



Modélisation Multi-échelle pour la chimie mésoscopique : Exemple de la chimie séparative

Jean-François Dufrêche

Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR CNRS Univ Montpellier CEA ENSCM



avec des contributions de
ICSM LMCT : **Lolita Hilaire** ; **Marin Vatin** ; **Bertrand Siboulet** ;
Magali Duvail ; **Nghi Nguyen** ; **Steven van Damme** ; **Thomas Zemb**
; **Sandrine Dourdain** ; **S. Pellet-Rostaing** ; **Michael Bley**
Sorbonne Université : **Pierre Turq** ; **John Molina** ; **Marie Jardat** ;
Virginie Marry ; **M. Salanne** ; **B. Rotenberg**
CEA/DRCP : **Philippe Guilbaud** ; **Ch. Sorel** ; **D. Guillaumont**



ici !



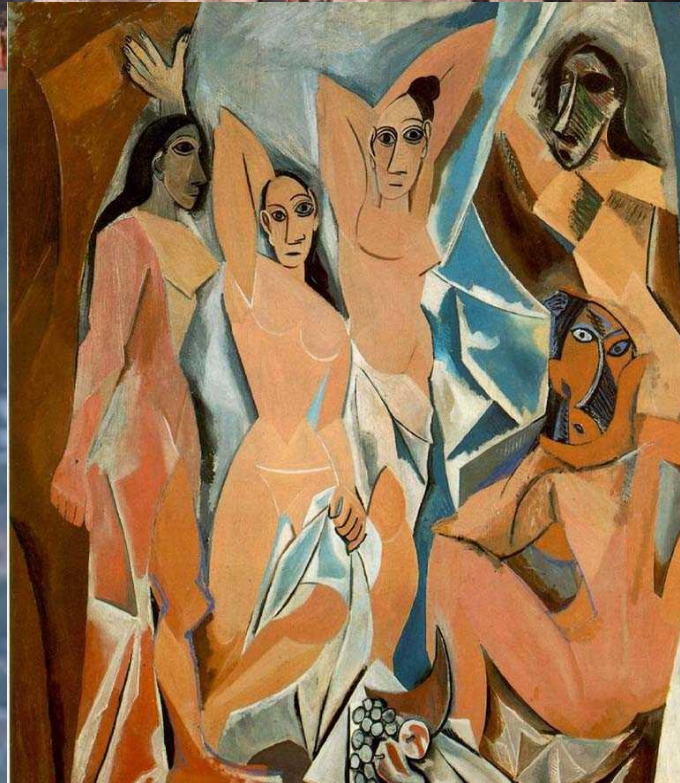
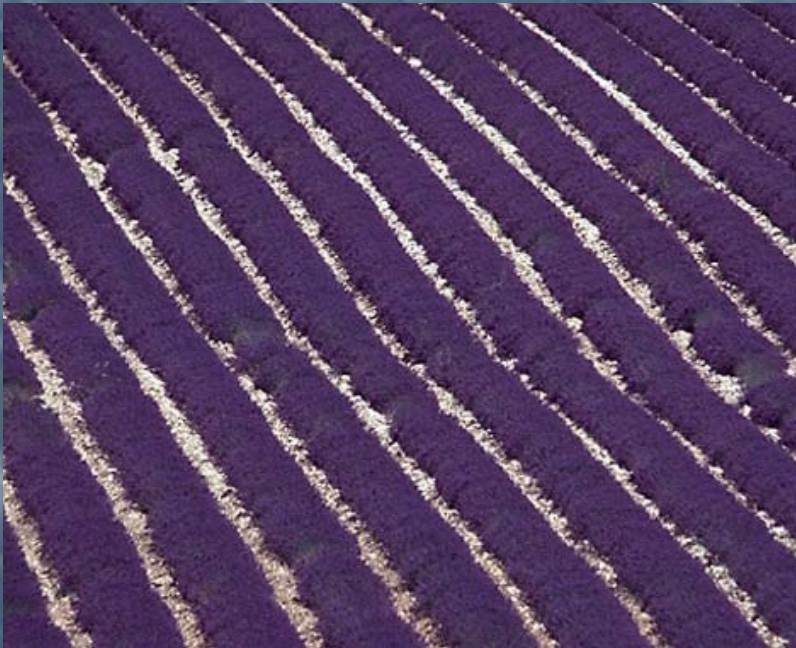
Pont du
Gard Nîmes

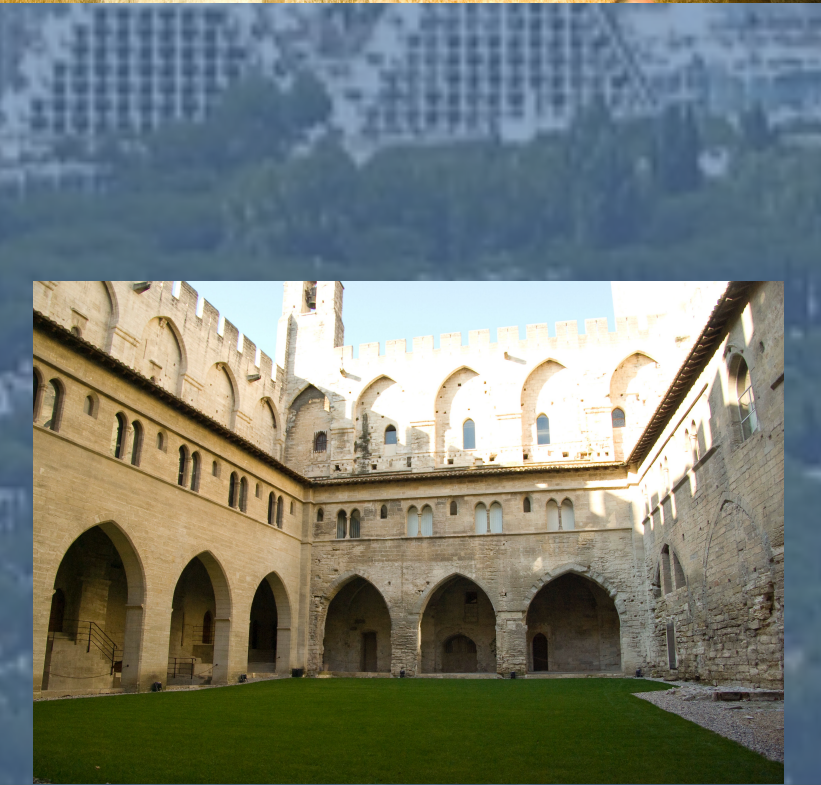




Nîmes, Aigues Mortes and Camargue







Vignoble de Chateauneuf du Pape



Institut de Chimie Séparative de Marcoule Institute for Separation Chemistry of Marcoule



ICSM

Institut de Chimie Séparative
de Marcoule

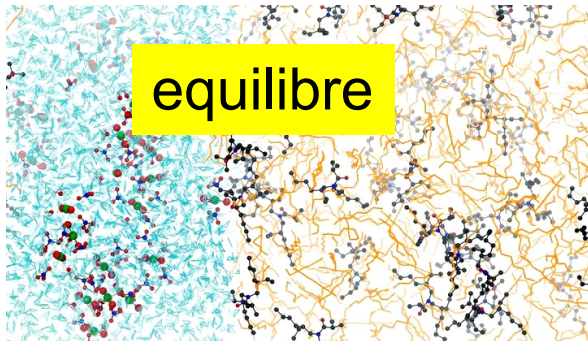


Université Montpellier
CEA / CNRS / ENSCM

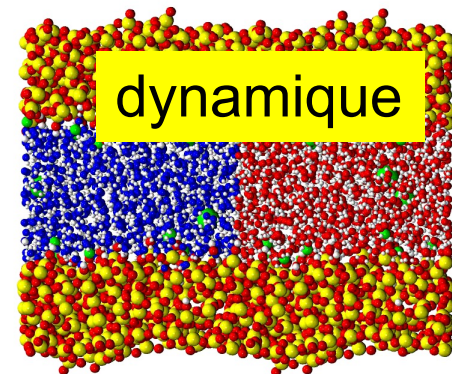
Chimie de séparation des métaux
= séparation des ions

Exemple: UO_2^{2+} , Ln^{3+} , Cs^+ , Th^{4+} , etc...

Typiquement deux types de méthodes



ex: liquid-liquid extraction



ex: décontamination par oxydes poreux

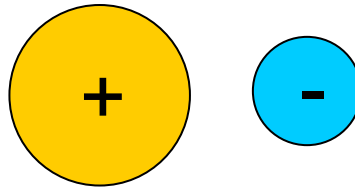
Pourquoi des ions ?



Un peu d'étymologie » :

Du grec *ienai* «aller» au participe présent parce que les ions migrent de l'anode à la cathode.

Ion = celui qui va = le migrant



Importance du **transport**

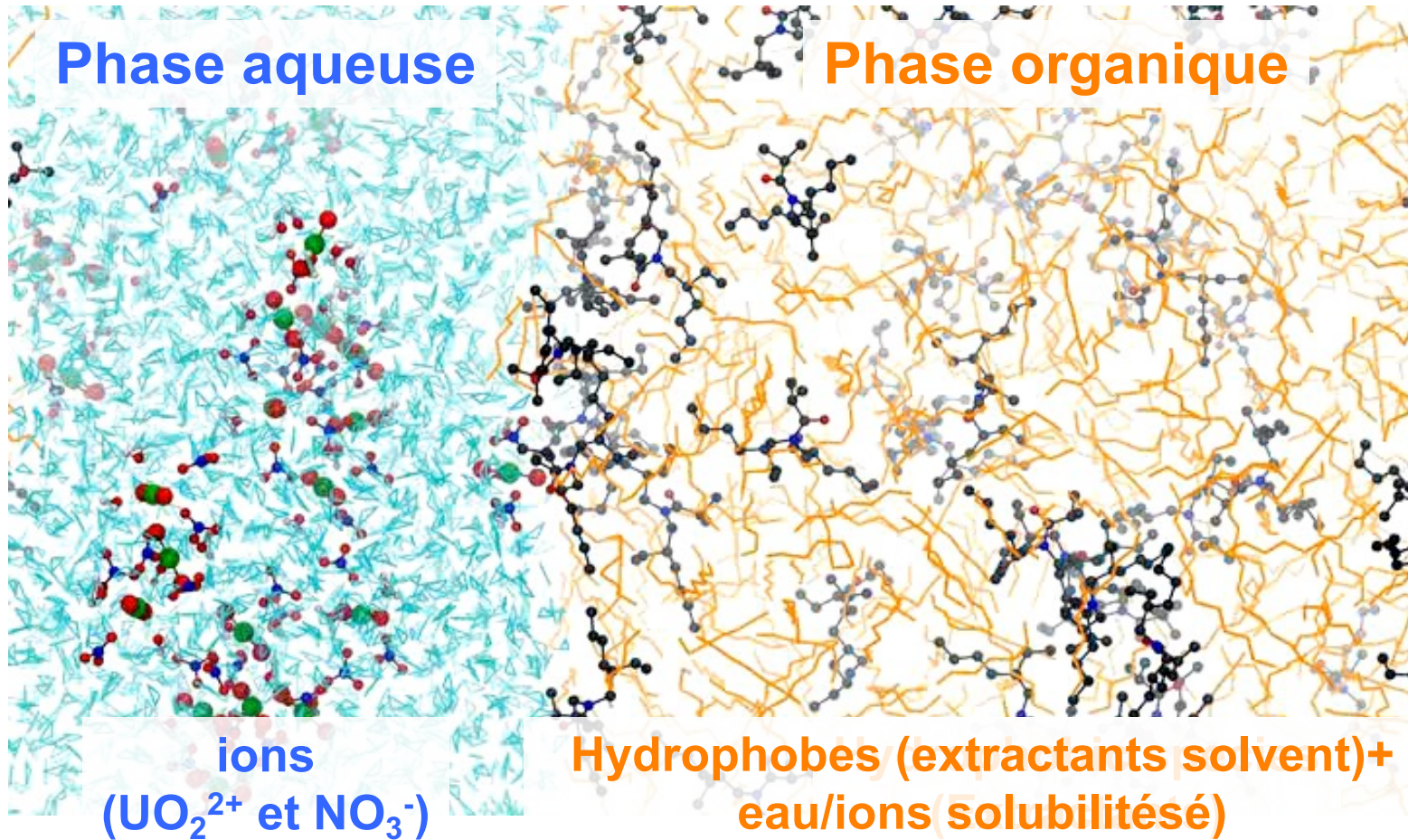
Importance des **propriétés de transfert et du potentiel chimique**



Mesoscopique ?

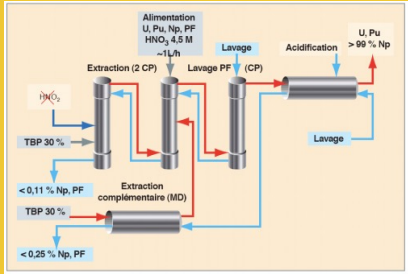
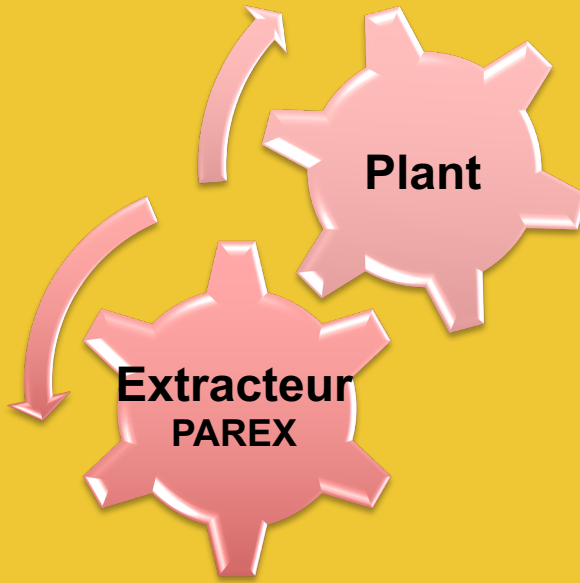


Film : Ph. Guilbaud

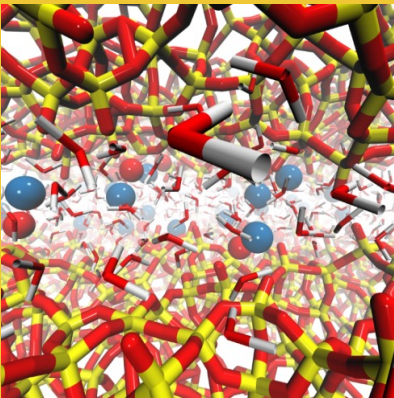


Système complexe: plusieurs échelles
Micro : 0.1 - 1 nm ; Meso 10-100 nm + interface

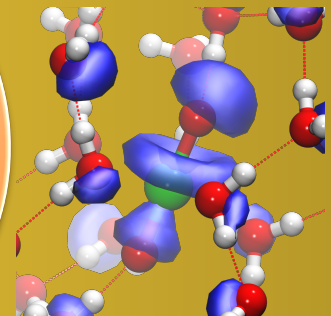
Modélisation traditionnelle en chimie



Atomistic Modelling
Atoms, Molecules

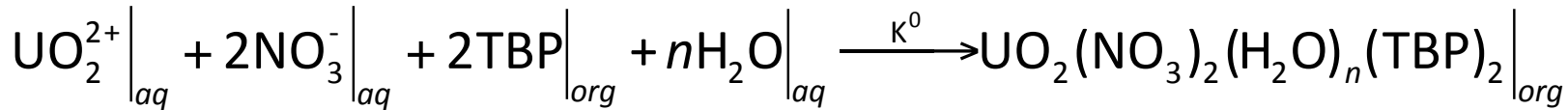


Quantum Chemistry
Electrons, Nuclei



Génie chimique (ex : PUREX PROCESS)

Approche par loi d'action de masse



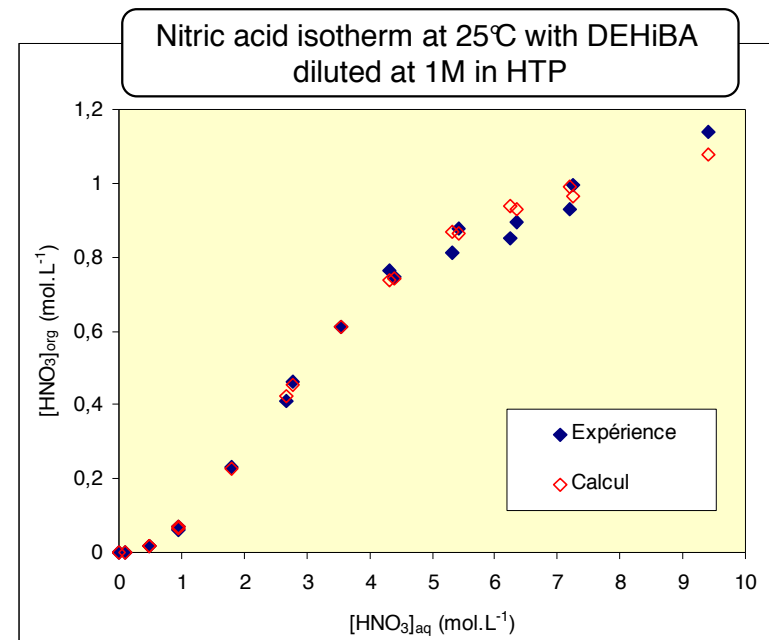
$$K^0 = \frac{\left[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2 \Big|_{org} \right] \gamma_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2 \Big|_{org}}}{\left[\text{UO}_2^{2+} \Big|_{aq} \right] \left[\text{NO}_3^- \Big|_{aq} \right]^2 \left[\text{TBP} \Big|_{org} \right]^2 \gamma_{\text{UO}_2^{2+} \Big|_{aq}} \gamma_{\text{NO}_3^- \Big|_{aq}}^2 \gamma_{\text{TBP} \Big|_{org}}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O} \Big|_{aq}}^n}$$

En fait il y a typiquement **40 équilibres** dans un modèle d'extraction

On **néglige** beaucoup de choses (ex coefficients d'activités en phase organique)

Les paramètres du modèles sont **ajustés**

Cela marche mais c'est peut-être finalement plus un ajustement autour du point de fonctionnement qu'une vraie prédiction

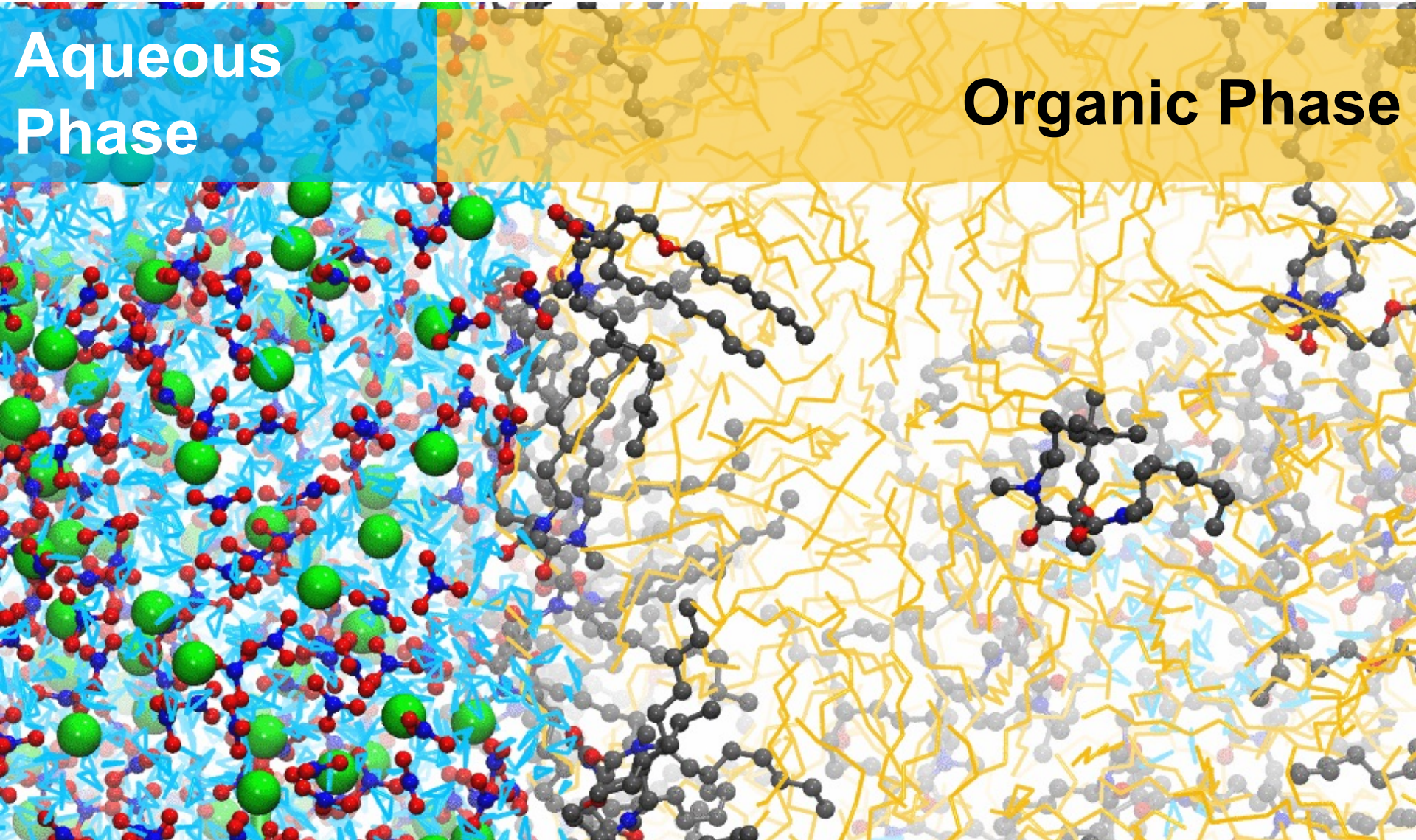


courtesy of Ch. Sorel

L'extraction liquide-liquide n'est pas vraiment comprise

**Aqueous
Phase**

Organic Phase

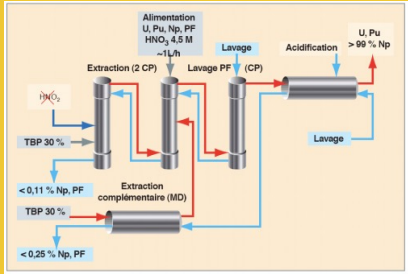
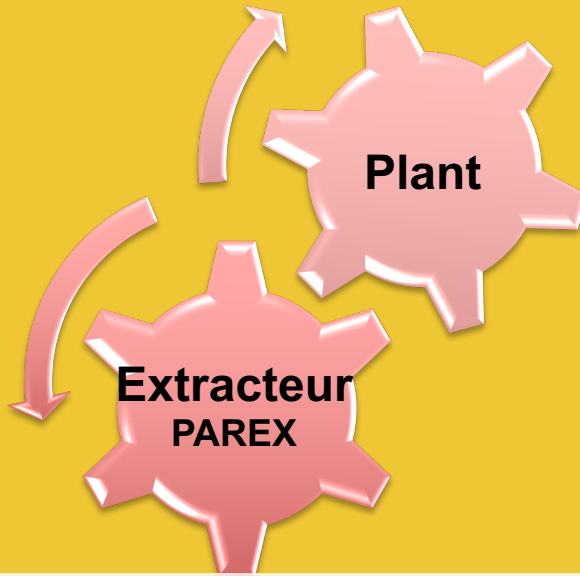


Aqueous
Phase

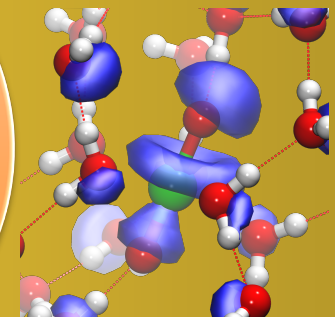
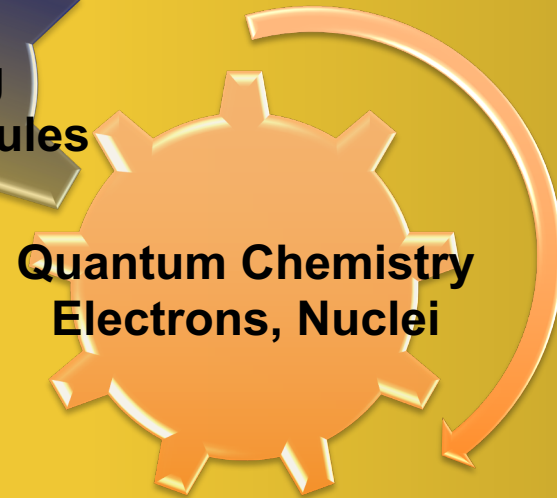
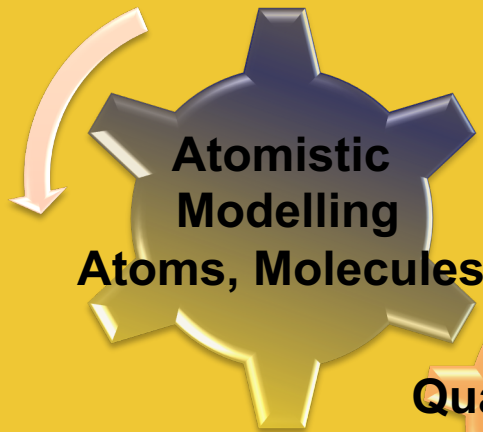
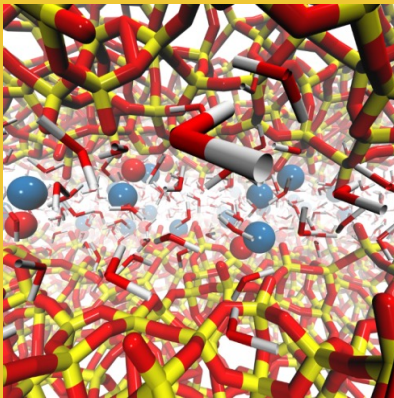
Organic Phase

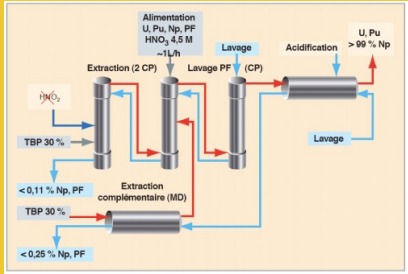
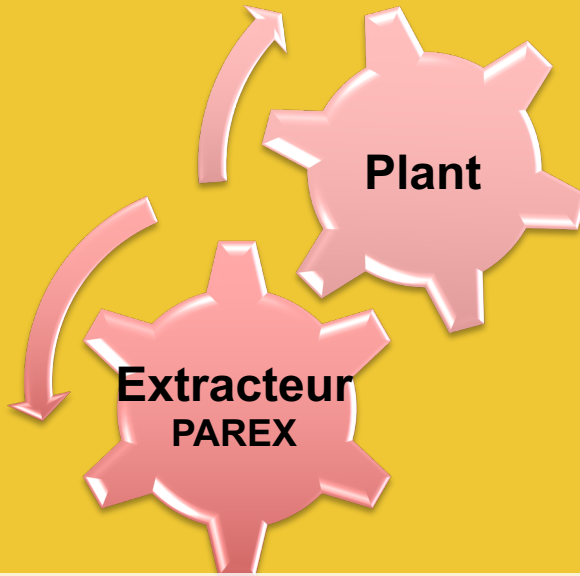
Dynamique moléculaire

- On résoud $F = ma$ pour chaque atome
- La force peut être donnée par un modèle ou calculée par la mécanique quantique (simulations *ab initio*)
- Solution numérique (cas particulier mais solution en principe exacte)

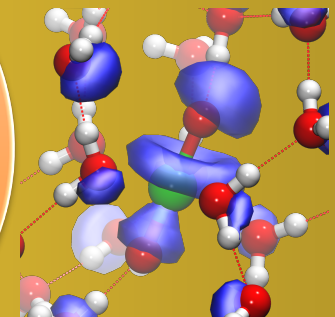
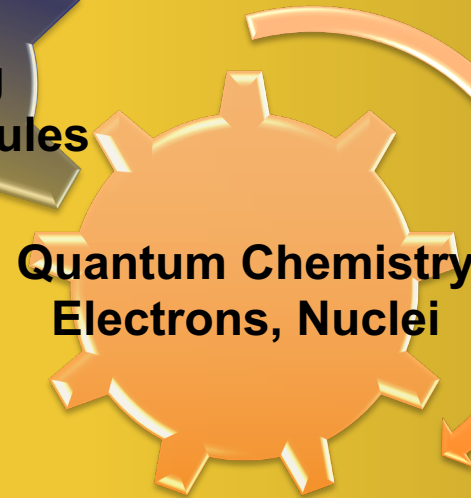
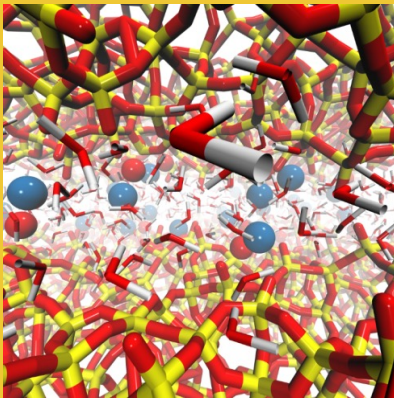
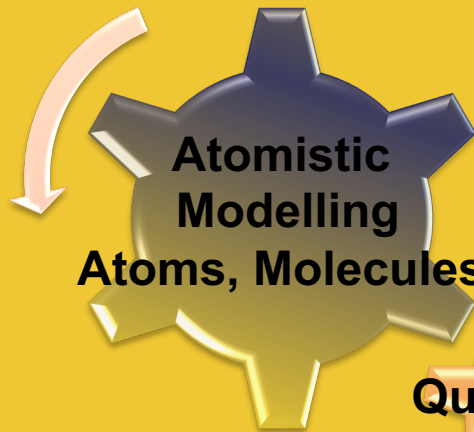


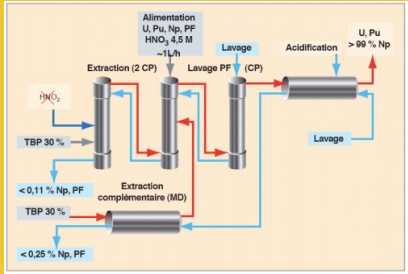
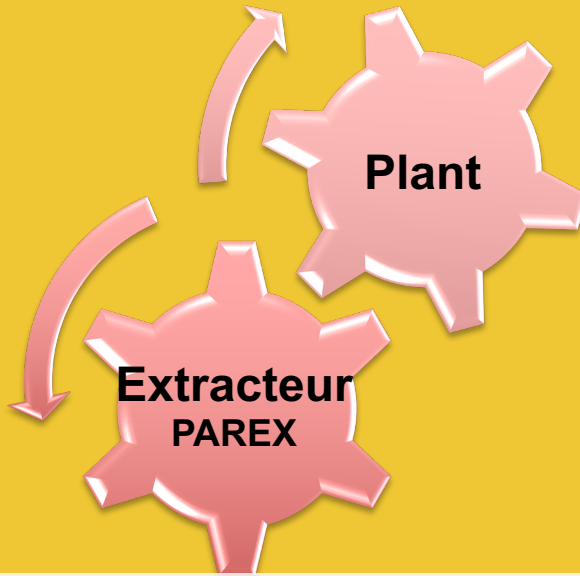
Lien micro-macro ?



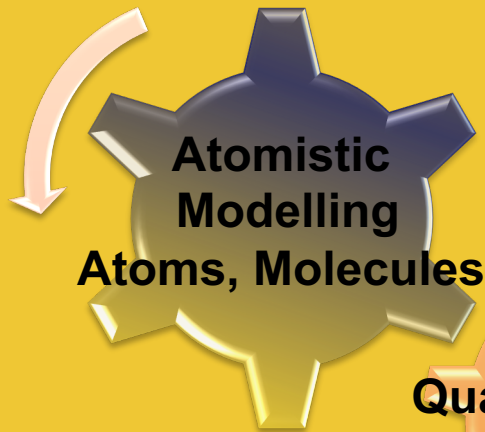
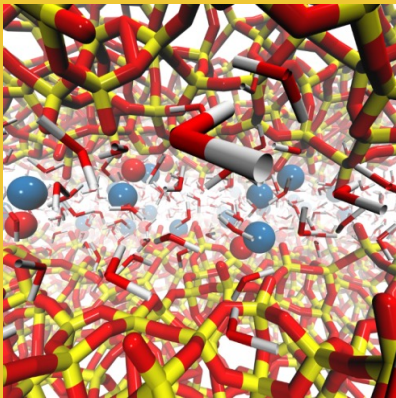


Thermodynamique statistique

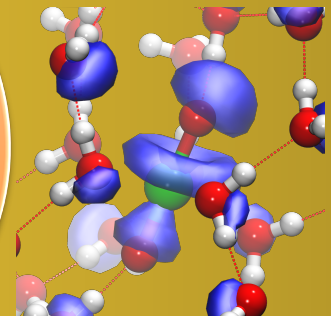


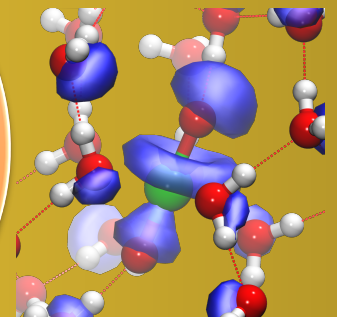
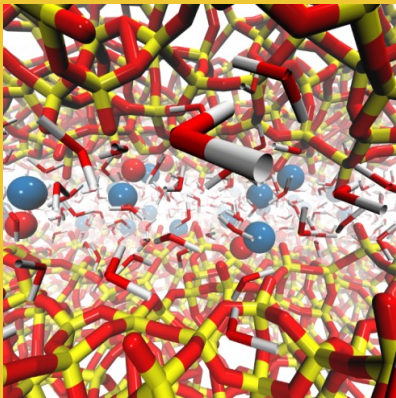
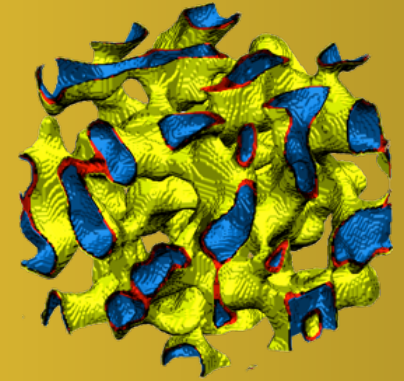
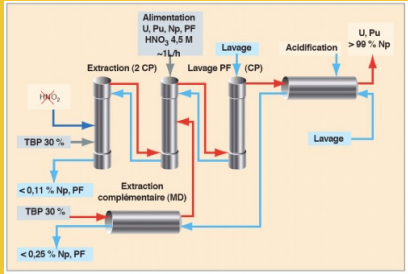


et...



Quantum Chemistry
Electrons, Nuclei

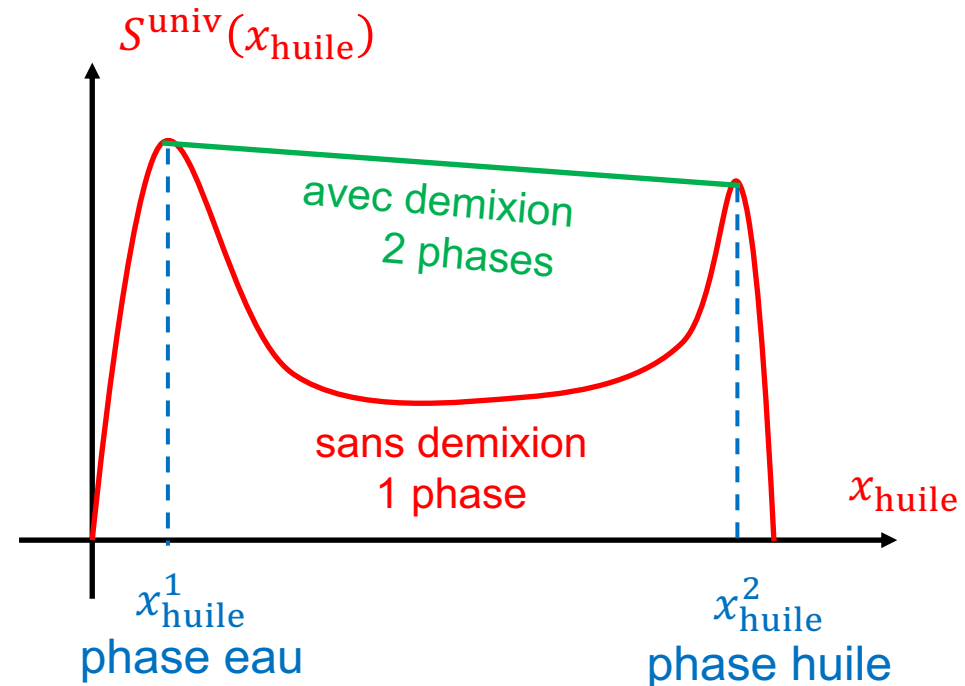
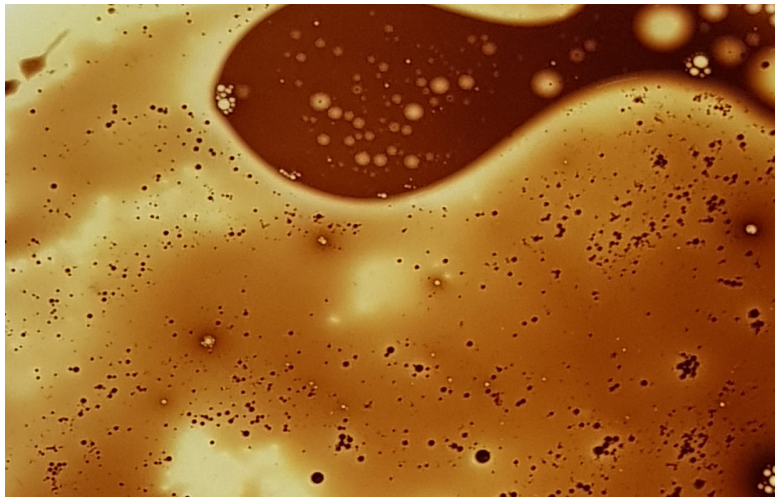




Qu'est ce qui les différencie des descriptions moléculaire ou thermodynamique traditionnelles ?

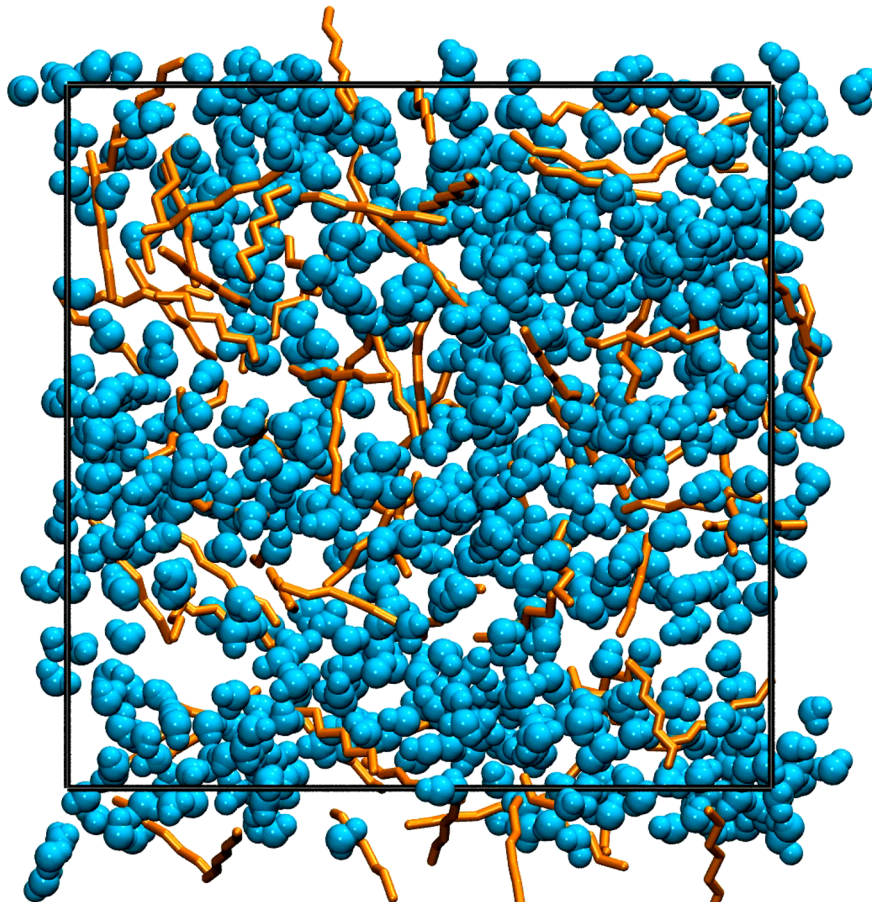
Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

description thermodynamique traditionnelle



Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

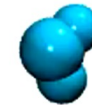
Regardons le film !



! conditions aux limites périodiques en simulation



Heptane



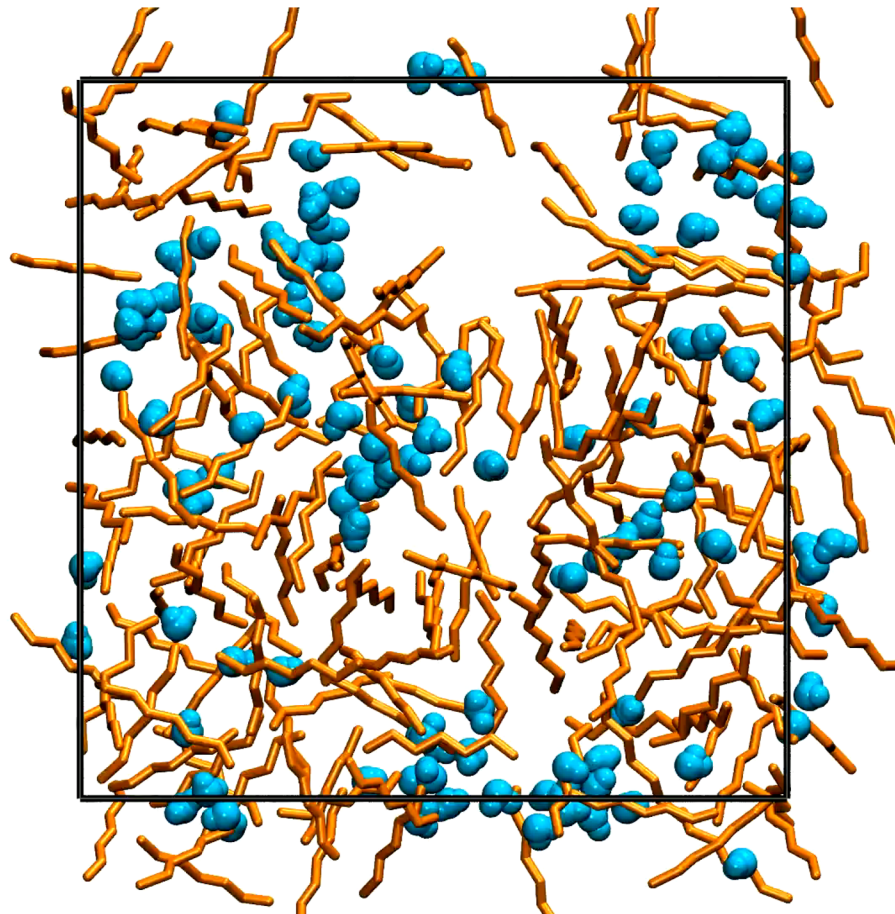
eau

$\phi = 50 \%$ d'eau

Cela confirme que la séparation est spontanée et est en fait assez rapide

Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

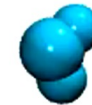
Regardons le film !



! conditions aux limites périodiques en simulation



Heptane



eau

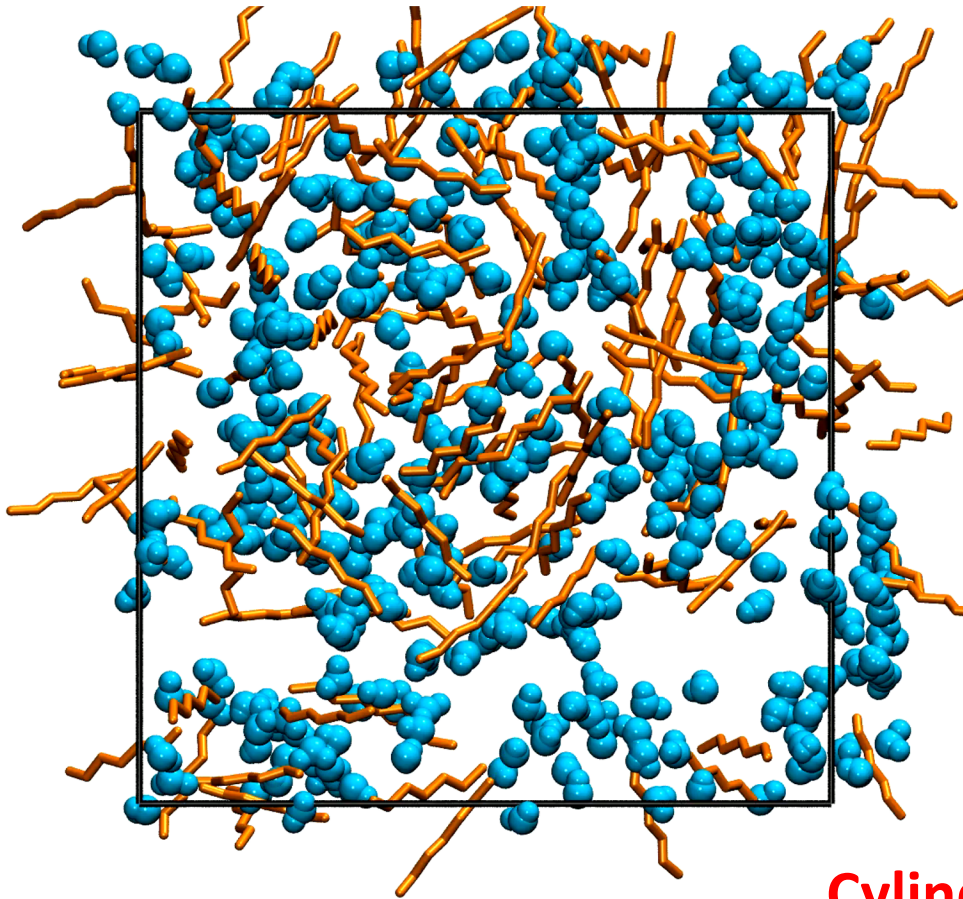
$\phi = 10\%$ d'eau

Goutte sphérique !

Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

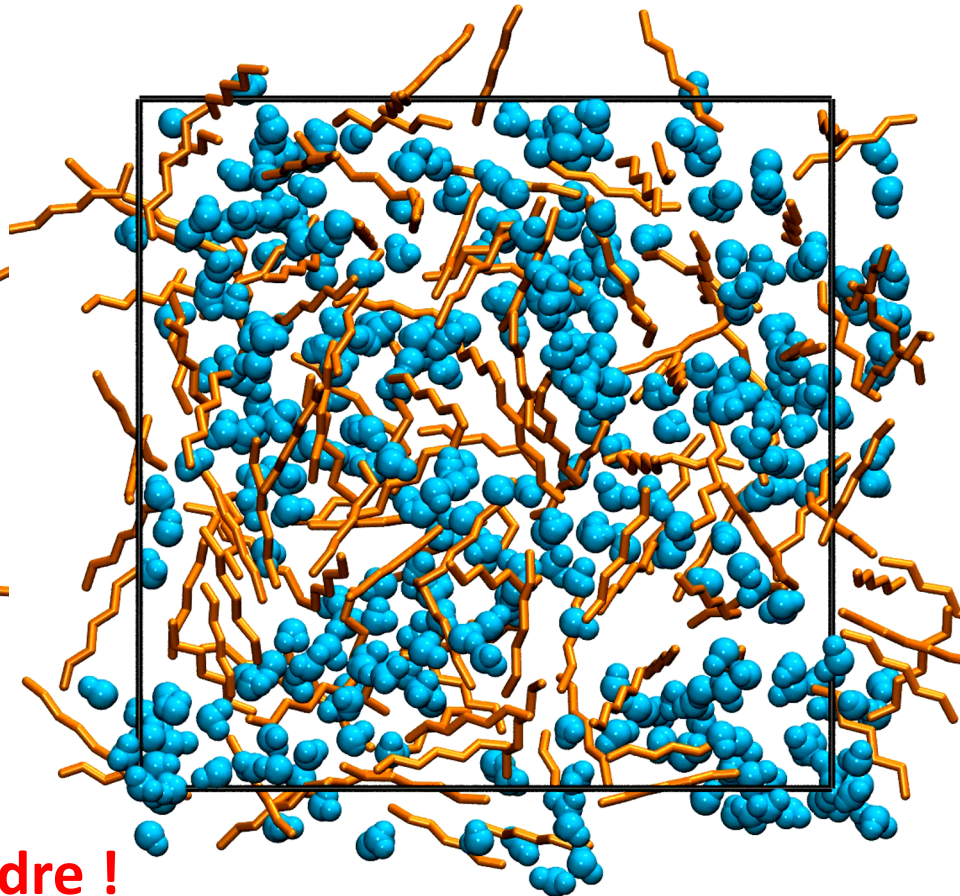
Regardons le film !

Vu d'en haut



$\phi = 25\%$ d'eau

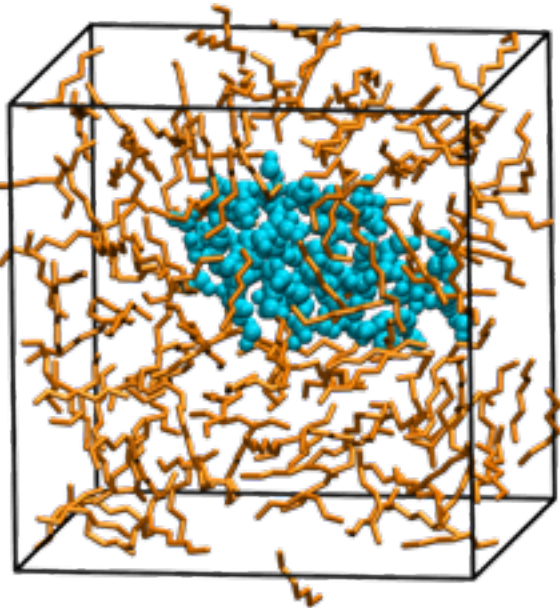
Vu de côté



Cylindre !

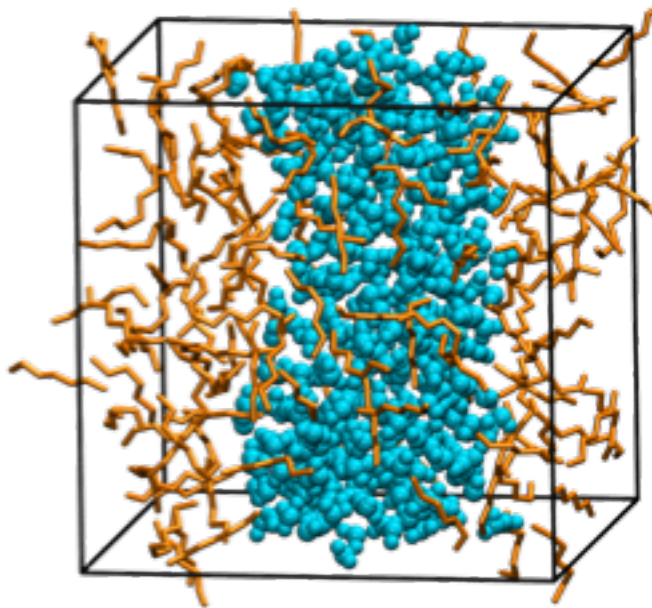
Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

$\phi = 10\%$ d'eau



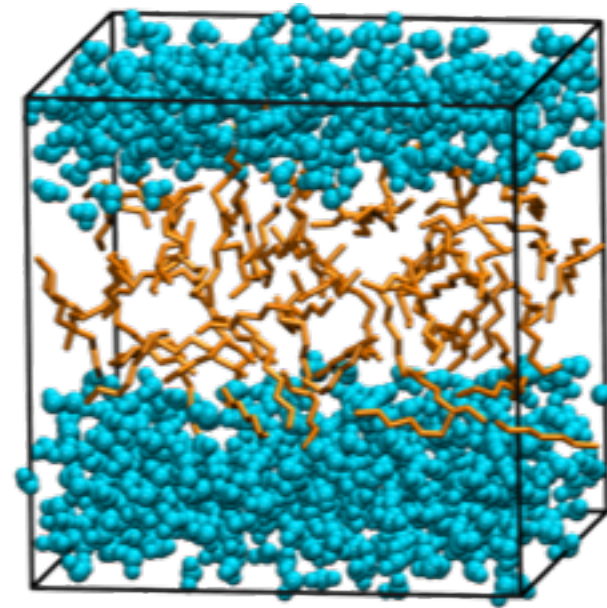
Sphère

$\phi = 25\%$ d'eau



Cylindre

$\phi = 50\%$ d'eau



Plan

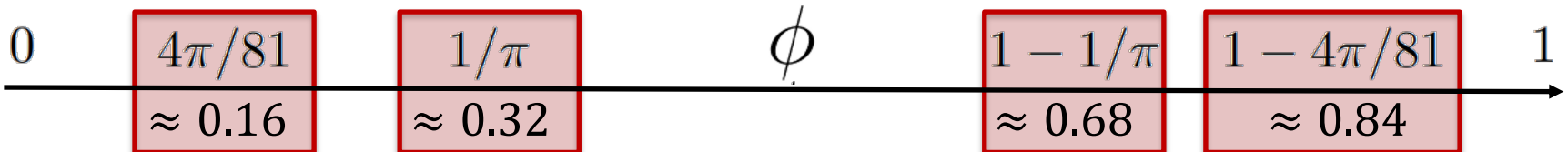
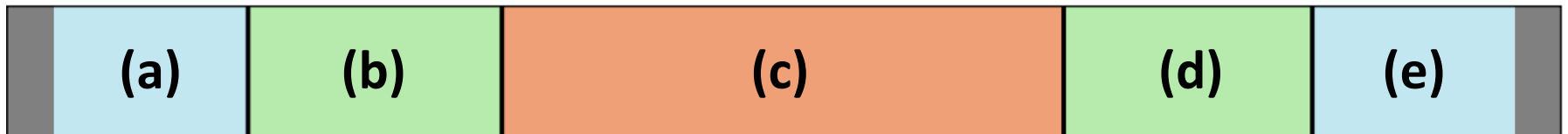
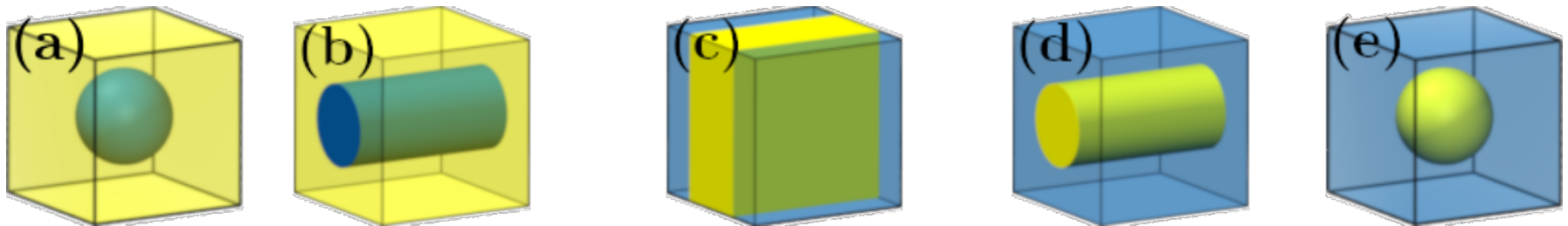
Pour comprendre cela, il faut **rajouter une variable** pour décrire le système, au delà de la composition des deux phase.

☞ Cette variable représente la forme de l'interface.

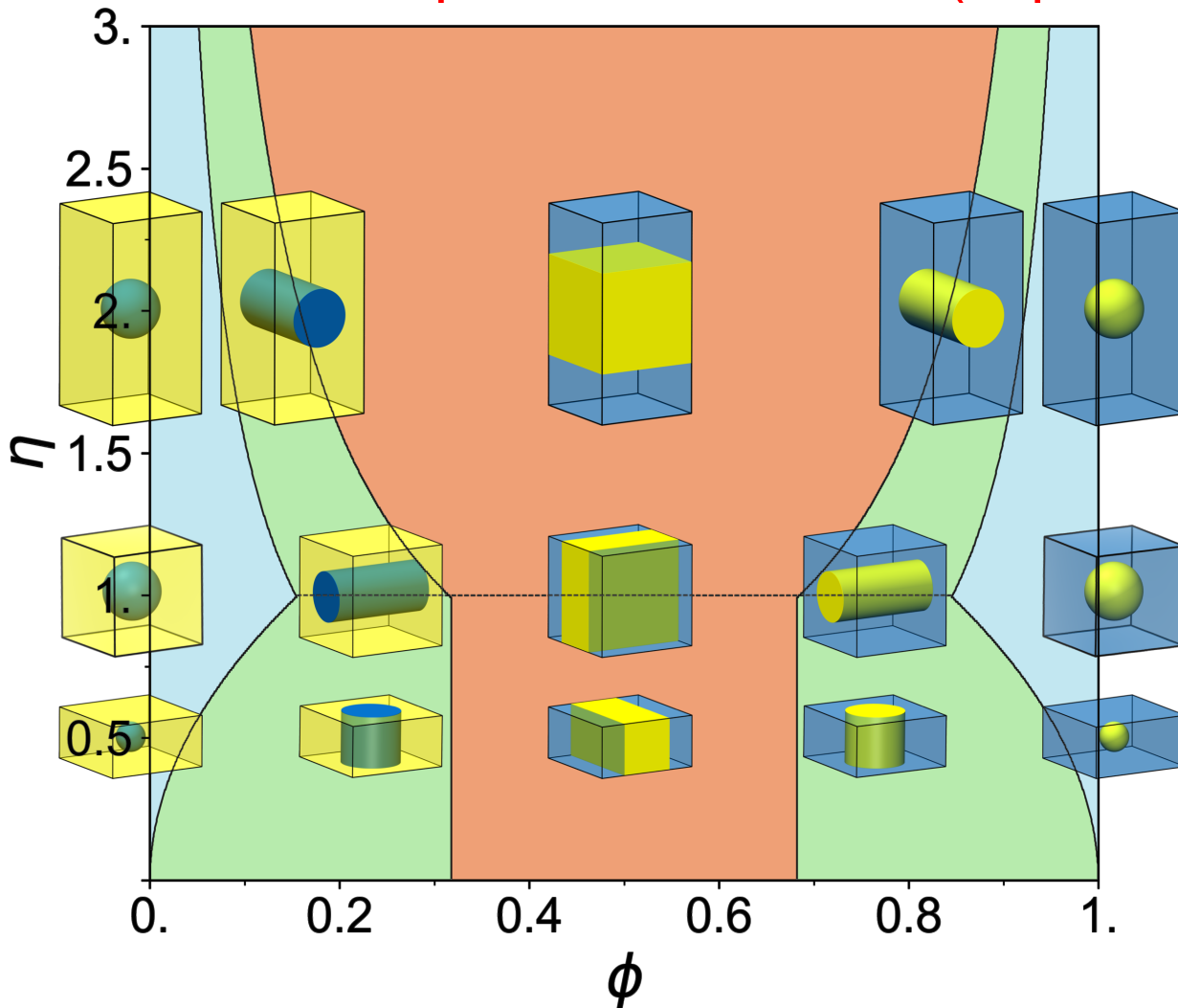
Exemple de la démixion (séparation eau /huile)

Modèle le plus simple : seule la surface totale joue

- Un seul paramètre en plus : $A_S = \text{surface de contact}$
- $dS^{\text{univers}} = -\frac{\gamma}{T} dA_S \Rightarrow \gamma = \text{tension superficielle}$
- Géométrie à l'équilibre : minimise A_S compte tenu des contraintes



Exemple de la démixion (séparation eau /huile)



ϕ : fraction volumique de l'eau
 η : Elongation

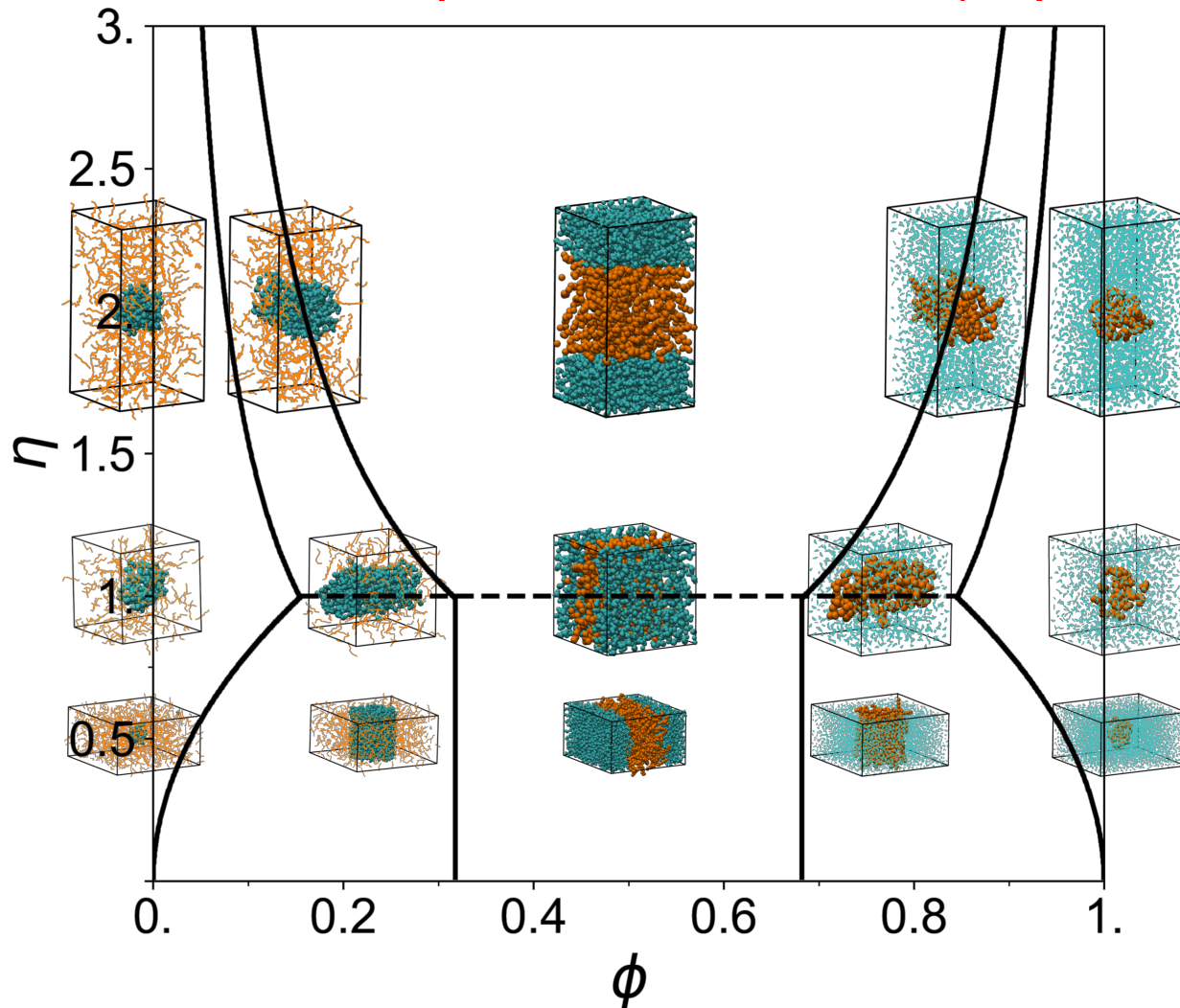
Sphères, Cylindres, Plans

$\eta > 1$: boîtes allongées
interfaces planes favorisées

$\eta = 1$ changement d'orientation
des plans et des cylindres

$\eta < 1$: boîtes aplaties
Interfaces cylindriques favorisées

Exemple de la démixion (séparation eau /huile)



ϕ : fraction volumique de l'eau
 η : Elongation

Sphères, **Cylindres**, **Plans**

Résultats obtenus après une simulation où l'on considère une **état initial complètement mélangé**.

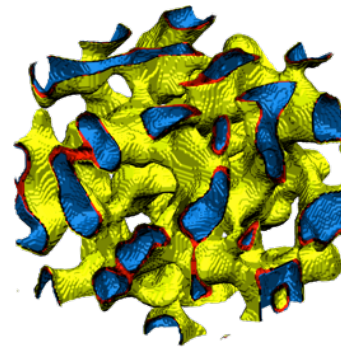
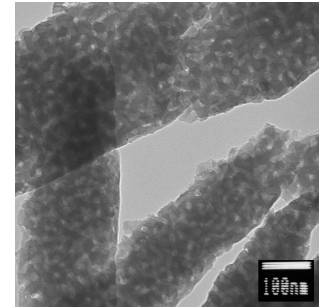
Valide la description mésoscopiques

La **valeur de la tension superficielle** ne joue pas...

Intérêt ?

- Permet de comprendre la structure des **milieux formés par démixion** (ex: verres poreux Vycor©)
- Permet de comprendre la **structure des microémulsions** (⚠ ici la courbure joue → nouvelle variable)

verre
poreux



Modélisation des
microémulsions

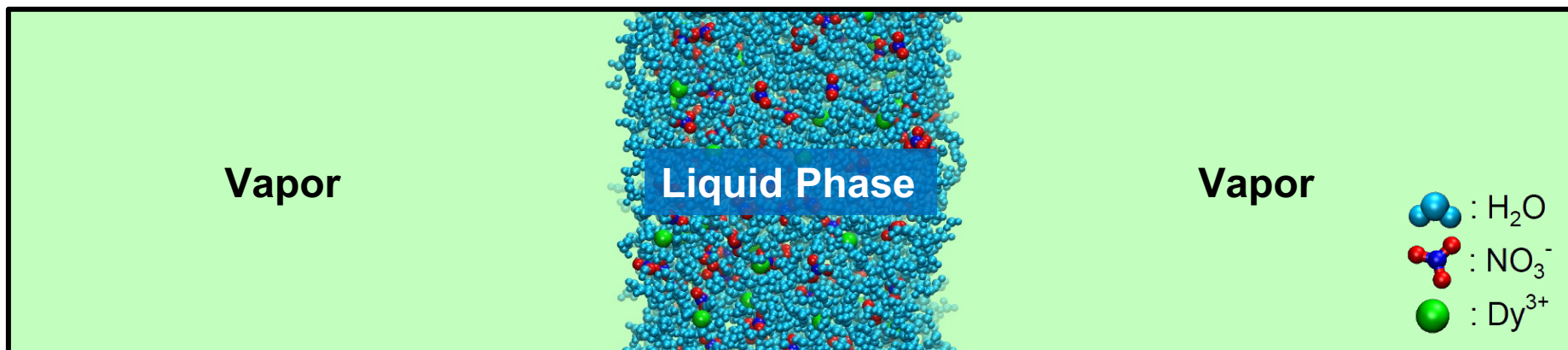
Qu'est ce qui différencie les modélisations mésoscopiques des descriptions traditionnelles ?

- Elles considèrent de **nouvelles variables (mésoscopiques) originales**
- La difficulté consiste à définir des **variables pertinentes**

A quoi cela sert ?

- Comprendre les phénomènes pour faire le lien micro/macro

Mesure par pression de vapeur – simulée par dynamique moléculaire



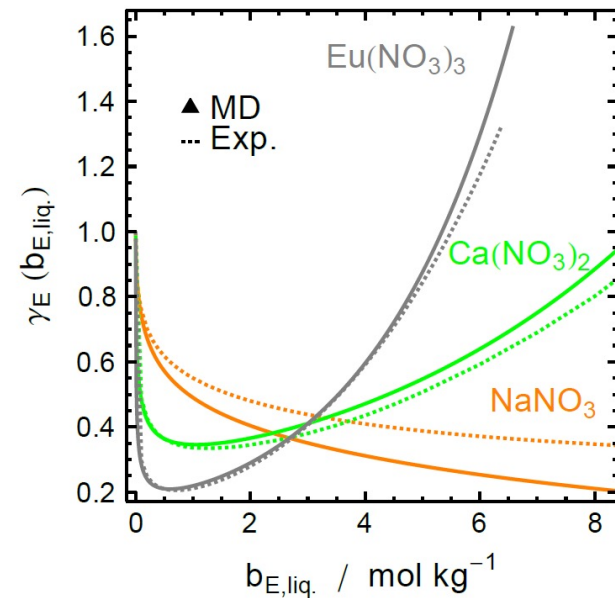
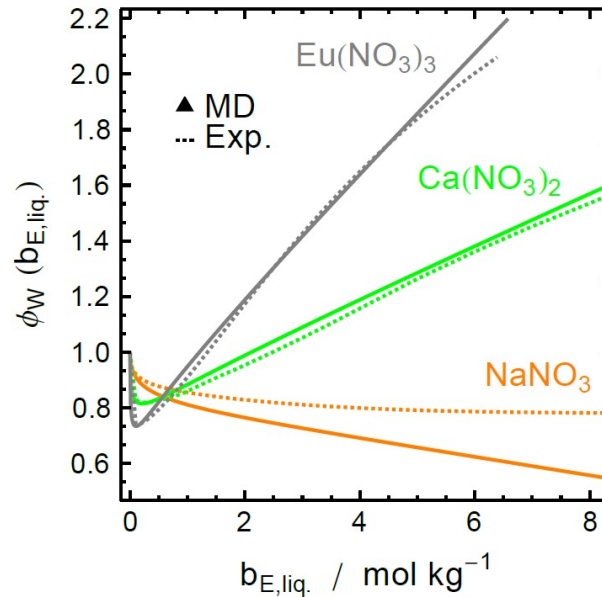
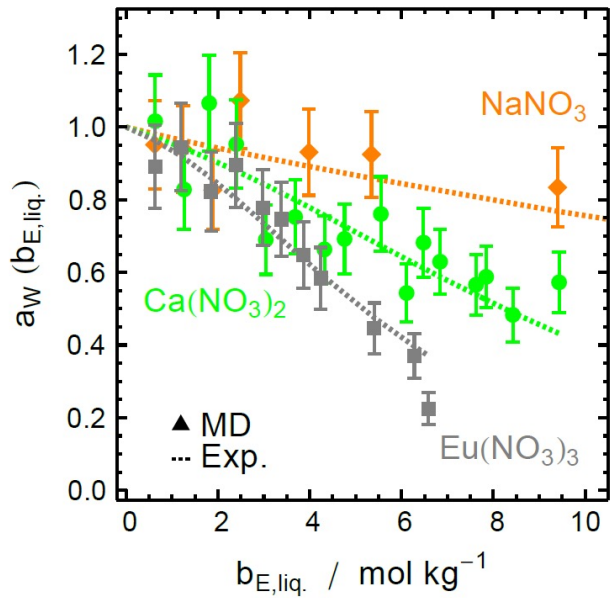
- Simulations à 298.15 K avec environ **~10⁴ atomes** pour typiquement **20 ns**
- **Activité du solvant a_S** obtenue à partir de la quantité de molécules de solvant en phase gaz

Vapor phase number densities

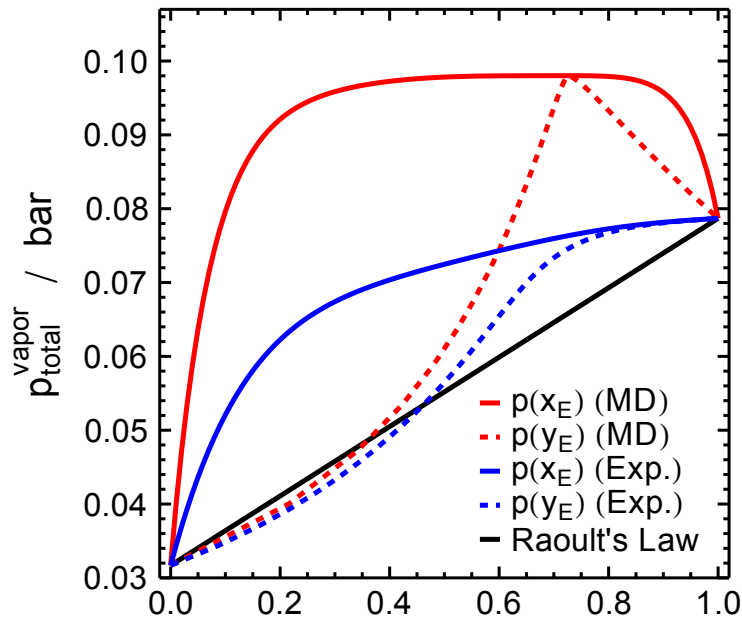
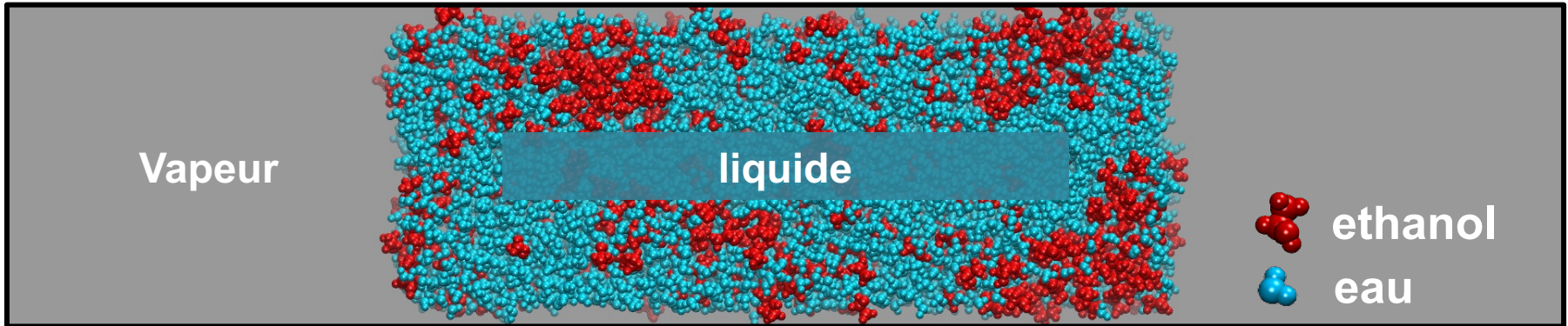
$$a_W(b_E) = \frac{p_W(b_E)}{p_W^*} = \frac{n_W(b_E)}{n_W^*}$$

$n_W(b_E)$: dans la solution

n_W^* : solvant pur



On retrouve assez bien les données expérimentales
Prédiction possible des grandeurs macroscopiques



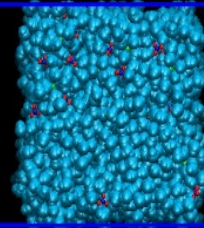
Mélange eau/alcool

On retrouve l'azéotrope qui empêche de séparer par distillation complètement eau et éthanol;

Mais à 87% et pas 95 %

- Modèle mésoscopique de l'effet : modèle de Poisson.
- L'**erreur relative** $\delta_N(t)$ peut être calculée et elle dépend de **durée de simulation** t et du **taux d'émission de particules** λ .

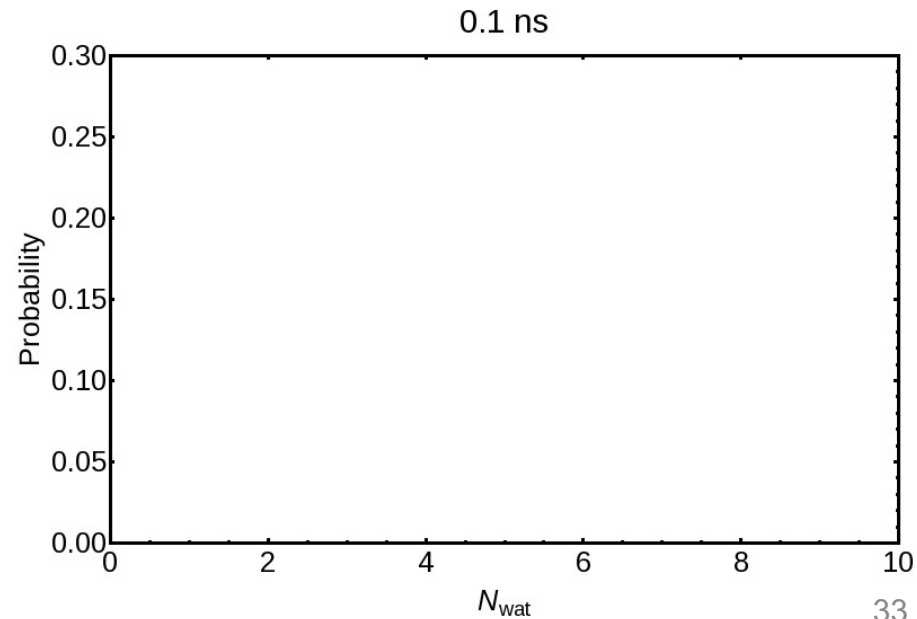
$$\delta_N(t) = \frac{1}{\sqrt{\lambda \cdot t}}$$



Distribution de probabilité des molécules d'eau N_{wat} dans la phase gaz

$$\langle N_{wat} \rangle = \langle \tau_x \rangle \cdot \lambda$$

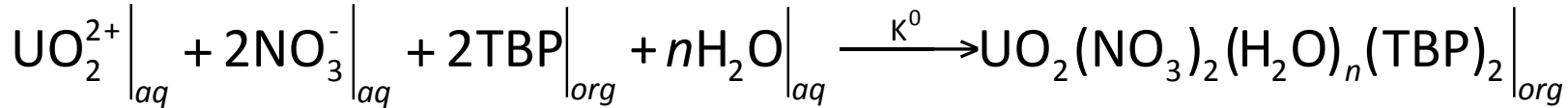
Contrôle de l'erreur et de la précision



A quoi cela sert ?

- Comprendre les phénomènes pour faire le lien micro/macro
- Faire le lien micro/macro quand ce n'est pas possible directement

Approche par loi d'action de masse



$$K^0 = \frac{\left[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2 \Big|_{org} \right] \gamma_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2 \Big|_{org}}}{\left[\text{UO}_2^{2+} \Big|_{aq} \right] \left[\text{NO}_3^- \Big|_{aq} \right]^2 \left[\text{TBP} \Big|_{org} \right]^2 \gamma_{\text{UO}_2^{2+} \Big|_{aq}} \gamma_{\text{NO}_3^- \Big|_{aq}}^2 \gamma_{\text{TBP} \Big|_{org}}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O} \Big|_{aq}}^n}$$

Problèmes pour calculer microscopiquement ces effets

- **Coefficients d'activité** : précision à faible concentration pour les coefficients d'activités (comment retrouver la loi de Debye-Hückel ?)
- Calcul de la **constante d'association**. Comment définir une espèce chimique ?

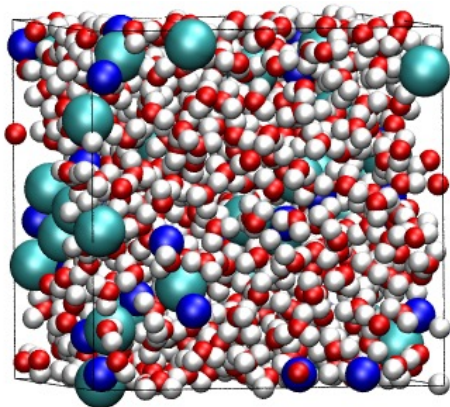
McMillan Mayer (1945)



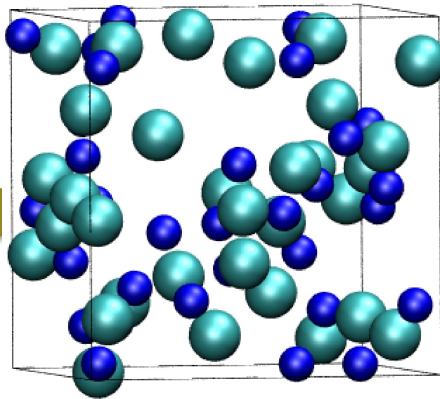
Joseph E Mayer

Les **modèles mésoscopiques** considèrent seulement **une partie des degrés de liberté**. Par exemple, les **modèles en solvant continu** considèrent les ions mais ne représentent qu'un **effet moyen du solvant**

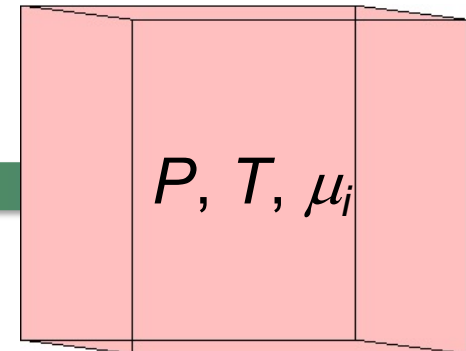
Pour les **propriétés d'équilibre**, ils ne font qu'exprimer un **calcul** des grandeurs thermodynamiques **en deux étapes**, calcul en principe **exact**



Modèle moléculaire
(micro)

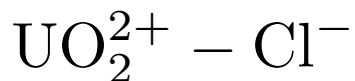


Modèle solvant
continu (meso)



Modèle
macroscopique

Un exemple simple

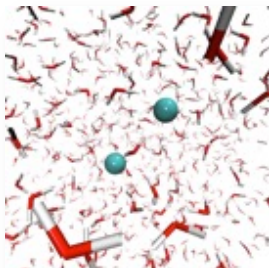


Micro

Meso

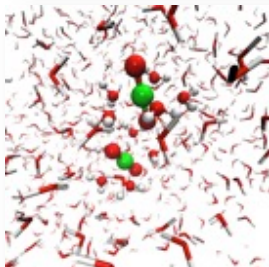
Macro

McMillan Mayer

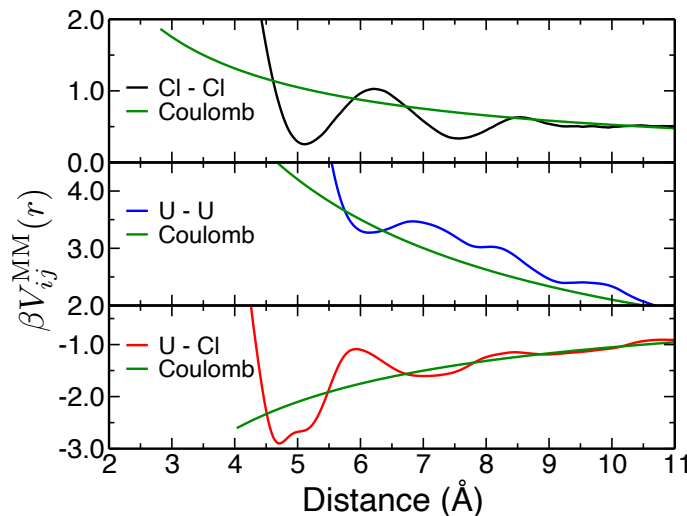
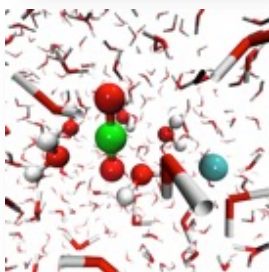
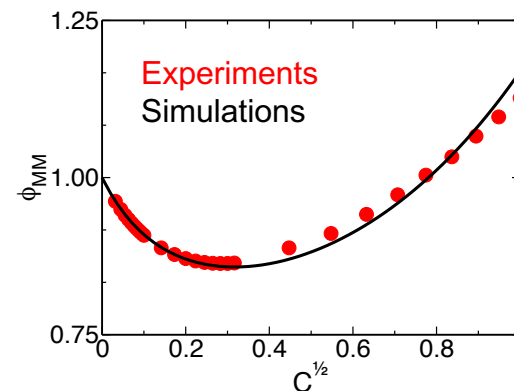


potentiel de force
moyenne entre solutés

$$V_{ij}^{\text{MM}}(r) = V_{ij}^{\text{SR}}(r) + V_{ij}^{\text{Coulomb}}(r)$$



activité



Forces entre solutés
moyennées sur le solvant

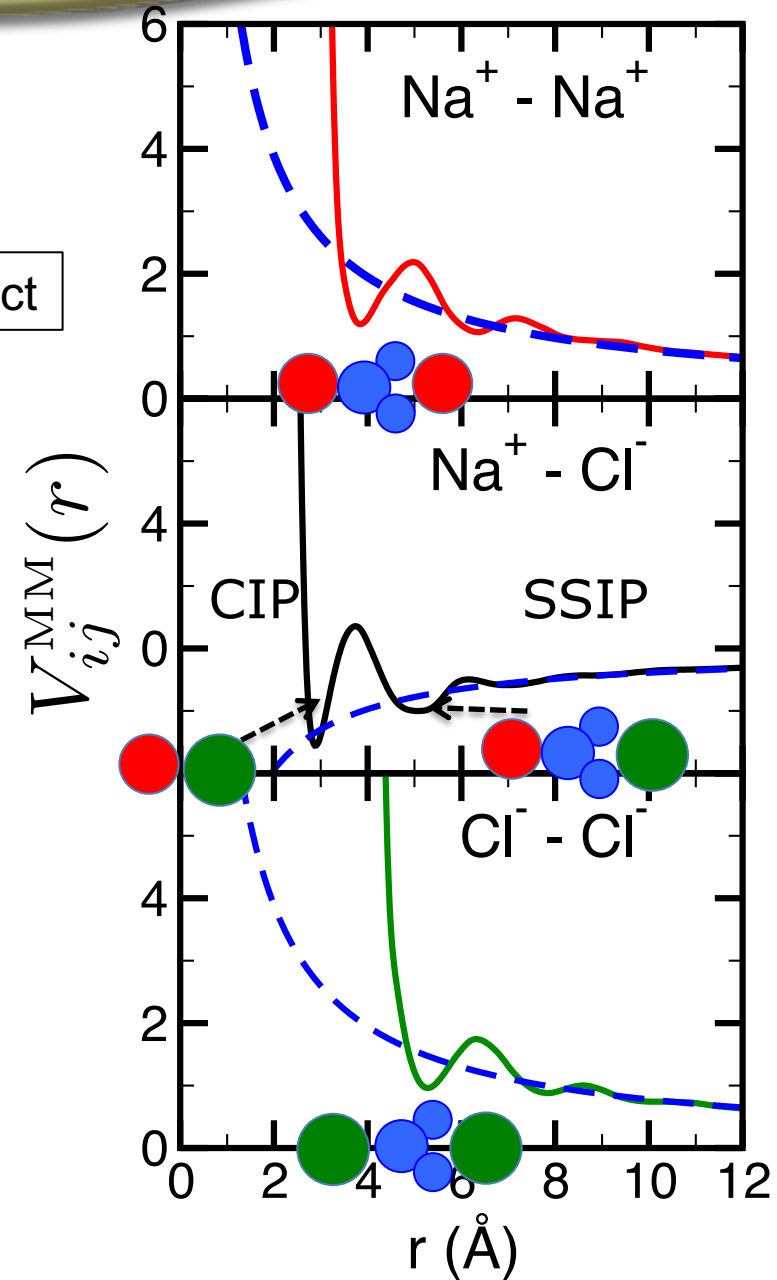
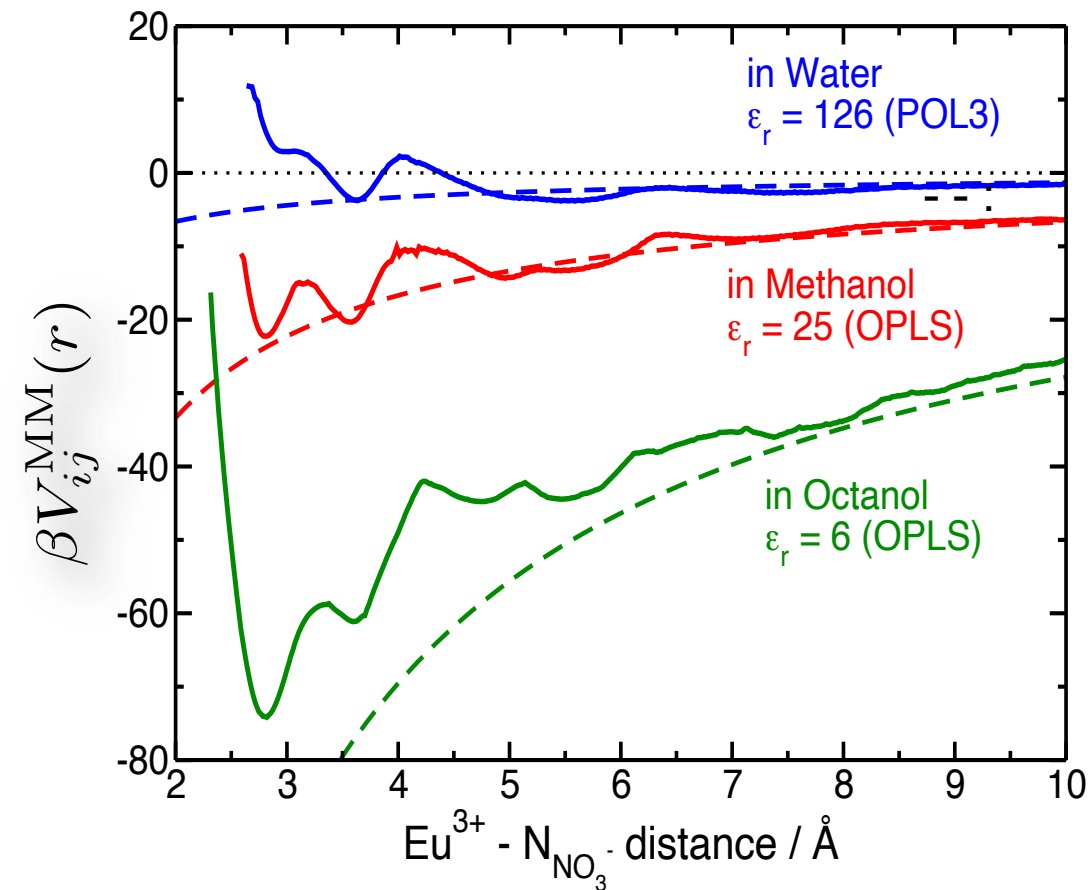
grandeurs
macroscopiques

forces moléculaires

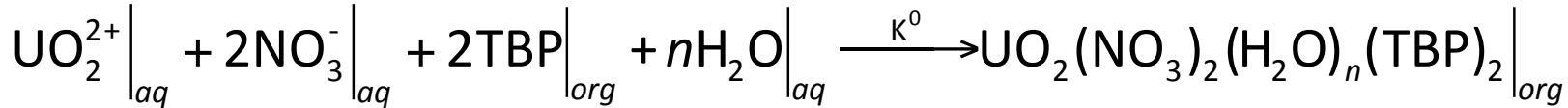
CIP = Contact Ion Pair

SSIP = Solvent Shared Ion Pair

--- : Coulomb — : Exact



Approche par loi d'action de masse



$$K^0 = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2|_{org}] \gamma_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2|_{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}|_{aq}] [\text{NO}_3^-|_{aq}]^2 [\text{TBP}|_{org}]^2 \gamma_{\text{UO}_2^{2+}|_{aq}} \gamma_{\text{NO}_3^-|_{aq}}^2 \gamma_{\text{TBP}|_{org}}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}|_{aq}}^n}$$

Problèmes pour calculer microscopiquement ces effets

- Précision à faible concentration pour les coefficients d'activité (loi de Debye-Huckel ?) : OK
- Calcul de la constante d'association. **Comment définir une espèce chimique ?**

Résultat exact

For a general reaction $A + B = C$ $K^0 = \frac{[C]}{[A][B]} \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B}$

K^0 est une intégrale
du potential MM

$$K^0 = \int_{V_{\text{int}}} e^{-\beta V^{MM}(r)} dq^N$$

Le domaine d'intégration est le domaine où on considère que les espèces A et B sont associées en C. Comment le définir ?

Quel critère peut-on utiliser pour définir une espèce chimique ?
(ex: distance $< 2 \text{ \AA}$? $< 3 \text{ \AA}$? $< 4 \text{ \AA}$? etc.)

Reponse : \rightarrow **TOUS** les choix sont possibles !

Pour deux choix différents, K^0 et γ_i sont différents mais l'énergie libre globale macroscopique reste la même.

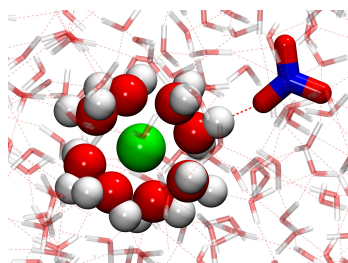
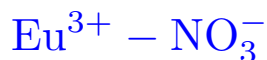
Il faut prendre le choix le plus rusé...

Expérimentalement, la valeur de K^0 dépend du modèle utilisé pour interpréter les expériences.

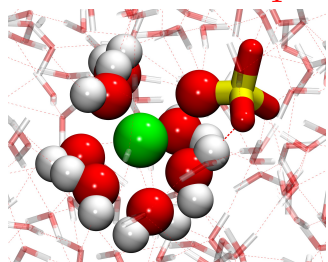
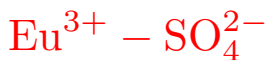


Idée: définir la paire comme le choix qui minimise les coefficients d'activité (F^{exc}) dans le modèle chimique

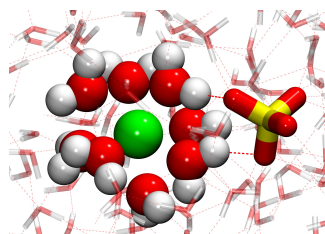
Définition de la paire = modèle chimique le plus simple



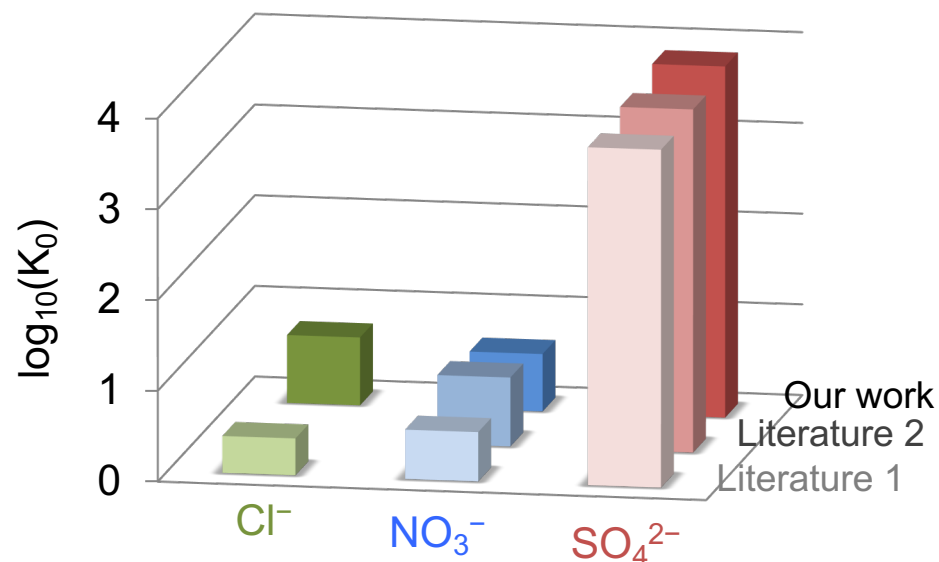
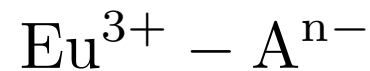
pair = SSIP



pair = CIP



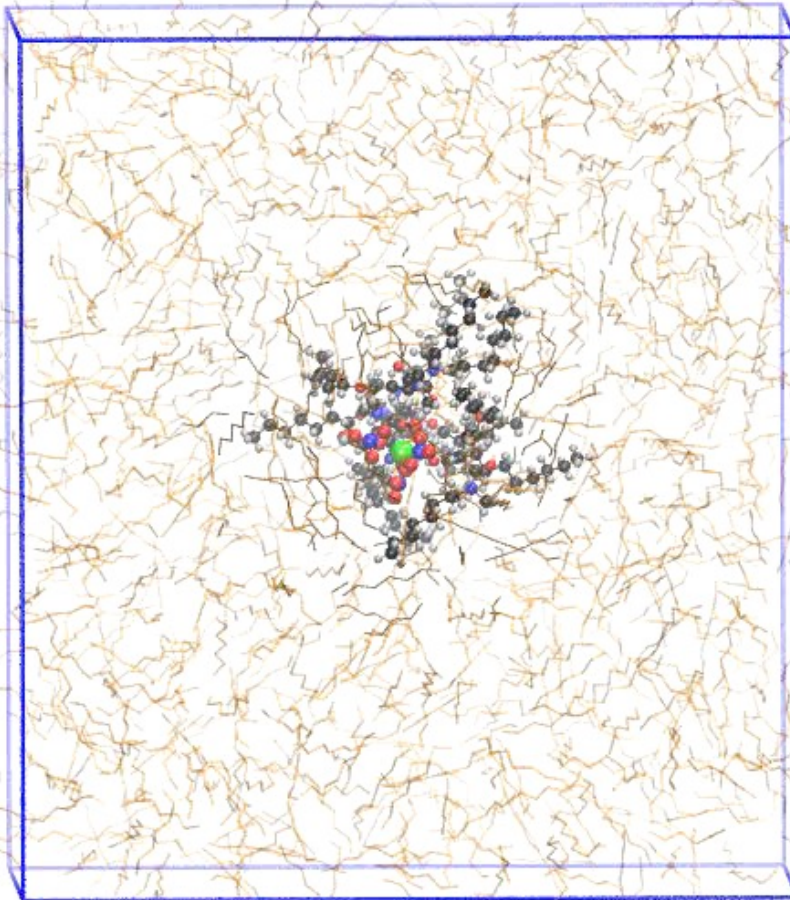
pair = SSIP



A quoi cela sert ?

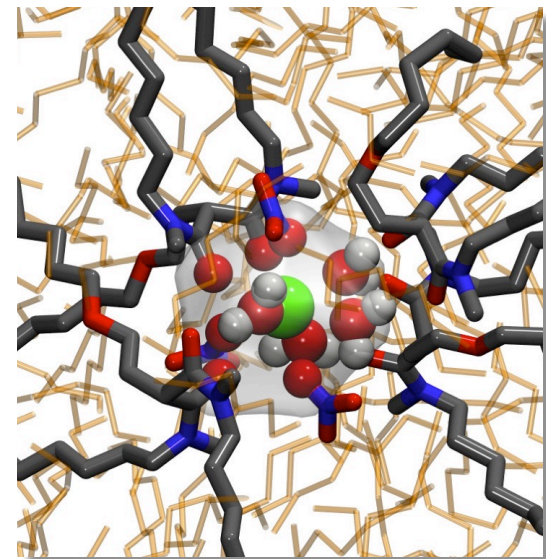
- Lien micro/macro : calcul des paramètres
- **Proposer d'autres modèles macroscopiques**

60 r

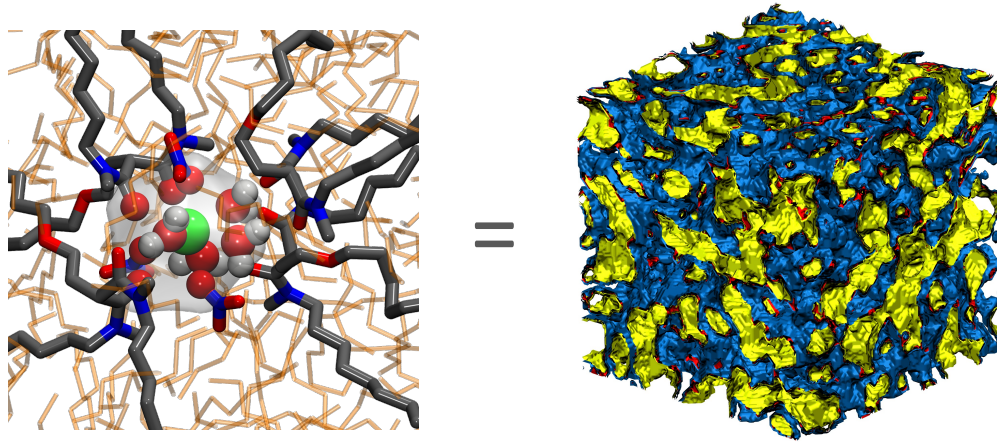


Phase organique
(phases solvants
pour l'extraction)

*Structure de Micelles
inverses ?*



■ Phase solvant : **microémulsion**



■ Avantages:

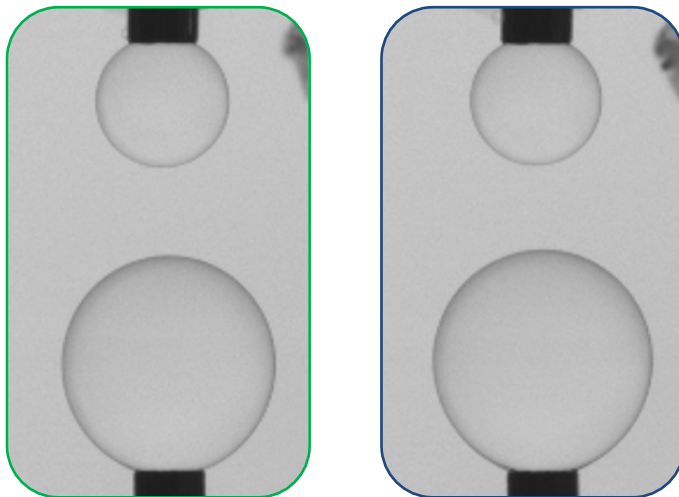
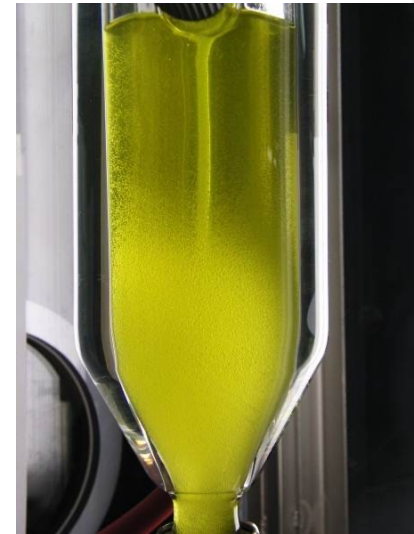
- Modèle non chimique
- Permet de considérer une infinité d'espèces
- Permet de prendre en compte l'équivalent des coefficients d'activité
- Peut s'obtenir à partir des simulations moléculaires
- on a l'énergie libre donc toutes les propriétés
- Certains phénomènes expérimentaux mystérieux apparaissent spontanément dans le modèle (ex: synergie)

A quoi cela sert ?

- Lien micro/macro : calcul des paramètres
- Proposer d'autres modèles macroscopiques
- **Corriger les modèles macroscopiques**

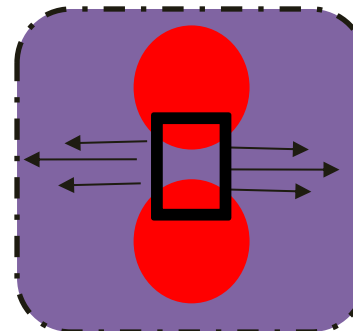
- La coalescence dans nombreux processus industriels
- Phénomènes incompris

- Gouttes isolées : expériences apparemment non reproductibles en raison d'effets stochastiques

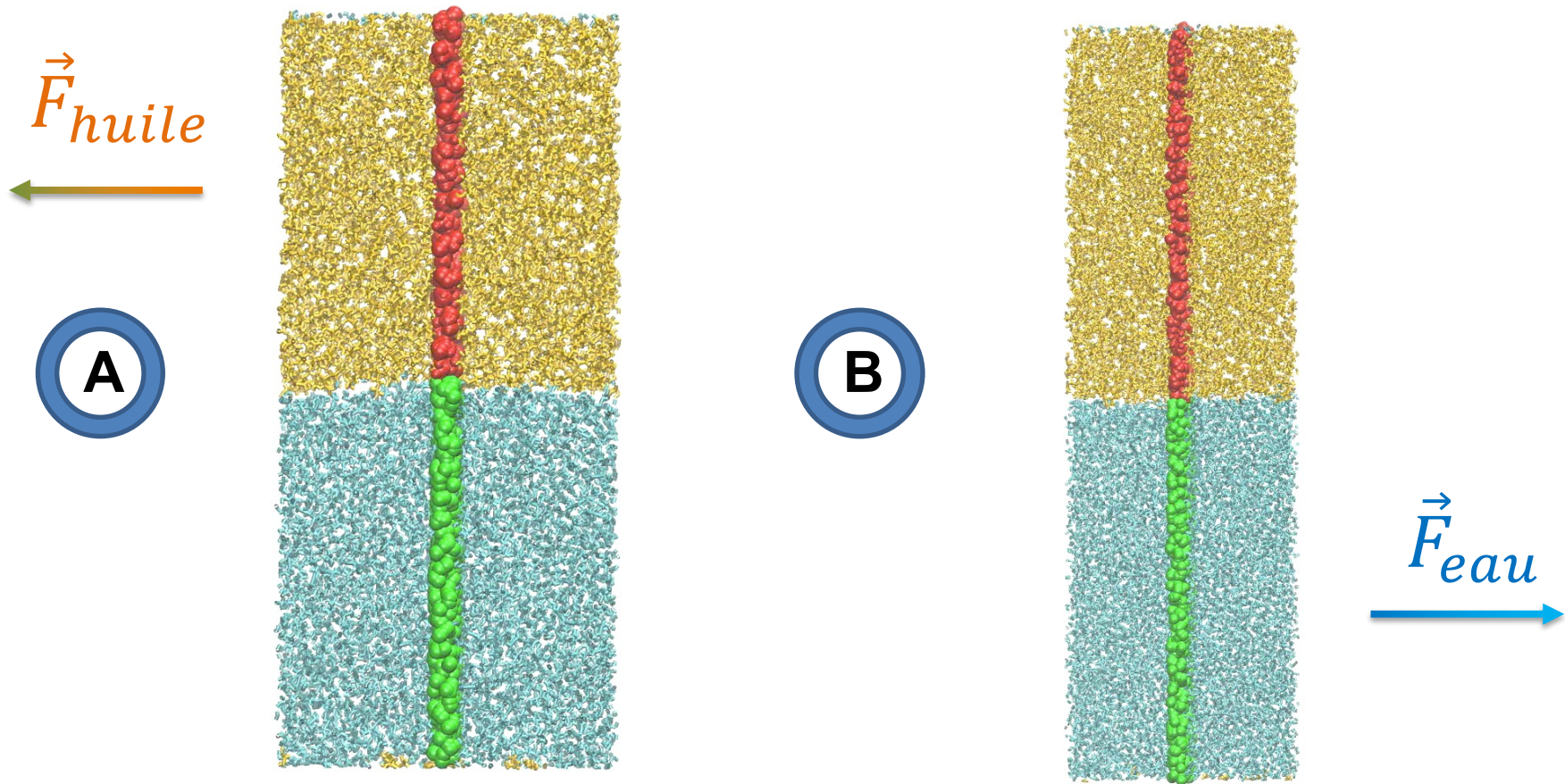


- Décanteurs : colmatage dû à un défaut de coalescence de petites gouttes (A_f élevée) ou dans des milieux visqueux

- Problème du drainage de film nécessaire à la coalescence

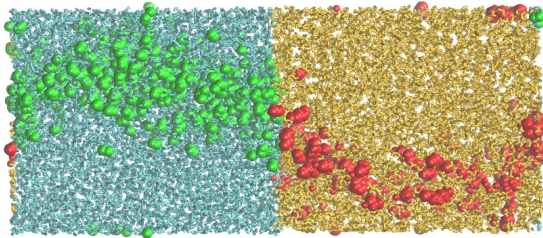


Simulation directe en poussant les deux fluides



8 nm heptane, 8 nm eau
10 ns simulation

12 nm heptane, 12 nm eau
10 ns simulation

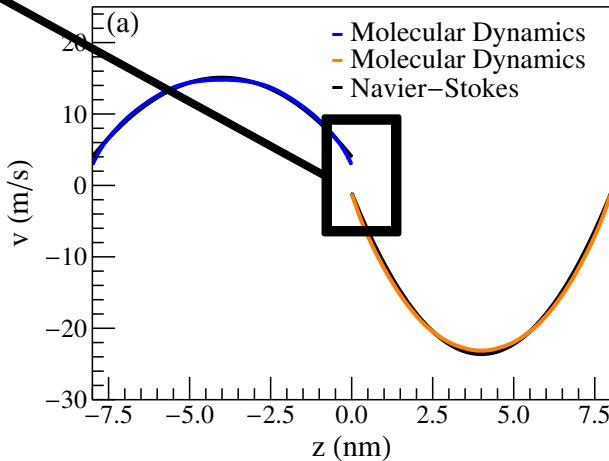


Profil de vitesse hydrodynamique

► Comparaison avec les lois hydrodynamiques (Navier-Stokes)

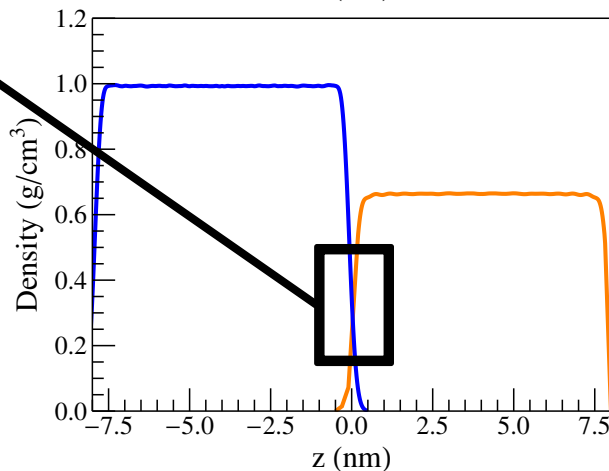
$$\begin{cases} v_1 &= \frac{f_1}{\eta_1} \left(\left(\frac{L_1}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} + \frac{\rho_2 L_2}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} v_g \\ v_2 &= -\frac{f_2}{\eta_2} \left(\left(\frac{L_2}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} - \frac{\rho_1 L_1}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} v_g \end{cases}$$

glissement



8nm

Interface

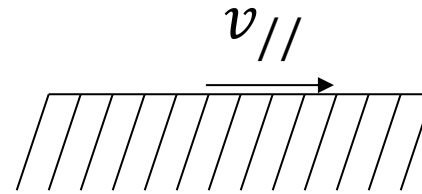


Un phénomène de glissement apparaît !

Modélisation du phénomène à l'échelle mésoscopique par deux longueurs de glissement

Nouvelle condition aux limites hydrodynamique (de Navier)

$$v_{//} = b \frac{dv_{//}}{dz}$$

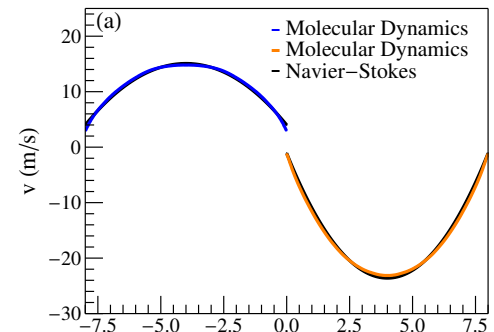
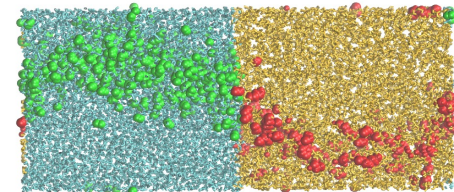


On montre

- $b_{\text{eau}} = 1 \text{ nm}$
- $b_{\text{huile}} = 0.5 \text{ nm}$

Les longueurs de glissement vérifient :

$$\frac{b_{\text{eau}}}{\eta_{\text{eau}}} = \frac{b_{\text{huile}}}{\eta_{\text{huile}}}$$



A quoi cela sert ?

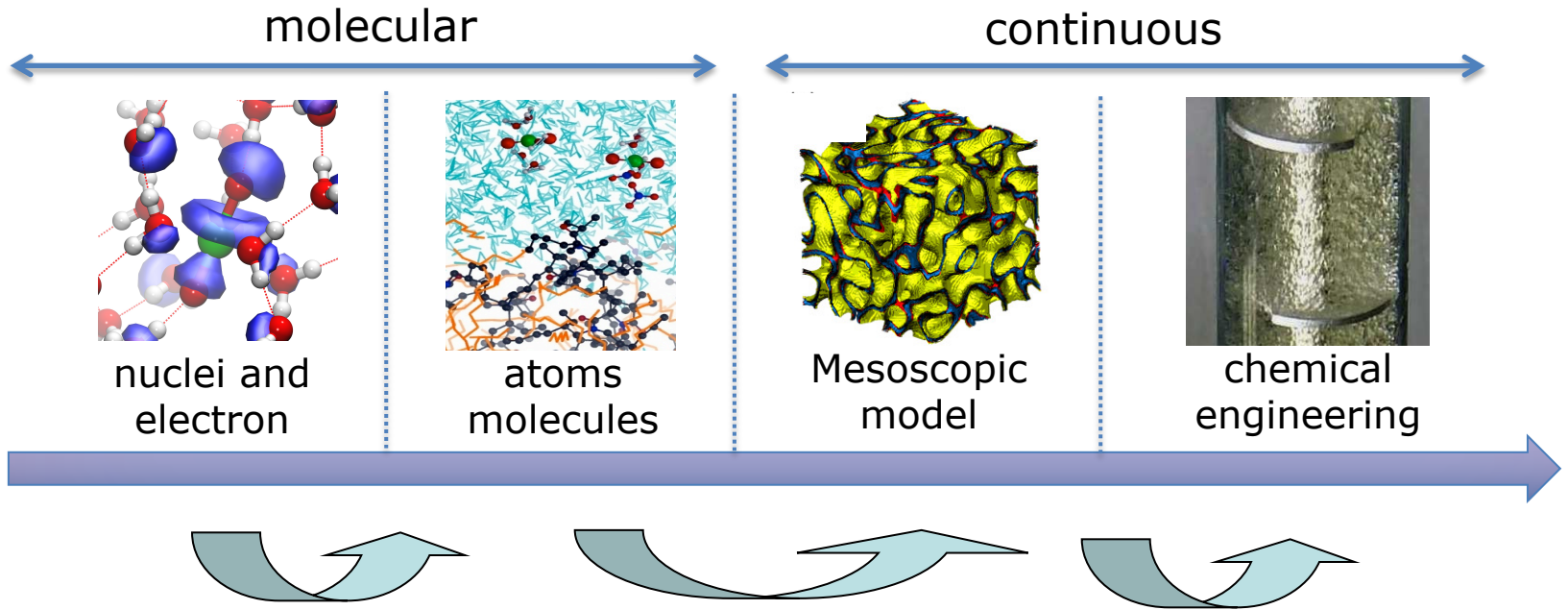
- Lien micro/macro : calcul des paramètres
- Proposer d'autres modèles macroscopiques
- Corriger le modèle macroscopique
- **A comprendre**
- **A traiter des systèmes où les échelles intermédiaires jouent un rôle important**

A quoi cela sert ?

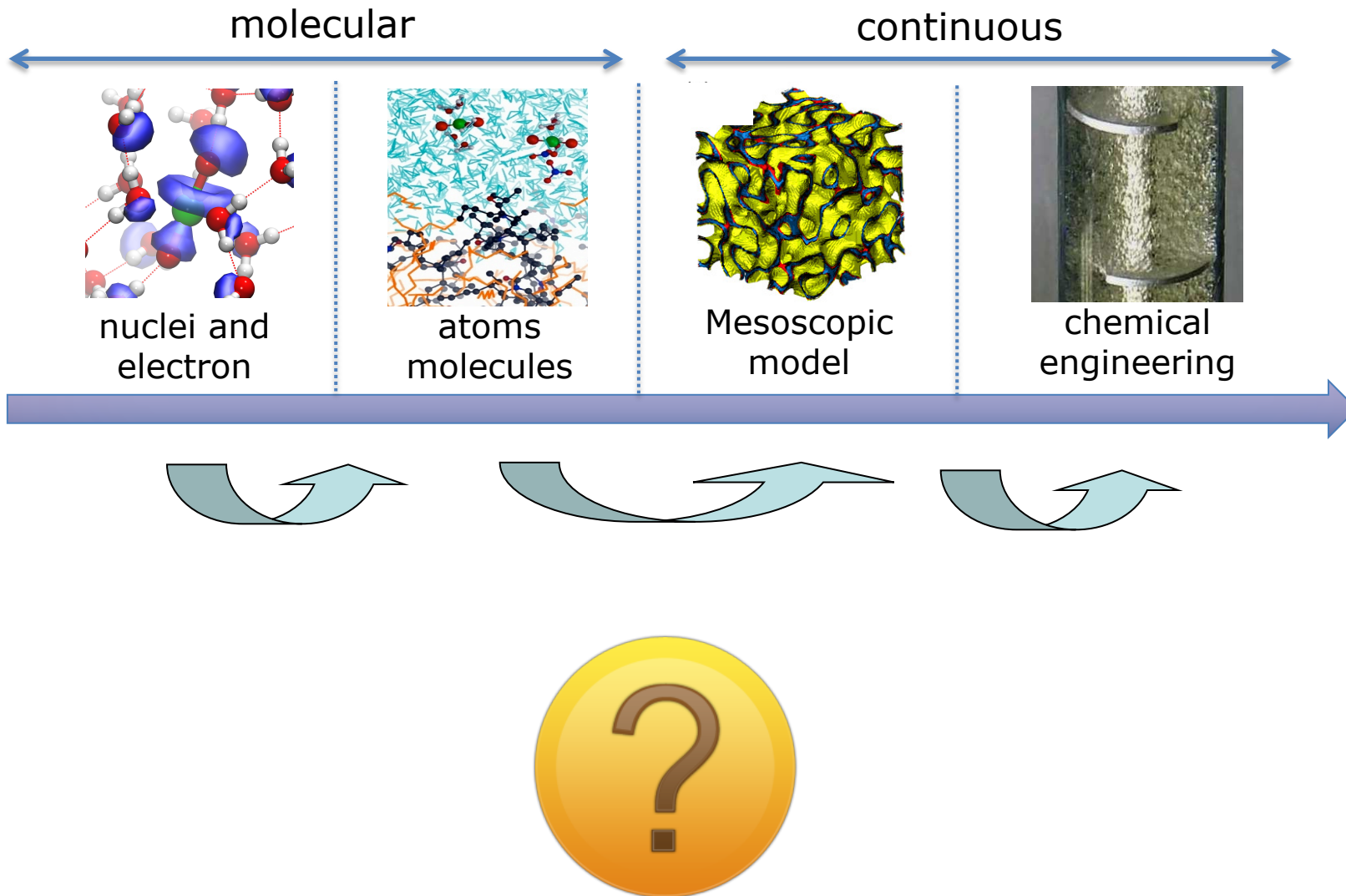
- Lien micro/macro : calcul des paramètres
- Proposer d'autres modèles macroscopiques
- Corriger le modèle macroscopique
- A comprendre
- A traiter des systèmes où les échelles intermédiaires jouent un rôle important

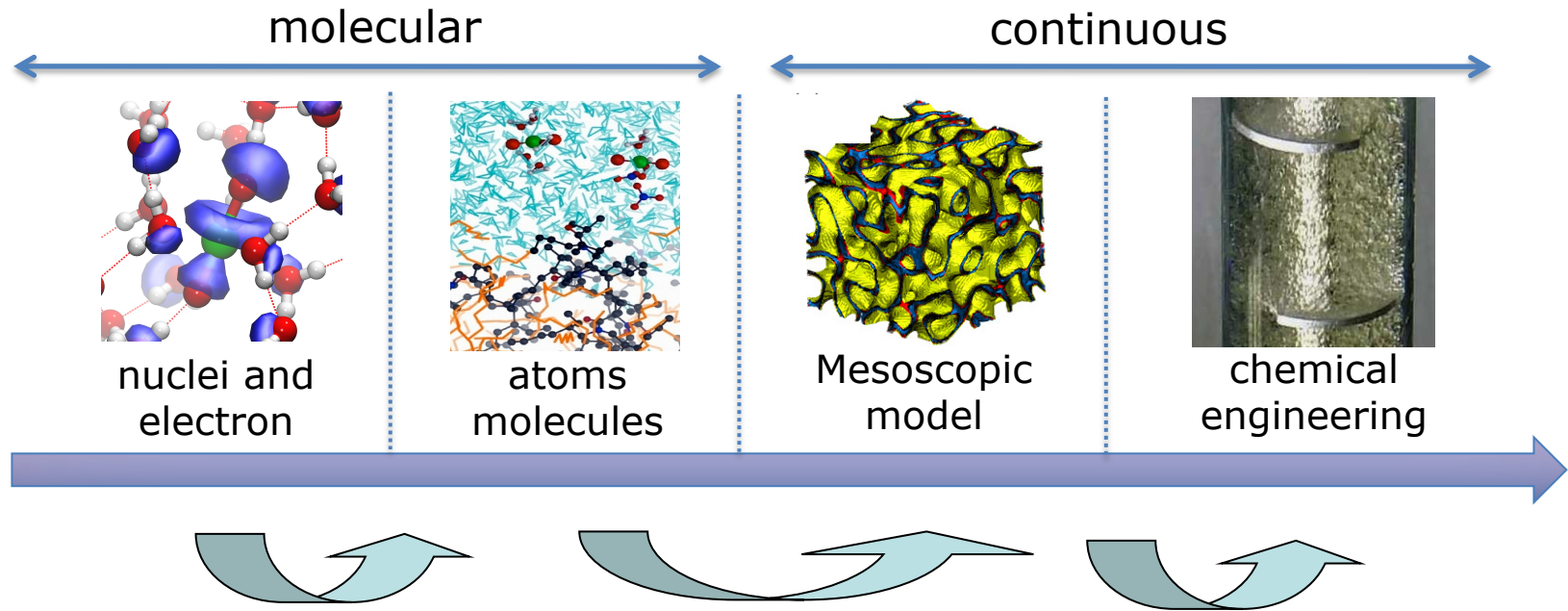
Pourquoi cela est-il possible ?

Modélisation Mésooscopique



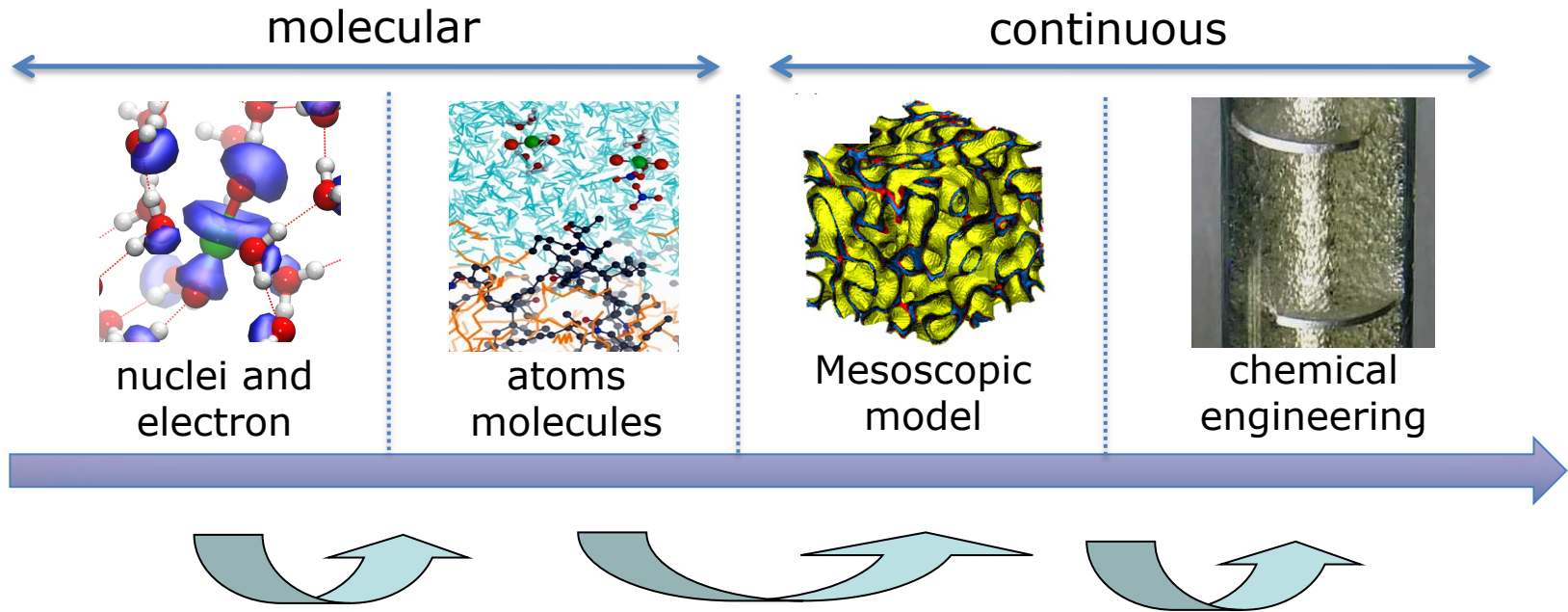
Modélisation Mésooscopique





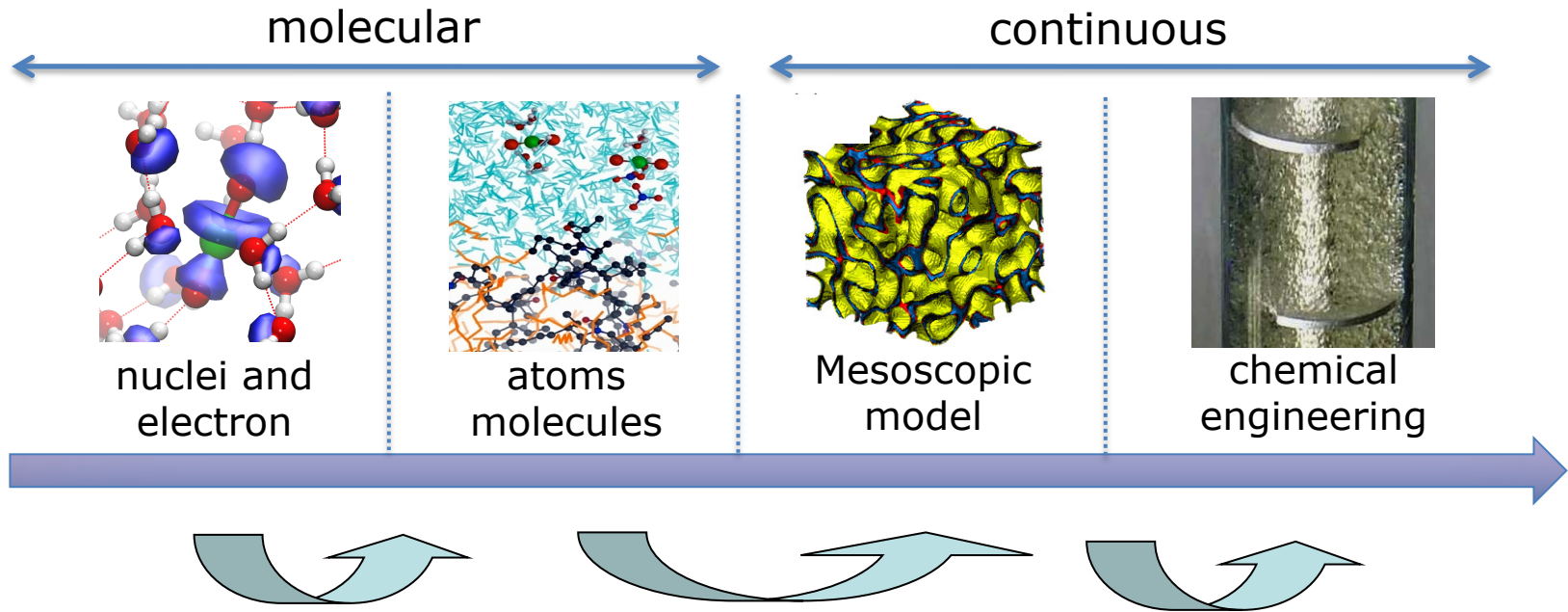
Questions:

- Paradoxe de l'**irréversibilité**
- **Pourquoi** existe-t-il des lois meso ou macroscopiques **générales simples** alors que le **monde microscopique** est complexe (et même chaotique !)
- Quel est le **domaine de validité** des équations macroscopiques (large distances et...)



Equilibre:

- Toujours **possible** et en principe **exact** !
- Car on peut toujours **factoriser** une fonction de partition (MM)
- Mais pour mener à bien les calculs en pratique on fait des **approximations**
 - **Meilleur modèle** : le plus simple, c'est à dire celui dont les approximations sont les mieux vérifiées



Dynamique:

- Démarche **approximative**
- Cela ne fonctionne que si les **variables macroscopiques** que l'on conserve dans le modèle mésoscopique sont **lentes** par rapport aux variables microscopiques que l'on moyenne

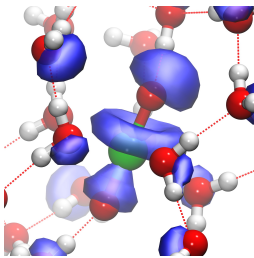
Une bonne variable méso (ou macro) scopique) est une variable lente

Modélisation Mésooscopique

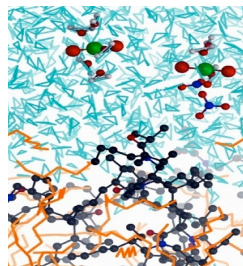


molecular

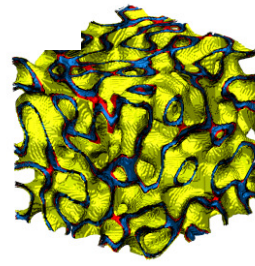
continuous



nuclei and
electron



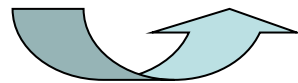
atoms
molecules



Mesoscopic
model



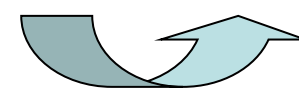
chemical
engineering



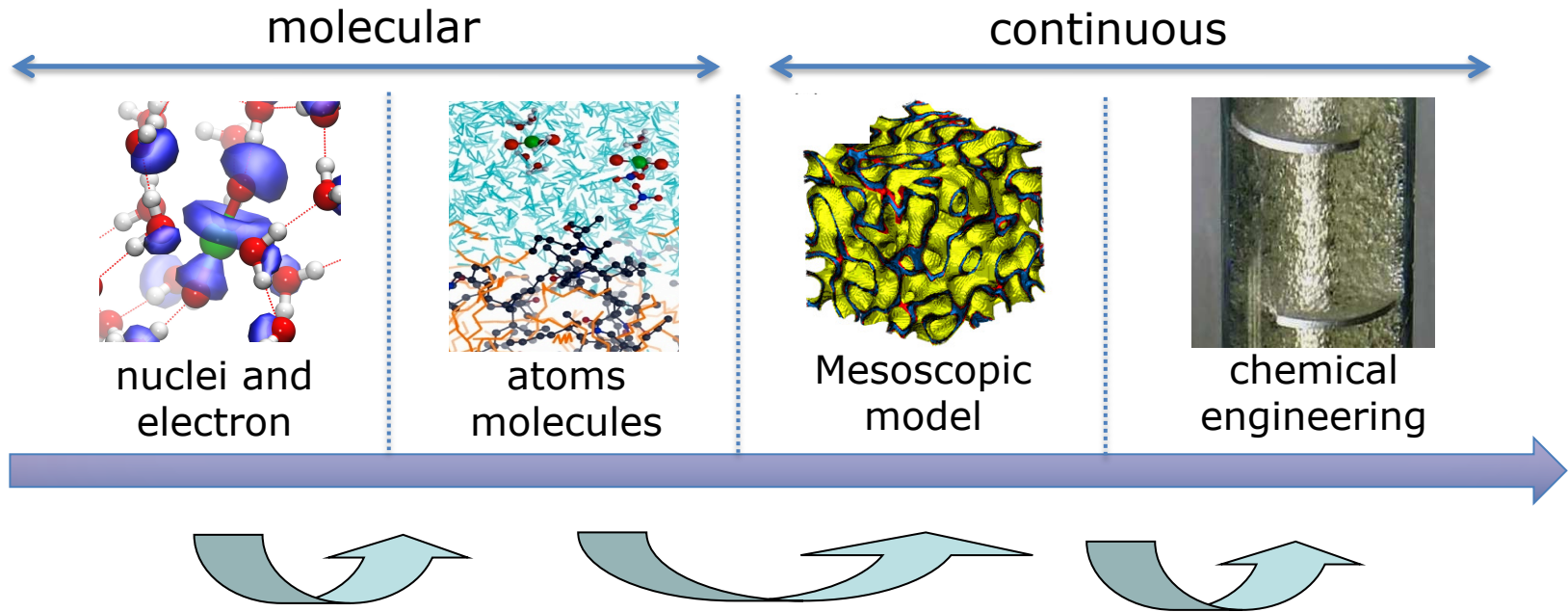
Born-Oppenheimer
Electrons plus
rapides que noyaux



Mvt Brownien
Ex: solvant plus
rapide que solutés



Limite hydrodynamique
Les modes macroscopiques
($c(r,t)$, $v(r,t)$) etc.)
deviennent lents dans la
limite des grandes distances
parce qu'ils se conservent



**Modélisation mésoscopique en dynamique :
élimination des variables rapides**

Paradoxe de l'irréversibilité (R. Zwanzig)

En fait, nous avons exactement (exemple de Navier Stokes):

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \text{grad}) \mathbf{v} \right) = -\text{grad } P + \rho \mathbf{g} + \eta \Delta \mathbf{v} + \text{Noise Term}$$

A quoi cela sert ?

Pourquoi cela est-il possible ?

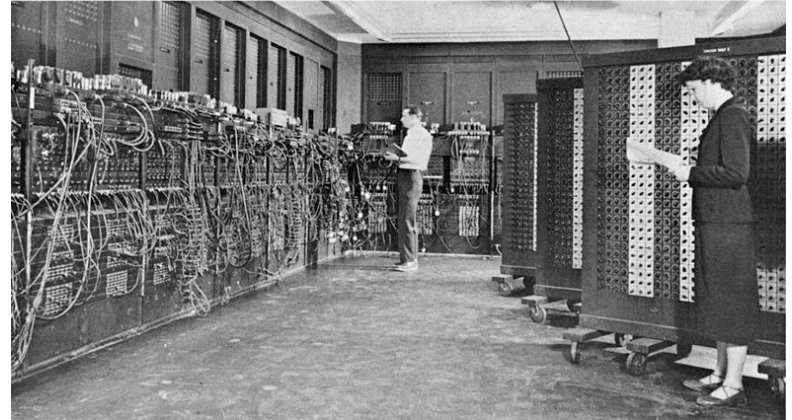
N'est-il pas plus raisonnable d'attendre que les ordinateurs soient plus rapide pour traiter les mésosystèmes au niveau microscopique ?

Depuis 60 ans : **ordinateurs**

Simulations moléculaires possibles

Loi de Moore :

Tous les 18 mois ou deux ans, la puissance double...



1946 ENIAC (first computer)

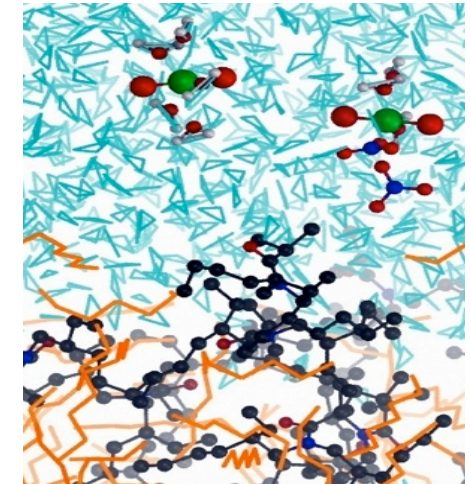
Evolution :

- 1953 : Metropolis *et al.*: première simulation (équilibre et disques durs !)
- 1957 : Alder *et al.*: 1^{ère} simulation dynamique (disq. durs. !)
- 1964 : Rahman *et al.*: 1^{ère} simulation réaliste (Argon)
- 1970's : 1^{ère} molécules
- 1980's : 1^{ère} simulations quantiques (Car-Parinello)
- 1990's : Vers systèmes complexes (biologie, etc.)
- depuis 2000 : de nombreux codes sont testés en routine

N'est-il pas plus raisonnable d'attendre que les ordinateurs soient plus rapide pour traiter les mésosystèmes au niveau microscopique ?

Non !

- Les progrès physiques sont très lents même si ceux de l'informatique sont rapides

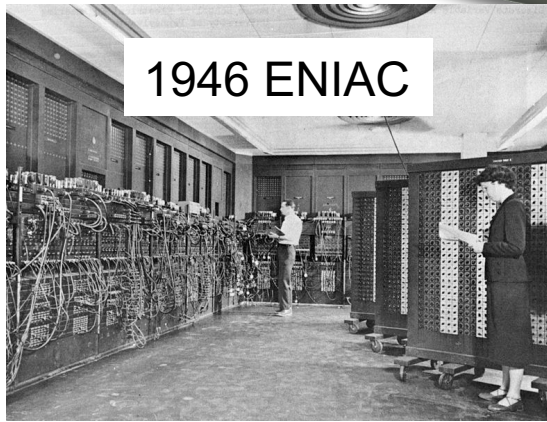


Taille L et temps $\times 10$. Au mieux **algorithme en N** , soit en L^3 donc **au mieux**, il faut une puissance > 10000 fois plus grande (**30 ans !**)

CONCLUSION



1946 ENIAC



Principe de Landauer

Energie minimale pour effacer un bit
= énergie pour doubler le nombre
d'états microscopiques Ω

$$S = k_B \ln \Omega$$

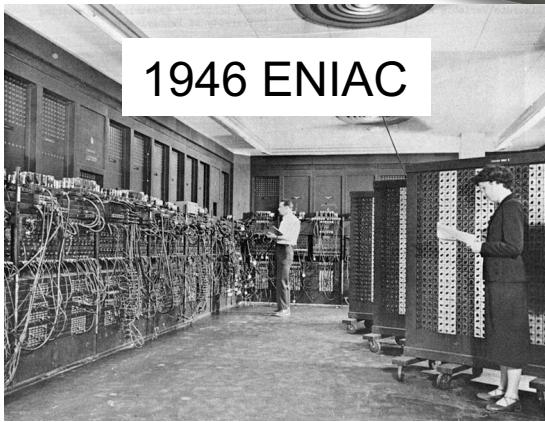
$$\frac{dS}{k_B} = d \ln \Omega = \ln 2 = \frac{1}{k_B T} dE$$

$$\text{D'où } E_{\text{minimum}} = k_B T \ln 2$$

CONCLUSION



1946 ENIAC



Principe de Landauer

Energie minimale pour effacer un bit
= énergie pour doubler le nombre
d'états microscopiques Ω

$$S = k_B \ln \Omega$$

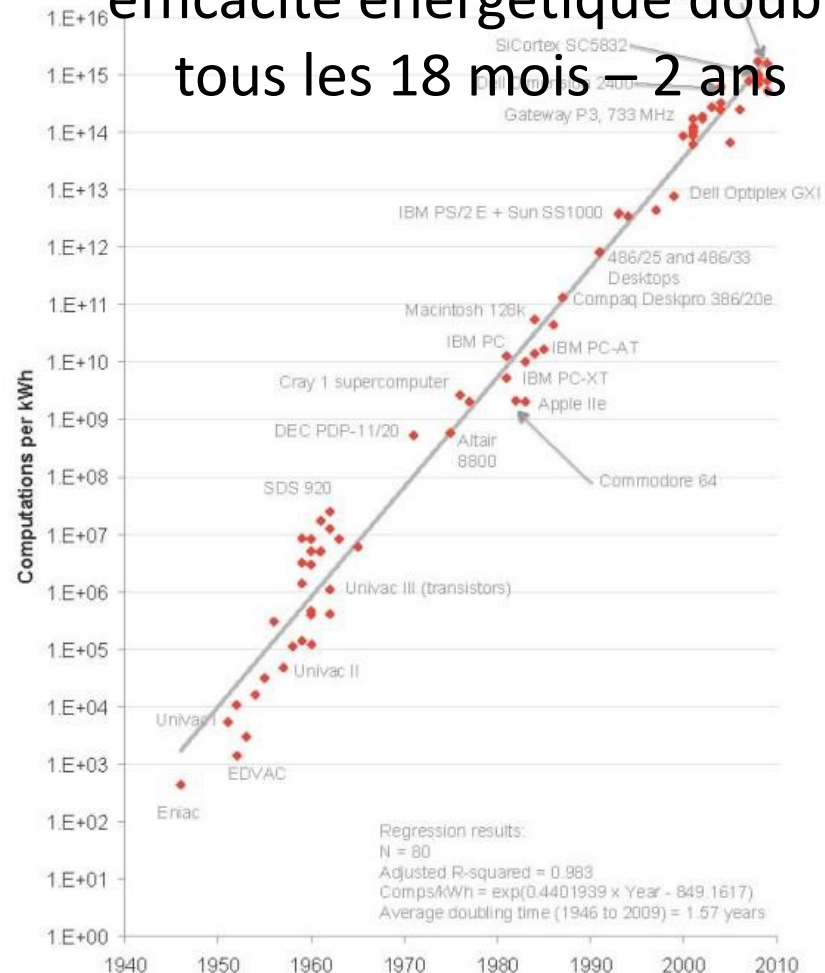
$$\frac{dS}{k_B} = d \ln \Omega = \ln 2 = \frac{1}{k_B T} dE$$

D'où $E_{\text{minimum}} = k_B T \ln 2$

Loi de Koomey

(valide depuis 70 ans)

efficacité énergétique doublé
tous les 18 mois – 2 ans

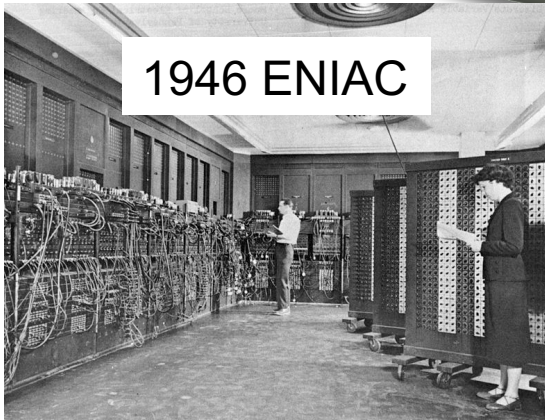


CONCLUSION



Landauer

Loi de Koomey



1946 ENIAC

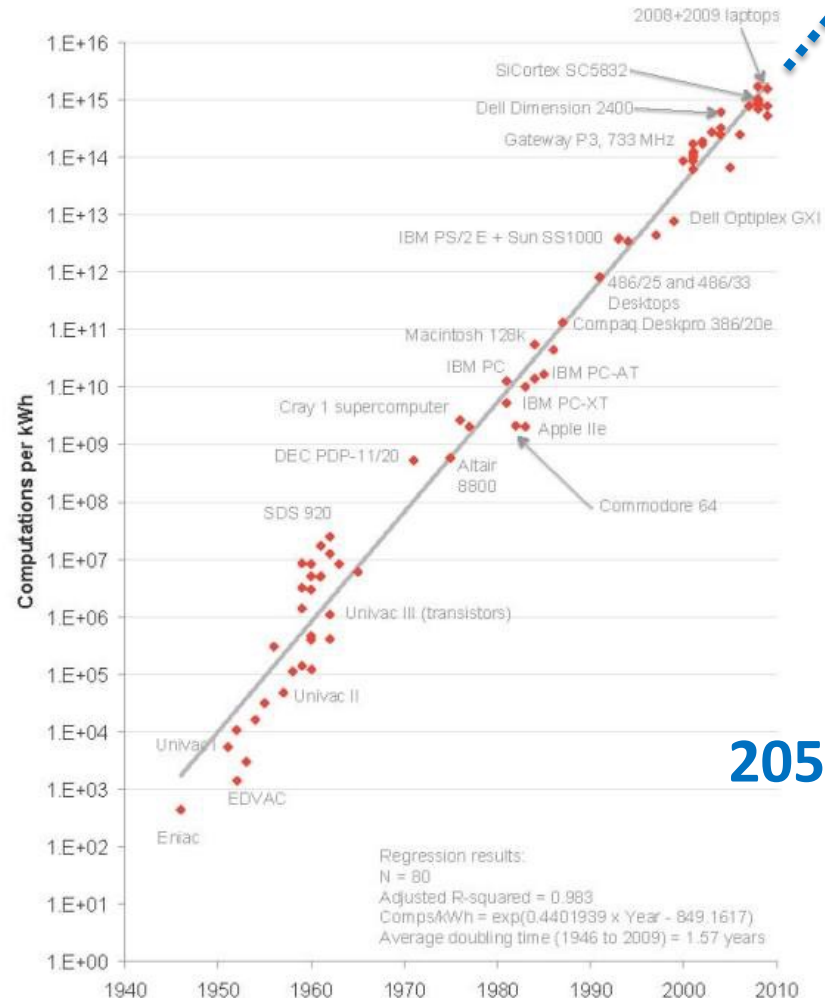
Principe de Landauer

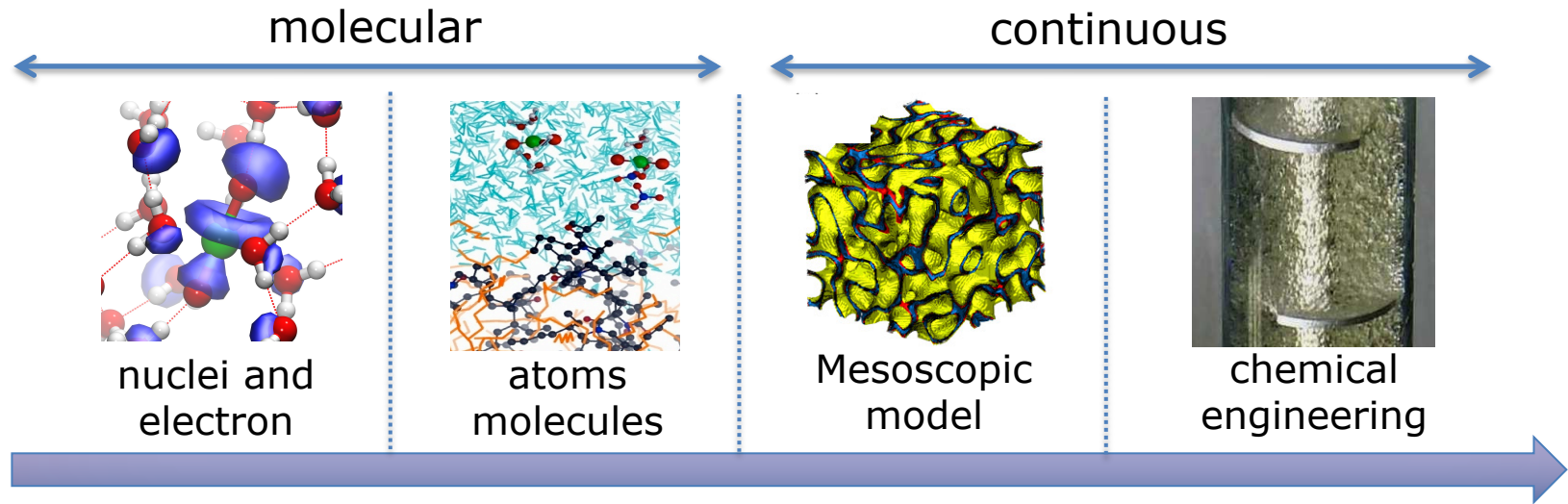
Energie minimale pour effacer un bit
= énergie pour doubler le nombre
d'états microscopiques Ω

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\frac{dS}{k_B} = d \ln \Omega = \ln 2 = \frac{1}{k_B T} dE$$

D'où $E_{\text{minimum}} = k_B T \ln 2$

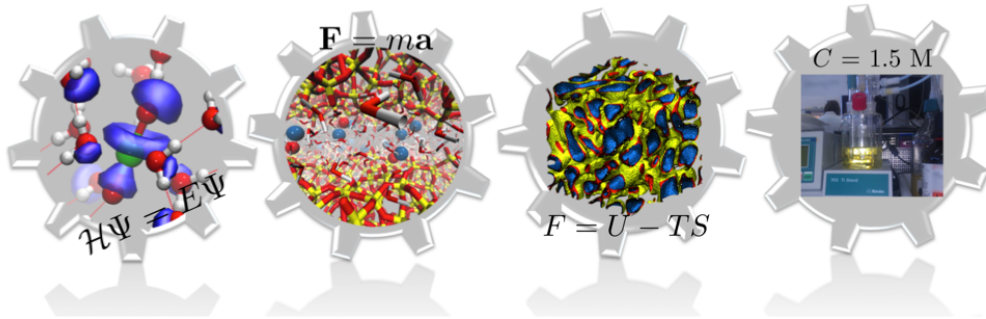




Cela ne sert à rien d'attendre...
On ne gagnera au mieux qu'un ordre de grandeur*

* sauf calculateur réversible ou quantique mais...

Merci !



jean-francois.dufreche@icsm.fr

Groupe modélisation

ICSM

