⋆	22,81
7	0,09	0,04	⋆	⋆	⋆	⋆	0,03	0,16	0,39	0,17	0,07	27,24
8	0,08	0,14	0,21	0,25	0,14	0,09	0,02	0,01	⋆	⋆	⋆	23,24
9	⋆	0,03	0,04	0,13	0,19	0,30	0,13	0,17	0,01	⋆	⋆	25,81

Tableau 6.C.6 – Probabilité qu'un complexe contienne N_{Ex} molécules extractantes sachant qu'il contient N_{I} ions europium pour le système concentré à 126 mM en ions europium et nombre de molécules extractantes moyen correspondant $\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$. Chaque entrée correspondant à une valeur inférieure à 0,01 a été remplacée par une étoile.

N_{I} \ N_{Ex}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	⋆	0,01	0,11	0,36	0,23	0,14	0,05	0,05	0,04	⋆
2	⋆	⋆	⋆	0,09	0,17	0,12	0,15	0,22	0,07	0,03
3	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,11	0,19	0,24	0,22
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,06	0,17
5	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
6	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
2	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	⋆	⋆
3	0,24	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
4	0,70	0,03	0,01	0,02	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆
5	⋆	⋆	0,16	0,55	⋆	0,17	0,08	0,03	⋆	⋆
6	⋆	⋆	⋆	0,01	0,27	0,32	0,33	0,07	⋆	⋆

N_{I} \ N_{Ex}	21	22	23	24	25	26	27	28	29	$\langle N_{\mathrm{Ex}} \rangle$
1	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	4,89
2	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	7,84
3	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	9,29
4	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	0,01	⋆	⋆	⋆	10,71
5	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	14,40
6	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	⋆	16,18

6.D Enthalpies libres standards de formation

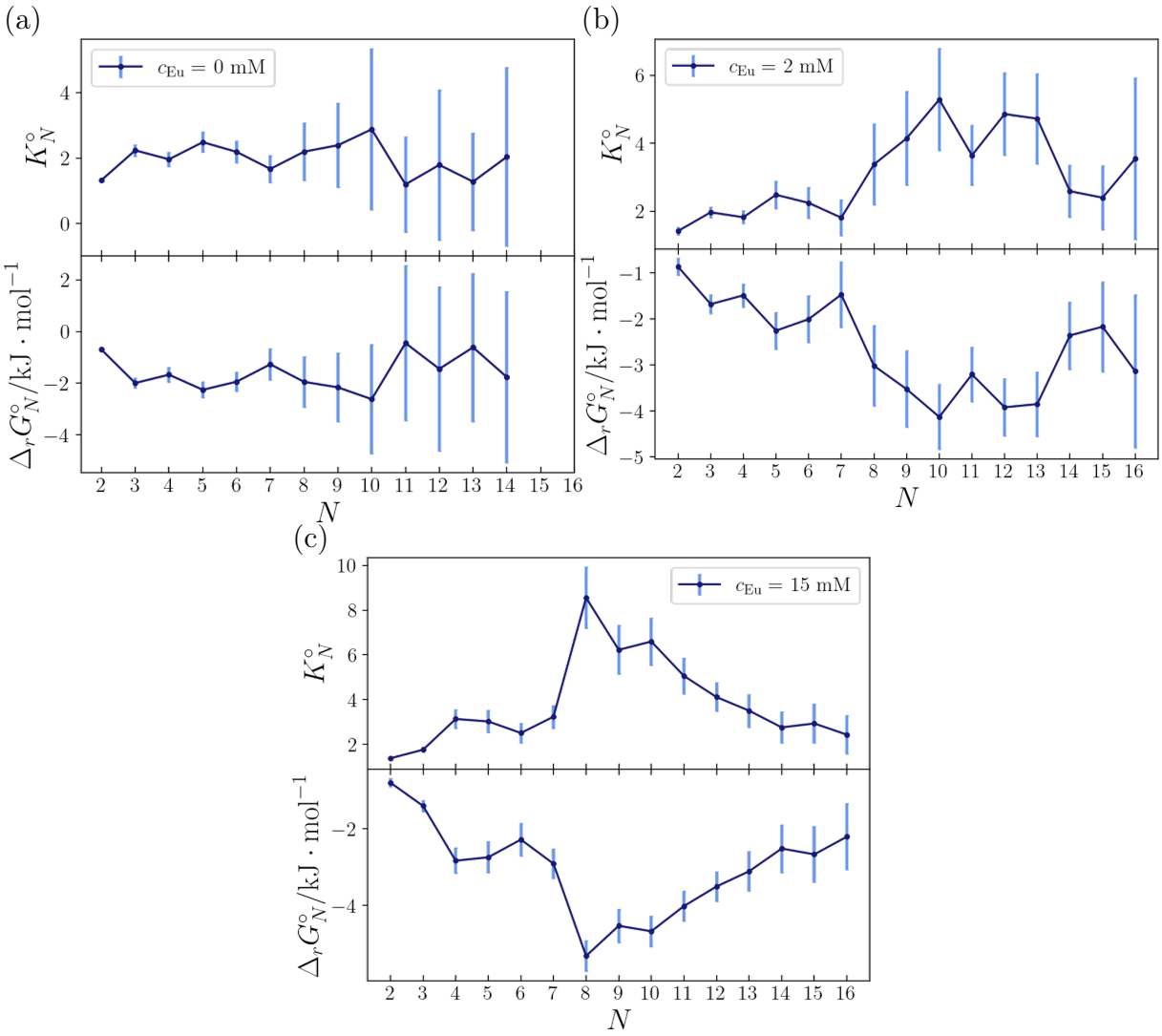


FIGURE 6.D.1 – (Haut) constantes d'équilibre de la réaction $E_1 + E_{N-1} \rightleftharpoons E_N$ en fonction de N (bas) enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N pour (a) le système sans ion europium et les systèmes concentrés à (b) 2,5 mM et (c) 15 mM en europium.

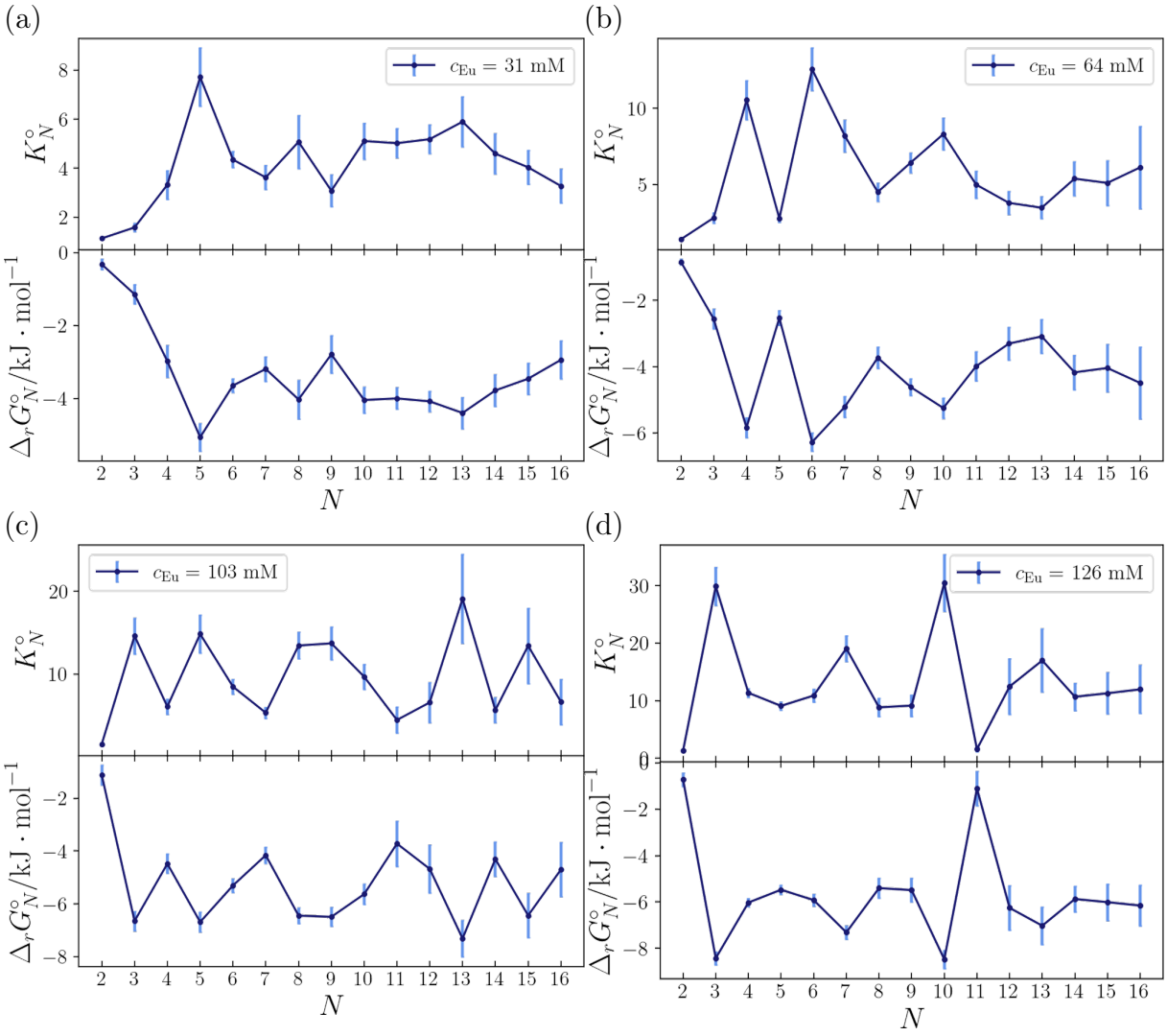


FIGURE 6.D.2 – (Haut), constantes d'équilibres de la réaction $E_1 + E_{N-1} \rightleftharpoons E_N$ en fonction de N et enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N pour les systèmes concentrés à (a) 30 mM (b) 64 mM (c) 103 mM et (d) 126 mM.

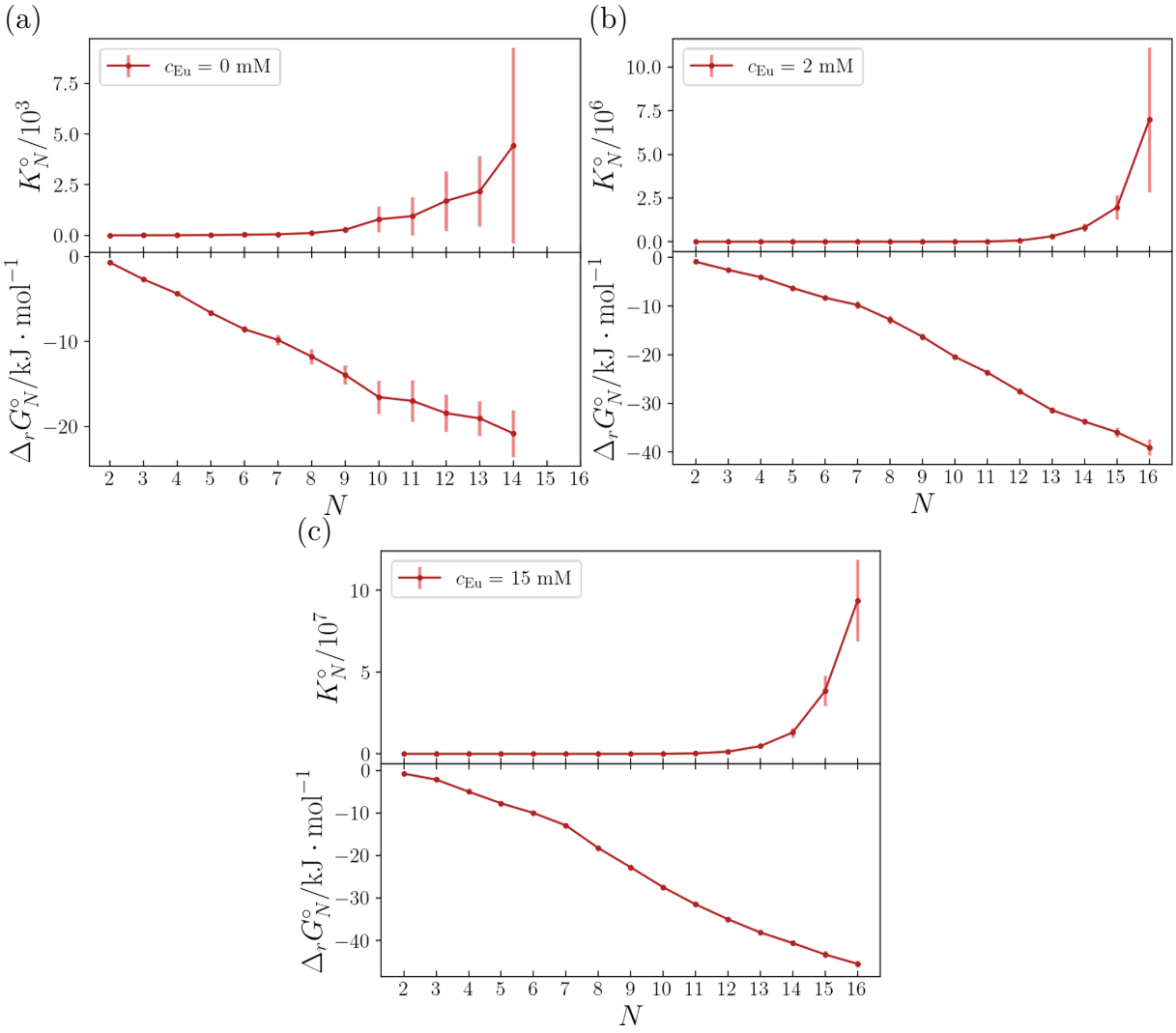


FIGURE 6.D.3 – (Haut) constantes d'équilibre de la réaction $E_1 + E_{N-1} \rightleftharpoons E_N$ en fonction de N (bas) enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N pour (a) le système sans ion europium et les systèmes concentrés à (b) 2,5 mM et (c) 15 mM en europium.

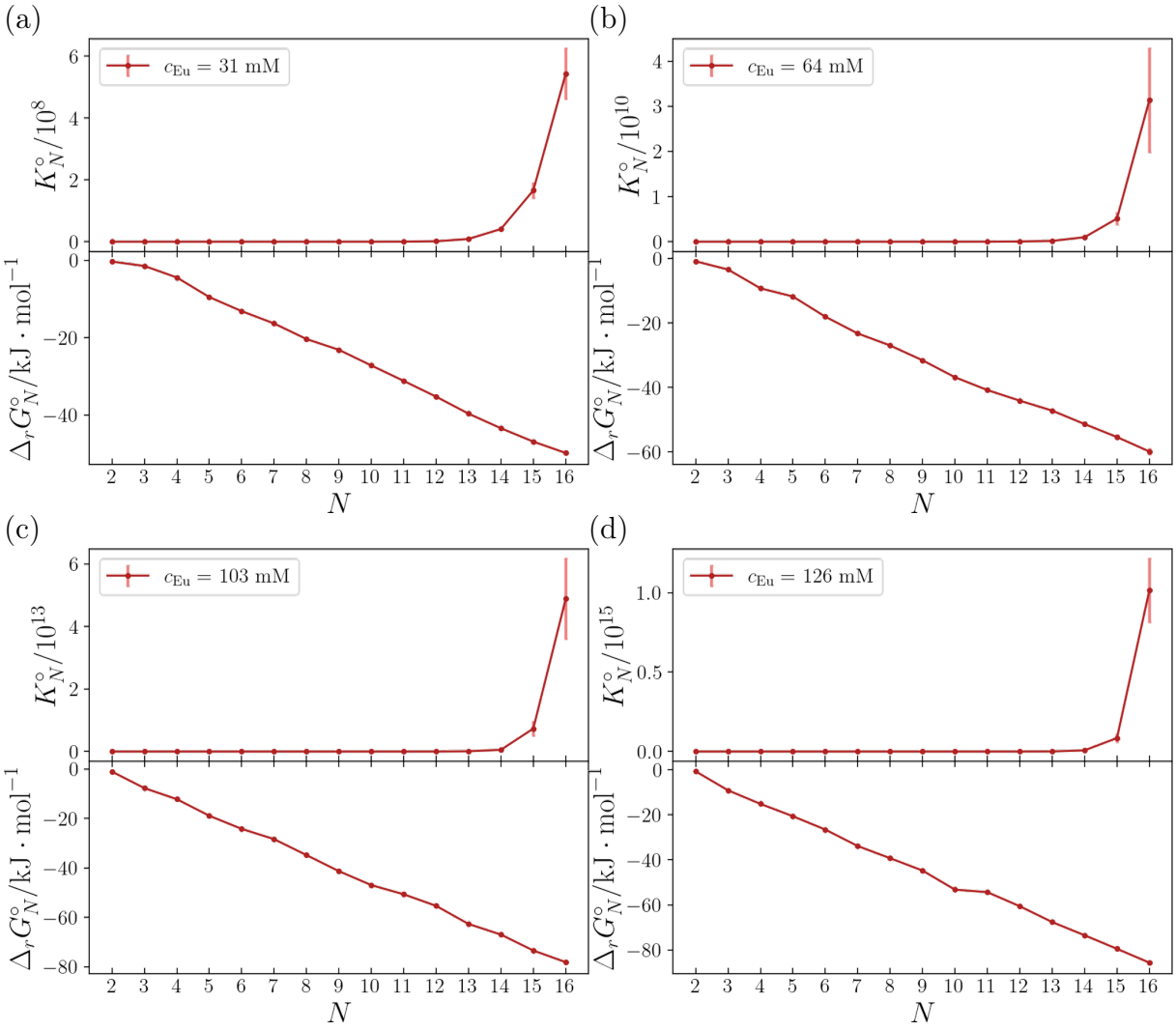


FIGURE 6.D.4 – (Haut), constantes d'équilibres de la réaction $E_1 + E_{N-1} \rightleftharpoons E_N$ en fonction de N et enthalpie libre standard de la réaction correspondante en fonction de N pour les systèmes concentrés à (a) 30 mM (b) 64 mM (c) 103 mM et (d) 126 mM.

Bibliographie

[1] R. J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M. R. Antonio, T. Demars, et T. Zemb, « Complexation-induced supramolecular assembly drives metal-ion extraction », *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 40, pp. 12796–12807, 2014.

[2] R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, et M. R. Antonio, « Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles », *Chem. - Eur. J.*, vol. 19, no. 8, pp. 2663–2675, 2013.

[3] M. Spadina, K. Bohinc, T. Zemb, et J.-F. Dufreche, « Multicomponent model for the prediction of nuclear waste/rare-earth extraction processes », *Langmuir*, vol. 34, no. 35, pp. 10434–10447, 2018.

[4] S. Stemplinger, M. Duvail, et J.-F. Dufrêche, « Molecular dynamics simulations of eu (no3) 3 salt with dmdohema in n-alkanes : Unravelling curvature properties in liquid-liquid extraction », *J. Mol. Liq.*, p. 118035, 2021.

[5] D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry, et C. A. Sharrad, « Lanthanide speciation in potential sanex and ganex actinide/lanthanide separations using tetra-n-donor extractants », *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 7, pp. 3429–3444, 2013.

[6] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P. L. Solari, et D. Guillaumont, « Inner to outer-sphere coordination of plutonium (iv) with n, n-dialkyl amide : influence of nitric acid », *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 12, pp. 3812–3815, 2017.

[7] P. Moeyaert, T. Dumas, D. Guillaumont, K. Kvashnina, C. Sorel, M. Miguirditchian, P. Moisy, et J.-F. Dufrêche, « Modeling and speciation study of uranium (VI) and technetium (VII) coextraction with dEHiBA », *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 13, pp. 6511–6519, 2016.

[8] A. G. Baldwin, A. S. Ivanov, N. J. Williams, R. J. Ellis, B. A. Moyer, V. S. Bryantsev, et J. C. Shafer, « Outer-sphere water clusters tune the lanthanide selectivity of diglycolamides », *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 739–747, 2018.

[9] R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, J. Mu, C. D. Williams, A. J. Masters, M. R. Antonio, W. T. Heller, et M. Nagao, « A telescoping view of solute architectures in a complex fluid system », *ACS central science*, vol. 5, no. 1, pp. 85–96, 2018.

[10] M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, et P. Guilbaud, « Molecular dynamics studies of concentrated binary aqueous solutions of lanthanide salts : structures and exchange dynamics », *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 519–530, 2010.

[11] M. Duvail et P. Guilbaud, « Understanding the nitrate coordination to eu 3+ ions in solution by potential of mean force calculations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 13, pp. 5840–5847, 2011.

[12] P. B. Iveson, M. G. Drew, M. J. Hudson, et C. Madic, « Structural studies of lanthanide complexes with new hydrophobic malonamide solvent extraction agents », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 20, pp. 3605–3610, 1999.

[13] J. M. Muller, C. Berthon, L. Couston, N. Zorz, J.-P. Simonin, et L. Berthon, « Extraction of lanthanides (III) by a mixture of a malonamide and a dialkyl phosphoric acid », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 34, no. 2, pp. 141–160, 2016.

[14] B. Qiao, G. Ferru, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « Molecular origins of mesoscale ordering in a metalloamphiphile phase », *ACS Cent. Sci.*, vol. 1, no. 9, pp. 493–503, 2015.

[15] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, et P. Guilbaud, « Elucidation of the structure of organic solutions in solvent extraction by combining molecular dynamics and x-ray scattering », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, 2014.

[16] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. Antonio, R. Chiarizia, et T. Zemb, « Aggregation in organic solutions of malonamides : Consequences for water extraction », *Solvent Extract. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5-6, pp. 607–637, 2009.

[17] P. Guilbaud et T. Zemb, « Depletion of water-in-oil aggregates from poor solvents : Transition from weak aggregates towards reverse micelles », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 71–77, 2015.

[18] M. Duvail, S. Van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb, et J.-F. Dufrêche, « The role of curvature effects in liquid–liquid extraction : assessing organic phase mesoscopic properties from MD simulations », *Soft Matter*, vol. 13, no. 33, pp. 5518–5526, 2017.

[19] B. Qiao, T. Demars, M. Olvera de la Cruz, et R. J. Ellis, « How hydrogen bonds affect the growth of reverse micelles around coordinating metal ions », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1440–1444, 2014.

[20] B. Gannaz, M. R. Antonio, R. Chiarizia, C. Hill, et G. Cote, « Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction », *Dalton Trans.*, no. 38, pp. 4553–4562, 2006.

[21] B. Gannaz, R. Chiarizia, M. R. Antonio, C. Hill, et G. Cote, « Extraction of lanthanides (III) and Am (III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid », *Solvent extraction and ion exchange*, vol. 25, no. 3, pp. 313–337, 2007.

[22] C. Déjugnat, L. Berthon, V. Dubois, Y. Meridiano, S. Dourdain, D. Guillaumont, S. Pellet-Rostaing, et T. Zemb, « Liquid-liquid extraction of acids and water by a malonamide : I-anion specific effects on the polar core microstructure of the aggregated malonamide », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, no. 6, pp. 601–619, 2014.

[23] T. Zemb, « The DOC model of microemulsions : microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints », *Colloids Surf. A.*, vol. 129, pp. 435–454, 1997.

[24] Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud, et J.-F. Dufrêche, « Stability of reverse micelles in rare-earth separation : a chemical model based on a molecular approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 10, pp. 7094–7100, 2017.

[25] C. Déjugnat, S. Dourdain, V. Dubois, L. Berthon, S. Pellet-Rostaing, J.-F. Dufrêche, et T. Zemb, « Reverse aggregate nucleation induced by acids in liquid–liquid extraction processes », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 16, pp. 7339–7349, 2014.

[26] H.-F. Eicke, « Surfactants in nonpolar solvents », *Micelles*, pp. 85–145, 1980.

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse visent à proposer un ensemble de méthodes et de modèles permettant la description des solutions organiques rencontrés dans les expériences d'extraction liquide-liquide. Au-delà de la seule description de ces systèmes, nous avons établi des modèles permettant de faire des prédictions qui se sont révélées en très bon accord avec des résultats numériques et expérimentaux.

Dans un premier temps, nous avons mené une étude des formes que peut prendre l'interface qui sépare un mélange aqueux-organique tel qu'il pourrait être rencontré dans le contexte de l'extraction liquide-liquide. Cette étude, qui constitue le second chapitre de ce mémoire : « *Interface liquide-liquide* » [a], nous a permis d'établir un diagramme de phase permettant de prédire, avec un excellent accord avec les expériences numériques moléculaires, la forme de l'interface de ce type de mélanges en fonction de leurs compositions, à l'image des diagrammes de phase ternaires si souvent étudiés dans le cadre de la théorie des microémulsions pour la description des solutions organiques [1–6]. Les diagrammes prédits se présentent comme des diagrammes binaires. L'influence d'une troisième composante chimique pour prendre en compte la présente de molécules extractantes dans ces systèmes a été introduite de manière effective par des modèles de courbure de l'interface. Les théories phénoménologiques de Helfrich et de Tolman sont à la base des modèles macroscopiques de courbure de l'interface qui ont été utilisés [7,8]. Ces modèles admettent comme paramètres des grandeurs microscopiques obtenues par une modélisation par dynamique moléculaire. Ceci fait de l'étude présentée dans le second chapitre une étude multi-échelle. Grâce à des affinements de nos modèles, comme la prise en compte d'autres structures géométriques que la sphère ou le cylindre, la modélisation de la courbure par le modèle microscopique plus précis de paramètre d'empilement [9], ou encore, la prise en compte explicite de la concentration des molécules tensioactives, permettraient de caractériser plus finement les structures géométriques des interfaces liquide-liquide, et donc, de décrire de manière pertinente des systèmes aussi complexes que des microémulsions ou de faire des prédictions sur la structure de systèmes pauvre en eau. De telles investigations complèteraient celles menées dans le chapitre trois : « *Agrégation en phase organique de molécules extractantes en présence d'eau* ».

Nous y présentons une méthode numérique qui a joué un rôle fondamental dans l'ensemble de cette thèse. Celle-ci permet d'établir la distribution des espèces formées dans une solution organique simulée par dynamique moléculaire et donc d'étudier la structure de ces solutions. Cette méthode a été appliquée dans ce chapitre à l'étude d'une solution organique contenant des molécules de DMDOHEMA (*N*,*N*'-dimethyl-*N*,*N*'-dioctylhexyloxyethyl malonamide) [10–13] en présence d'eau. Ces molécules ont des propriétés tensioactives et sont utilisées en extraction liquide-liquide. La distribution des espèces en solution établie avec ces méthodes ont permis de calculer des grandeurs et d'établir

[a]. Le premier chapitre était un chapitre de rappel.

des modèles qui se sont révélés être en très bon accord avec les résultats expérimentaux et numériques que l'on peut trouver dans la littérature[14–16]. La méthode développée dans ce chapitre a été appliquée à une grande variété de systèmes de composition variable. Dans le quatrième chapitre intitulé « *Formation d'une* super-espèce *faite de molécules extractantes* », cette méthode a été appliquée à des solutions organiques à très haute concentration en DMDOHEMA en présence d'eau. Dans ces systèmes hautement concentrés en molécules tensioactives, on peut observer une séparation de phases appelée en chimie séparative « *formation de la troisième phase* »[17]. Cette séparation est due à la formation de structures supramoléculaires de très grande taille pouvant inclure la majorité des molécules du système étudié. Ces grandes structures ont été caractérisées grâce à la méthode numérique au cœur de cette thèse évoquée ci-dessus et grâce à l'emploi d'un modèle de sphère dures percolantes. Nous avons montré dans ce chapitre que la formation de cette grande espèce ne faisait pas apparaitre certaines des signatures associées à une transition de phase thermodynamique ce qui a poussé à émettre l'hypothèse que la « *formation de la troisième phase* » ne correspondait pas à une transition de phase du point de vue de la thermodynamique.

Dans notre démarche de la description des phases organiques hautement concentrées, nous avons considéré un mélange de deux types de sphères dures dans le cadre de la théorie de la percolation. Ce système binaire de sphères dures a montré des résultats inattendus, notamment une déviation de la valeur de l'exposant de Fisher par rapport à sa valeur standard[18–20]. Ce résultat invite à mener une étude plus rigoureuse de la percolation d'un mélange binaire de sphères dures avec des critères semblables à ceux qui ont été considérés dans l'étude du quatrième chapitre de ce mémoire de thèse. Afin de vérifier les hypothèses émises dans la conclusion de ce chapitre, il serait pertinent d'étudier l'effet du rapport de taille et de concentration des deux types de sphères, ou encore, d'évaluer l'influence des critères d'association des sphères entre elles.

La méthode permettant d'établir la distribution des espèces formées en solution a été appliquée, dans le chapitre six, intitulé : « *Agrégation en phase organique : molécules extractantes en présence d'eau et de sels de lanthanides* », au cas d'une solution organique contenant, en plus des molécules extractantes et des molécules d'eau, des espèces ioniques extraites. Afin de pouvoir comparer certains de nos résultats à ceux établis expérimentalement, l'espèce ionique considérée dans ce chapitre est le nitrate d'europium[14,21,22]. Les résultats préliminaires de notre étude ont montré des incohérences en ce qui concerne le nombre d'agrégation des complexes mononucléaires dans les solutions dont la concentration ionique est faible. En effet, la valeur du nombre d'agrégation moyen calculée à l'aide de notre modèle initial est quatre à cinq fois plus grande que celle communément établie[14]. Les espèces mises en évidence correspondait à une structure informe de molécules extractantes relativement proches les unes des autres, mais dont la proximité ne semblait pas être due à une agrégation des parties polaires. Ce constat nous a amené à revoir la définition donnée à une espèce chimique dans le contexte de la chimie séparative. Notre première définition d'agrégat était basée sur de critères de distances relatives entre molécules, eux-mêmes basés sur des considérations relatives aux corrélations spatiales dans les solutions étudiées. Nous avons établi de nouveaux critères cette fois-ci basés sur des distances entre premiers voisins intermoléculaires de manière à pouvoir décrire des espèces chimiques dont les parties polaires sont continues et, par conséquent, représentatives des espèces que l'on vise à caractériser. Les distributions mises en évidence à l'aide de ces nouveaux critères, pour des phases organiques contenant des concentrations variables de sels de nitrate d'europium, permettent de constater que les complexes moléculaires sont

composés de trois à cinq molécules extractantes pour un sel de nitrate d'europium et qu'ils contiennent au moins une molécule d'eau. La plupart des résultats obtenus dans cette étude sont en bon accord avec ceux de la littérature, notamment ceux concernant le nombre d'agrégation moyen. Sur ce point, les valeurs que nous avons calculées sont en accord presque parfait avec les estimations faites à partir d'expériences par osmométrie. En outre, nos résultats valident de façon semi quantitative les modèles basés sur la théorie de la matière molle (micelles inverses et microémulsion) pour ce système.

L'une des perspectives importantes de notre étude de l'agrégation et la complexation dans les solutions organiques en présence de sel de nitrate d'europium et d'eau est d'établir un modèle prédictif permettant de caractériser les grandeurs thermodynamiques associées à la formation des espèces à partir d'un nombre restreint de paramètres comme cela a pu être fait dans le troisième chapitre. Il est nécessaire pour cela, d'une part, de considérer des équilibres chimiques faisant intervenir de manière précise la composition des espèces chimiques en solution, et, d'autre part, de recourir à des méthodes poussées de dynamique moléculaire permettant de décrire plus rapidement un échantillon représentatif de l'ensemble des configurations accessibles aux systèmes étudiés. Par ailleurs, les constats relatifs aux imperfections de notre première définition de nombre d'agrégation suggèrent de réenvisager les études faites dans les chapitre trois à cinq de ce mémoire de thèse en considérant une définition plus précise de l'agrégation, possiblement à même de décrire plus précisément les solutions organiques dans le contexte de la chimie séparative. Une fois ces méthodes et modèles correctement établis, il sera possible de procéder à une étude systématique des phénomènes d'agrégation et de complexation dans des systèmes très divers : par exemple par d'autres molécules tensioactives que le malonamide considéré dans ce travail de thèse, et dans d'autres solvants organiques ou encore dans des liquides ioniques mis en contact avec des solutions aqueuses susceptibles de contenir une grande variété d'espèces ioniques différentes. Les résultats de telles études systématiques pourront ensuite être considérés dans des travaux appliqués pour le génie de procédés afin d'optimiser les processus industriels ou dans le développement de modèles méso- voir macroscopiques pour la description des solutions organiques.

Perspectives

Comme cela a été évoqué dans la conclusion et discuté dans chacun des chapitres de ce mémoire de thèse, les travaux de recherche qui y ont été présentés ont permis de mettre en évidence de nombreux résultats et, du fait des questions qui ressortent de leurs discussions, ces travaux ouvrent la voie à de nouvelles études. Nous rappelons et commentons dans ce qui suit, pour chacune des thématiques abordées dans ce mémoire, quelques perspectives de recherche.

Modélisation des interfaces liquide-liquide

- **Prise en compte d'autres structures géométriques :** D'autres structures géométriques pourraient être considérées dans l'établissement des diagrammes de phase : par exemple un ensemble de gouttelettes, plusieurs cylindres, des cylindres avec des gouttelettes, des phases lamellaires, des phases lamellaires courbées, des mélanges bi-continus des deux phases dont les structures géométriques précises restent encore définir. En considérant une plus grande variété de structures géométriques, il serait possible de prédire avec précision la structure mésoscopique

de mélanges eau-huile-tensioactif. Cela nécessiterait d'affiner la modélisation des effets de courbure.

- **Perfectionnement de la modélisation des effets de courbure :** Grâce à des modèles de courbure plus fins, et basés sur des considérations microscopiques, comme le modèle d'Israelachvili qui considère le paramètre d'empilement [9], il serait possible de construire des diagrammes de phase qui, en plus de ne pas faire apparaitre les incohérences physiques des modèles de courbures phénoménologiques, faciliteraient la prise en compte de la grande variété de structures géométriques détaillée ci-dessus.
- **Prise en compte explicite de la concentration des molécules tensioactives :** Pour établir des diagrammes de phase ternaires à même de prédire la structure géométrique de l'interface de mélanges eau-huile contenant également des molécules tensioactives, il faut considérer des modèles faisant explicitement intervenir la concentration des molécules tensioactives. Les modèles établis dans cette thèse prennent en compte l'influence des molécules tensioactives de manière effective grâce aux modèles de courbure phénoménologique de Tolman et d'Helfrich. Les prédictions faites par les modèles de courbure devraient, par ailleurs, être vérifiés par des simulations de dynamique moléculaire de mélanges eau-huile-tensioactif. La formation spontanée d'interfaces eau-huile stables admettant des molécules tensioactives adsorbées depuis une configuration aléatoire par dynamique moléculaire peut être assez délicate. La formation et donc l'étude de ces systèmes peut probablement être facilitée par l'utilisation de méthodes poussées de dynamique moléculaire telles que les méthodes biaisées. Il faut cependant veiller à ce que ces méthodes ne fassent pas entrer le mélange étudié dans une configuration métastable peut représentative de la réalité. Ce problème pourrait être contourné en s'appuyant sur des méthodes de simulation de dynamique moléculaire faisant intervenir des méthodes de Monte-Carlo telle que la méthode des « *trempes parallèles* » (ou *parallel tempering* en anglais). Celles-ci permettent en effet de mettre en évidence l'ensemble des configurations les plus probables du système.
- **De la modélisation des interfaces liquide-liquide à la modélisation de l'agrégation :** Un développement particulièrement prometteur du travail mené sur la modélisation des interfaces liquide-liquide serait de rendre ce modèle apte à décrire de manière pertinente le phénomène d'agrégation en phase organique. En effet, les agrégats dans les solutions organiques peuvent être vus comme des structures faisant apparaitre des interfaces entre des milieux polaires (la phase aqueuse) et apolaires (la phase organique). Ainsi, des modèles permettant une description fine des interfaces rencontrées dans des solutions organiques pauvres en eau devraient également permettre une description fine des agrégats en phase organique.

Modélisation de l'agrégation en phase organique en présence d'eau

- **Définition des agrégats :** L'étude présentée dans le second chapitre mériterait d'être reprise en considérant une définition d'agrégat correspondant à celle proposée dans le sixième chapitre. Au-delà du fait que cela pourrait permettre une description du phénomène d'agrégation plus proche de celle utile à la modélisation de l'extraction liquide-liquide, cela pourrait faciliter l'établissement de critères d'association entre molécules extractantes. Les établir dans un système ne contenant

pas d'espèce ioniques extraites serait utile.

- **Évaluation des coefficients d'activité :** L'estimation des coefficients d'activité des solutés pourrait être affinée, par exemple de manière directe grâce à une comparaison entre une solution particulièrement diluée considérée comme idéale et d'une solution concentrée. Par un calcul du rapport d'activité d'une même espèce de soluté entre ces deux systèmes, il pourrait être possible de déduire le coefficient d'activité. Une autre manière de calculer les coefficients d'activité peut être abordé grâce à des calculs basés sur l'interaction moyenne entre les différents solutés du système comme cela a pu être fait dans le cas de solutions aqueuses[23,24]. Cela permettrait de développer un modèle « *toute concentration* » pour ce système permettant de faire de meilleures prédictions lorsque la concentration en molécules extractantes est haute.

Modélisation de l'agrégation dans les systèmes hautement concentrés en molécules extractantes

- **Définition des agrégats :** Tout comme pour l'étude présentée dans le chapitre trois, celle qui fait l'objet du chapitre quatre pourrait être reprise en considérant d'autres critères d'association entre molécules extractantes. Il est clair que la concentration critique de formation d'une *super-espèce* ainsi que les mécanismes associés à cette formation dépendent des critères d'association choisis. Il pourrait donc être intéressant de considérer d'autres critères permettant de modéliser avec une plus grande justesse les mécanismes associés à la *formation de la troisième phase*.
- **Percolation dans des mélanges polydisperses :** Il a été montré dans le chapitre quatre que l'on obtenait des résultats inhabituels lorsque l'on étudie la percolation au sein d'un mélange de sphères dures dont l'association peut se faire même lorsque les sphères ne sont pas en contact direct et lorsque les *points d'ancrage*[b] peuvent se trouver à n'importe quelle position du volume des sphères. En effet, la distribution des espèces en fonction de leur taille au niveau du seuil de percolation fait alors apparaitre une décroissance en loi de puissance qui ne correspond pas à celle attendue pour les systèmes tridimensionnels. Il pourrait être intéressant de mener une étude rigoureuse de la percolation dans ce type de systèmes, en évaluant précisément l'influence de paramètres tels que les rapports de taille et de concentration entre les types de sphères, et l'influence des critères d'association des sphères entre elles.
- **Transition de phase thermodynamique :** Les résultats du chapitre trois indiquent que la formation de la *super-espèce* ne correspond pas à une transition de phase d'un point de vue thermodynamique. Il serait intéressant de vérifier ce résultat, d'une part en considérant des critères d'association semblables à ceux du chapitre six et, d'autre part, en considérant des méthodes de caractérisation des transitions de phase plus précises, par exemple basées sur des grandeurs thermodynamiques dérivées de l'énergie.
- **Influence due à la présence d'espèces ioniques :** Il serait intéressant d'évaluer l'influence due à la présence d'espèces ioniques extraites dans la phase organique sur la formation et la structure des *super-espèces*[25].

[b]. Nous avions appelé *points d'ancrage* les points dans le volume des sphères utilisés pour évaluer la distance d'association entre les sphères, et donc leur possible appariement.

Modélisation de la cinétique des phénomènes d'agrégation

- **Application de la méthode sur un cas simple :** Afin de vérifier la pertinence de la théorie développée dans le cinquième chapitre de ce mémoire de thèse, il serait bon de l'appliquer au cas d'un système idéalement simplifié de constituants ayant des propriétés tensioactives. Dans un premier temps, il n'est pas nécessaire d'effectuer des simulations de dynamiques moléculaire prenant en compte tous les atomes du système. Nous réduirions ainsi le temps de calcul, ce qui permettrait par conséquent de simuler ces systèmes pendant un temps long. Les données sur lesquelles on appliquerait la méthode développée dans ce chapitre seraient ainsi peu soumises au bruit statistique.
- **Lien entre les modèles théoriques :** Il a été dit dans le chapitre cinq que les résultats de la méthode par le traitement cinétique classique pouvaient être reliés à ceux donnés par le traitement par le modèle thermodynamique de l'agrégation. Il serait intéressant de vérifier ce lien par des calculs numériques sur des données obtenues grâce à des traitements sur des cas simples.

Modélisation de l'agrégation et de la complexation en phase organique contenant des sels de lanthanides

- **Définition des agrégats :** Comme cela a été évoqué dans le sixième chapitre, bien que les nouveaux critères d'association basés sur des interactions physiques donnent des résultats plus pertinents que les précédents pour la description des phases organiques, ils ne sont pas parfaitement satisfaisants pour ce qui est de l'association entre molécules extractantes. Il serait par conséquent intéressant d'affiner le critère d'association entre molécules extractantes en caractérisant, grâce à l'examen de représentations moléculaires instantanées, la nature précise de cette association. Cette caractérisation pourrait être faite, non seulement grâce à des examens basés sur les distances interatomiques, mais aussi sur des examens basés sur l'orientation relatives des molécules ou leurs repliements respectifs.
- **Thermodynamique de la complexation :** Les résultats relatifs à la thermodynamique de la complexation sont encore préliminaires. Ceux-ci pourraient être améliorés grâce aux calculs de constantes d'équilibres de réactions faisant intervenir explicitement la composition des espèces en équilibre. Il peut être nécessaire pour cela d'envisager l'ensemble des mécanismes associées à la complexation. Par ailleurs, afin d'obtenir des grandeurs suffisamment représentatives de la réalité pour ce système peu mobile à l'échelle de temps simulée, il pourrait être utile de recourir à des méthodes poussées de dynamique moléculaire permettant d'échantillonner plus largement l'ensemble des configurations accessibles au système. En effet, nous obtiendrions alors une bonne représentation de la distribution des espèces dans le système sur la base de laquelle les calculs des grandeurs relatives à la thermodynamique de la complexation pourront être précis. Ces méthodes poussées incluent, d'une part, les simulations biaisées qui permettent de faciliter la simulation de structures particulières dont la formation spontanée peut-être rare dans les temps de simulation accessibles, et, d'autre part, les méthodes de « *trempes parallèles* » déjà évoquées, qui permettent d'accroitre le nombre de configurations accessibles aux systèmes en un temps de simulation donné.

Bibliographie

[1] M. Duvail, L. Arleth, T. Zemb, et J.-F. Dufrêche, « Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions : A mesoscopic modelling approach », *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 16, p. 164711, 2014.

[2] R. Kumar, S. Kumar, et V. Sinha, « Evaluation and optimization of water-in-oil microemulsion using ternary phase diagram and central composite design », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 2, pp. 166–172, 2016.

[3] S. Prévost, M. Gradzielski, et T. Zemb, « Self-assembly, phase behaviour and structural behaviour as observed by scattering for classical and non-classical microemulsions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 247, pp. 374–396, 2017.

[4] S. Marčelja, « Entropy of level-cut random gaussian structures at different volume fractions », *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 4, p. 042147, 2017.

[5] S. Schöttl, T. Lopian, S. Prévost, D. Touraud, I. Grillo, O. Diat, T. Zemb, et D. Horinek, « Combined molecular dynamics (md) and small angle scattering (sas) analysis of organization on a nanometer-scale in ternary solvent solutions containing a hydrotrope », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 540, pp. 623–633, 2019.

[6] M. Gradzielski, M. Duvail, P. M. de Molina, M. Simon, Y. Talmon, et T. Zemb, « Using microemulsions : Formulation based on knowledge of their mesostructure », *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 10, pp. 5671–5740, 2021.

[7] R. C. Tolman, « The effect of droplet size on surface tension », *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 333–337, 1949.

[8] W. Helfrich, « Elastic properties of lipid bilayers : theory and possible experiments », *Z. Naturforsch., C, J. Biosci.*, vol. 28, no. 11-12, pp. 693–703, 1973.

[9] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, et B. W. Ninham, « Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 1525–1568, 1976.

[10] B. Abécassis, F. Testard, T. Zemb, L. Berthon, et C. Madic, « Effect of n-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxymalonamide extractant solutions », *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6638–6644, 2003.

[11] L. Berthon, L. Martinet, F. Testard, C. Madic, et T. Zemb, « Solvent penetration and sterical stabilization of reverse aggregates based on the diamex process extracting molecules : Consequences for the third phase formation », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 25, no. 5, pp. 545–576, 2007.

[12] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, et J.-P. Glatz, « Recovery of minor actinides from hllw using the diamex process », *Radiochim. Acta*, vol. 93, no. 6, pp. 351–355, 2005.

[13] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, et P. Baron, « Diamex counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 439–452, 2007.

[14] R. J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M. R. Antonio, T. Demars, et T. Zemb, « Complexation-induced supramolecular assembly drives metal-ion extraction », *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 40, pp. 12796–12807, 2014.

[15] M. Bley, B. Siboulet, A. Karmakar, T. Zemb, et J.-F. Dufreche, « A predictive model of reverse micelles solubilizing water for solvent extraction », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 479, pp. 106–114, 2016.

[16] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. Antonio, R. Chiarizia, et T. Zemb, « Aggregation in organic solutions of malonamides : Consequences for water extraction », *Solvent Extract. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5-6, pp. 607–637, 2009.

[17] P. Vasudeva Rao et Z. Kolarik, « A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 14, no. 6, pp. 955–993, 1996.

[18] M. E. Fisher, « The theory of condensation and the critical point », *Phys. Phys. Fiz.*, vol. 3, no. 5, p. 255, 1967.

[19] D. Stauffer et A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. CRC press, 1992.

[20] S. Mertens et C. Moore, « Percolation thresholds and fisher exponents in hypercubic lattices », *Phys. Rev. E*, vol. 98, no. 2, p. 022120, 2018.

[21] R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, et M. R. Antonio, « Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles », *Chem. - Eur. J.*, vol. 19, no. 8, pp. 2663–2675, 2013.

[22] Y. Meridiano, *Organisation des molécules extractantes de type diamide : lien avec les propriétés extractantes ?* Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2009.

[23] J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat, et P. Turq, « Models of electrolyte solutions from molecular descriptions : The example of nacl solutions », *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 6, p. 065103, 2009.

[24] J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, et P. Turq, « Primitive models of ions in solution from molecular descriptions : A perturbation approach », *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 23, p. 234509, 2011.

[25] R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, J. Mu, C. D. Williams, A. J. Masters, M. R. Antonio, W. T. Heller, et M. Nagao, « A telescoping view of solute architectures in a complex fluid system », *ACS central science*, vol. 5, no. 1, pp. 85–96, 2018.

Résumé

Ce mémoire de thèse présente un ensemble de méthodes pour la description structurale et thermodynamique des solutions organiques et des systèmes interfaciaux rencontrées dans le contexte de l'extraction liquide-liquide. Elles sont basées sur une approche qui est essentiellement à l'échelle moléculaire et qui ont une forte composante numérique. La dynamique moléculaire a été utilisée pour d'étudier la séparation de phase d'un mélange eau-huile. Elle a aussi été utilisée afin de simuler les solutions organiques dont l'organisation supramoléculaire a été vérifiée par des comparaisons entre les spectres de diffusions des rayons X aux petits angles expérimentaux et issus de ces simulations moléculaires. L'organisation supramoléculaire a pu être caractérisée plus finement au cours d'études consacrées à l'agrégation en phase organique en présence de molécules extractantes de type malonamide (DMDOHEMA) et de sels de nitrate d'europium grâce à des traitements numériques poussés présentés dans ce mémoire ; notamment par le calcul des distributions moyennes des espèces chimiques formées dans les solutions organiques. À partir de ces distributions, des modèles thermodynamiques des phénomènes d'agrégation en phase organique basés sur des approches numériques et analytiques ont été élaborés. Ces modèles ont notamment permis de calculer les énergies de formation des espèces en solution en fonction de leur composition, des nombres d'agrégation moyen en très bon accord avec les données expérimentales, d'étudier les mécanismes associés au phénomène de « *formation de la troisième phase* » par un modèle de percolation et l'étude de *super-espèces* et enfin, de calculer des grandeurs associées à la cinétique de formations des agrégats en phase organique.

Abstract

This thesis presents a set of models and methods for the structural and thermodynamic description of organic solutions and interfacial systems encountered in the context of liquid-liquid extraction. The models and methods are based on an approach that is essentially molecular. It has a strong numerical component. A study based on molecular dynamics was used to investigate the phase separation of a water-oil mixture. It has also been used to simulate organic solutions whose supramolecular organization has been verified by comparisons between the experimental and the molecular simulations signals associated with small angle X-ray scattering. The supramolecular organization has been characterized more finely during studies devoted to the aggregation in organic phase in the presence of extractant malonamide molecules (DMDOHEMA) and of europium nitrate salts thanks to advanced numerical treatments presented in this thesis. These numerical treatments allowed the calculation of the mean distributions of the chemical species formed in the organic solutions. From these distributions, thermodynamic models of the aggregation phenomena in the organic phase based on numerical and analytical approaches have been developed. These models allowed the calculation of the energies of formation of the species in solution according to their composition, and the determination of the mean aggregation numbers in very good agreement with the experimental data, the study of the mechanisms associated with the phenomenon of "*third phase formation*" thanks to a *super-species* percolation model and the calculation of quantities associated with the kinetics of formation of aggregates in organic phase.