



HAL
open science

Simulation moléculaire des propriétés thermophysiques et du comportement de fluides modèles. Application aux problèmes d'intérêt pétrolier.

Guillaume Galliero

► **To cite this version:**

Guillaume Galliero. Simulation moléculaire des propriétés thermophysiques et du comportement de fluides modèles. Application aux problèmes d'intérêt pétrolier.. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008. tel-00356341

HAL Id: tel-00356341

<https://theses.hal.science/tel-00356341>

Submitted on 27 Jan 2009

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

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



HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité : Physique

Présentée à

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Laboratoire des Fluides Complexes, UMR 5150 TOTAL-CNRS-UPPA

par

Guillaume GALLIÉRO

Chargé de Recherche 1^{ère} classe du CNRS

**Simulation moléculaire des propriétés thermophysiques
et du comportement de fluides modèles.**

Application aux problèmes d'intérêt pétrolier.

Soutenue le 5 décembre 2008, devant la commission d'habilitation composée de

Alain Graciaa, Professeur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Agilio Padua, Professeur de l'Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Philippe Ungerer, Directeur Scientifique de l'Institut Français du Pétrole	Rapporteur
Christian Boned, Professeur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur des travaux
Jean-Paul Caltagirone, Professeur de l'Université Bordeaux I	Examineur
Jean-François Minster, Directeur Scientifique de TOTAL	Examineur

Sommaire

CURRICULUM VITAE	3
I) INTRODUCTION	7
II) TRAVAIL DE THESE	13
II.1) Thermodiffusion en fluide libre supercritique	15
II.2) Thermodiffusion en milieu poreux intégré	17
III) ACTIVITES EN DEHORS DE LA THESE	19
III.1) Influence de la description des interactions moléculaires sur les propriétés thermophysiques.	19
III.1.1) Prise en compte d'effets polaires dans les gaz acides	20
III.1.2) Potentiels Mie n-6 et Exponentiel-6	22
III.1.3) Test de l'équation d'état SAFT-VR Mie	25
III.1.4) Influence de la description d'un milieu poreux sur la thermodiffusion en milieu confiné	26
III.2) Test de théorie/construction de corrélation sur les propriétés de transport du fluide de Lennard-Jones et application aux corps réels	27
III.2.1) Les corps purs	28
III.2.2) Les mélanges	33
III.3) Modélisation macroscopique de la dynamique de fluides multiconstituants en milieu poreux	40
IV) TRAVAUX EN COURS	42
IV.1) Modélisation et prédiction des propriétés thermophysiques dans des systèmes plus complexes	42
IV.1.1) Viscosité des chaînes de Lennard-Jones	42
IV.1.2) Propriétés interfaciales	44
IV.1.3) Thermodiffusion dans les mélanges complexes	45
IV.2) Mécanique des fluides numériques multi-échelles/multi-physiques	47
IV.2.1) Ségrégation gravitationnelle par dynamique moléculaire	48
IV.2.2) Couplage Dynamique moléculaire-mécanique des fluides numériques	49
V) PERSPECTIVES.	51
ANNEXE	54
Liste des publications et communications dans des congrès :	54
Reproductions des publications :	59

Curriculum Vitae

Etat Civil

Nom patronymique : **GALLIÉRO**

Prénoms : **Guillaume, Jean, Sauveur**

Date et lieu de naissance : **le 25 juin 1974 à Saumur (Maine et Loire)**

Nationalité : **Française**

Adresse personnelle : **16, Rue Latapie, 64000 Pau**

Adresse professionnelle : **Laboratoire des Fluides Complexes, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau Cedex**

Numéro de téléphone : **05 59 40 77 04**

Adresse électronique : guillaume.galliero@univ-pau.fr

Cursus

1994-1997 : **Licence - Maîtrise** de physique et applications et **Licence** d'informatique (Angers, Belle-Beille)

1997-1998 : **DEA** de mécanique des fluides (Bordeaux I)

1998-1999 : **Service militaire** au BSN de Rennes. Instructeur en sciences et bureautique.

1999-2003 : **Doctorat** de mécanique (Bordeaux I, sous la direction du Pr. Jean-Paul Caltagirone, Financement : Elf puis TotalFinaElf)

Fonctions

2002-2003 : **ATER** à l'Université Bordeaux I (60^{ème} section).

2003-2004 : **Post-Doctorant** au LFC, UMR 5150 (UPPA), à l'IVC-SEP (DTU, Danemark) et au TrEFIE, UMR 8508 (Bordeaux I). Financement : TOTAL.

2004-2005 : **ATER** à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (28^{ème} section).

2005-2007 : **Maître de Conférences** à l'Université de Marne-la-Vallée (62^{ème} section).

2007-2008 : **Chargé de Recherche 1^{ère} Cl. au CNRS**, affecté au LFC, UMR5150 (UPPA).

Activités d'enseignement

Dans le tableau ci-dessous sont résumées mes activités d'enseignement :

Cadre	Diplôme	Matière	Type et volume
MdC UMLV (2006/2007)	Master2 PCPE	Dynamique Moléculaire	C (15h), TP (4h)
	Master 1 PCPE	Cycles Thermodynamiques	C(13h), TD(8h)
	Master 1 PCPE	Transfert de Chal. et Mat.	TD (40h)
	Master 1 PCPE	Act. Exp. en énergétique	TD (10h), TP(40h)
	Ingénieur 2000, MFPI2	Transfert de Chaleur	TP (40h)
	Ingénieur 2000, GMU1	Thermodynamique	C(11h), TD(5h)
	Ingénieur 2000, GMU2	Thermodynamique	C(13h), TD(7h)
MdC UMLV (2005/2006)	Master2 PCPE	Dynamique Moléculaire	C (12h), TP (4h)
	Master 1 PCPE	Cycles Thermodynamiques	C(15h), TD(10h)
	Master 1 PCPE	Transfert de Chal. et Mat.	TD (20h)
	Master 1 PCPE	Act. Exp. en énergétique	TD (10h), TP(40h)
	Ingénieur 2000, MFPI2	Thermique	C. (24h), TD (12h)
	Ingénieur 2000, GMU1	Thermodynamique	C(11h), TD(5h)
	Ingénieur 2000, GMU2	Thermodynamique	C(13h), TD(7h)
ATER UPPA (2004/2005)	IUP GEII 2 ^{ème} année	Physique	TP (40h)
	Licence de Physique	Physique générale	TP (39h)
	Licence de Physique	Mécanique des fluides	TD (19,5h)
ATER Bordeaux I (2002/2003)	Maîtrise de Mécanique	Ondes, Thermique	TP (40h)
	Ecole MATMECA 2 ^{ème} année	Ondes	TP (24h)
	Ecole MATMECA 1 ^{ère} année	Mécanique	TD (30h)
	Licence de Génie Mécanique	Vibrations	TP (24h)
Moniteur Bordeaux I (2000/2002)	Maîtrise de Mécanique	Ondes, RDM	TP (44h)
	Maîtrise de Mécanique	Solides, Thermique	TP (48h)
	MATMECA 2 ^{ème} année	Ondes	TP (48h)
	Licence de Génie Mécanique	Vibrations	TP (63h)

Activités administratives et responsabilités collectives

- Co-Animateur de l'axe de recherche "Nanothermique"** (2005-2007) de la fédération de recherche Transferts de Masse et de Chaleur, regroupant les laboratoires suivants : LIMSI, FAST (Orsay), EM2C (Centrale Paris), LETEM (UMLV) et LMEE (Evry).
- Membre du conseil de l'UFR Sciences et Techniques de l'UMLV** (2005-2007).
- Membre coopté de l'IATP** (2008-)
- Participation à des contrats** avec l'ESA, l'IFP et TOTAL.
- Rapporteur pour des revues** : J. Phys. Chem. B, J. Chem. Phys., Chem. Eng.

Activités d'encadrements

Stages de recherche de DEA ou 3ème année d'école d'ingénieur:

- Sébastien Bihouet**, 2002, ENSCPB, **encadrement 100 %**, « Sur une méthode de dynamique moléculaire hors équilibre pour la mesure de la viscosité »
- Aurélié Lagisquet**, 2004, MATMECA, **encadrement 30 %**, « Modélisation des mécanismes agissant sur la composition d'un fluide pétrolier »
- Mathilde Bugel**, 2006, ENSCPB, **encadrement 100 %**, « Thermodiffusion dans les mélanges isotopiques par dynamique moléculaire »

Thèses de Doctorat :

- Boris Wilbois**, 2000-2003, U. Bordeaux I, **Participation à l'encadrement**, Direction Pr. Jean-Paul Caltagirone « Modèle macroscopique d'écoulements de fluides multiconstituants en milieu poreux applicable aux gisements pétroliers »
- Marianna Gonzalez-Bagnoli**, 2000-2004, U. Tech. du Danemark, **Participation à l'encadrement**, Direction Pr. A. Shapiro « Modeling the Thermal Diffusion Coefficients »
- Mathilde Bugel**, 2006-, U. Bordeaux I, **co-directeur à 60%**, codirection Pr. J-P. Caltagirone, « Couplage dynamique moléculaire-mécanique des fluides numériques »
- Rachid Hannaoui**, 2008-, UPPA, **co-directeur à 50 %**, avec Pr. C. Boned, « Transport dans les mélanges en milieu microporeux, une approche par dynamique moléculaire »
- Candidat à choisir**, 2008-, UPPA, **co-directeur à 50 %**, avec Pr. G. Pijaudier-Cabot, « Transfert de masse en réservoir tight – upscaling vers une loi de Darcy's généralisée »

Post-Doctorat :

- Candidat à choisir**, 2008-2009, UPPA, **encadrement à 100 %**, « Simulation des écoulements dans les réservoirs gaziers compacts et pour la séquestration des gaz à effet de serre. »

I) Introduction

Ce mémoire, présenté en vue d'obtenir « l'Habilitation à Diriger des Recherches », est une synthèse de mes activités de recherche (1999-2008). Le lecteur trouvera l'ensemble des détails sur les travaux que j'ai menés dans les reproductions des articles que j'ai co-signés, placées en annexe de ce document.

Mes activités de recherche au cours de ces années s'inscrivent dans une logique d'amélioration de la modélisation/simulation des fluides denses multiconstituants non réactifs, aussi bien d'un point de vue statique que dynamique, en utilisant une démarche de type échelle microscopique vers échelle macroscopique (*bottom-up*). Un accent tout particulier a été mis sur l'étude des fluides simples d'intérêt pétrolier dans des conditions de gisement et ce par le biais de simulations numériques de la dynamique moléculaire classique. D'une certaine manière ce travail a été effectué en gardant à l'esprit qu'*il faut savoir être discret dans un monde continu*.

Même si des progrès récents sont à noter quant à cette problématique, il existe toujours un intérêt aussi bien fondamental qu'appliqué à l'étude de ces systèmes. En effet, d'un point de vue fondamental, autant le comportement thermodynamique et les propriétés de transport des gaz sont généralement bien appréhendés, autant les propriétés thermophysiques des fluides denses sont encore très souvent difficiles à prédire. Ces états de la matière intermédiaires entre gaz et solide sont complexes à modéliser car ils font intervenir des corrélations entre particules tout en restant sans réelle structure moléculaire. En fait, il n'existe pas de théorie microscopique satisfaisante et complète de ces états fluides denses, ceci étant particulièrement manifeste au niveau des propriétés de transport. Ainsi, il n'est généralement pas possible d'estimer précisément les propriétés thermophysiques, statique et de transport, de fluides denses à partir de concepts microscopiques. Pourtant, ces données sont indispensables car elles sont les grandeurs d'entrée des lois de comportement associées aux équations de conservation (de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie ...) qui permettent de décrire le comportement macroscopique d'un fluide pur. Par ailleurs, l'extension de ces équations macroscopiques à des systèmes multiconstituants, et plus encore multiphasiques, reste un sujet à débat, en particulier lorsque les phénomènes diffusifs sont importants ce qui est le cas dans les gisements pétroliers. D'un point de vue appliqué, le

regain d'intérêt pour cette thématique de recherche est à relier aux besoins nouveaux qui sont apparus quant à la compréhension fine d'écoulements de fluides multiconstituants et/ou multiphasiques en milieu poreux très peu perméables (nanofluidique). En effet, c'est ce type d'écoulement qui est rencontré aussi bien pour le stockage des déchets nucléaires, que pour la migration des polluants dans les sols argileux, la séquestration du gaz carbonique ou encore l'exploitation des réservoirs gaziers compacts.

Pour modéliser de façon adéquate les fluides multiconstituants denses, tant au niveau de leurs propriétés thermophysiques que de leur dynamique, il est nécessaire d'améliorer la connaissance et la compréhension de leur comportement au niveau moléculaire avant d'espérer pouvoir développer une théorie complète. Pour ce faire, outre des expérimentations *ad hoc*, une autre approche consiste à travailler sur des systèmes de fluides modèles, au sens de leur description moléculaire, plus simples à appréhender que les fluides réels. Cette approche permet de fournir dans certains cas des informations utiles notamment en permettant de découpler les contributions des divers phénomènes physiques qui interviennent. C'est ce que j'ai essayé de faire au cours de ces années de recherche, principalement en utilisant/développant des techniques de simulation numérique de dynamique moléculaire classique, appliquées à l'étude des propriétés thermophysiques et des processus de transport dans les fluides denses non réactifs.

Ce type de simulation à l'échelle microscopique consiste tout d'abord à définir un modèle moléculaire (géométrie + interactions) décrivant les espèces à étudier. Puis, l'approche consiste à faire évoluer au cours du temps, de manière numérique, un ensemble de molécules caractérisées par leurs positions, leurs vitesses et leurs accélérations. Ceci est réalisé en intégrant les équations du mouvement de la mécanique classique, les forces moléculaires dérivant des potentiels d'interaction. A partir des différentes configurations successives, et pour le modèle de description moléculaire choisi, il est alors possible d'obtenir les propriétés thermophysiques (statiques et dynamiques) « exactes » des fluides simulés. De même, si un champ externe est appliqué (gravité, flux de chaleur ...) la réponse à cette contrainte (champs de vitesse, gradient de température ...) du système simulé peut être obtenue sans présupposer la forme de la relation entre contrainte et réponse. Ceci est un avantage énorme par rapport aux modélisations macroscopiques qui nécessitent d'introduire les termes *ad hoc* pour décrire les phénomènes en jeu, tel le choix préalable d'une ou plusieurs

lois de comportement. L'algorithme générique d'une approche de type dynamique moléculaire est présenté sur la figure (I.1).

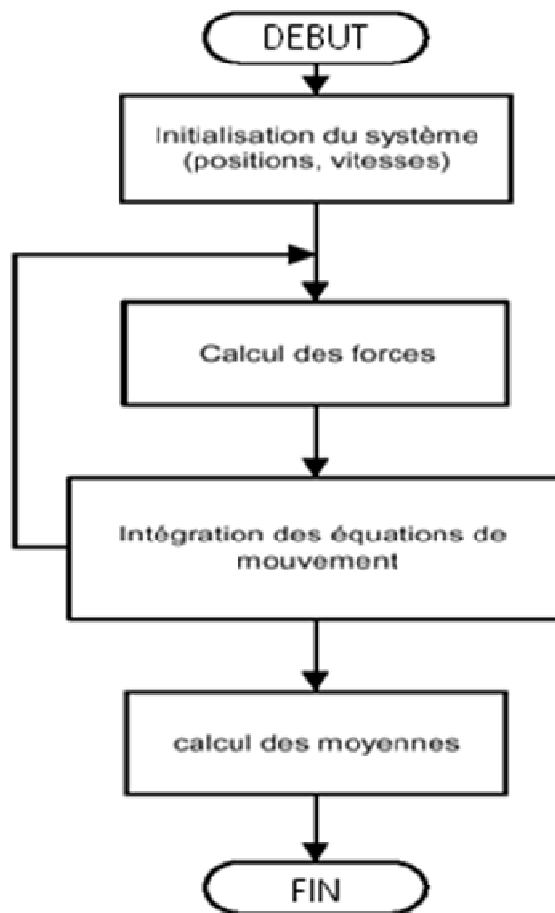


Figure I.1 : Schéma de principe d'un code de dynamique moléculaire

Ainsi, dans une simulation de dynamique moléculaire, toute l'information est contenue dans le choix du modèle moléculaire et en particulier dans la description des interactions. Ces dernières peuvent être obtenues à partir de calculs basés sur la mécanique quantique, très gourmands en temps de calcul, ou à partir de potentiels analytiques « effectifs » plus ou moins empiriques. C'est cette dernière démarche pour laquelle j'ai opté. Comme mentionné précédemment, une telle approche peut être utilisée à des fins très diverses. Mais, outre la difficulté d'avoir des potentiels d'interaction réalistes, il y a des limites conditionnées par la puissance finie des ordinateurs. Les temps physiques que l'on peut actuellement simuler pour ces systèmes sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, soient quelques millions de pas de

temps, sur quelques nanomètres, soient quelques milliers de particules, ainsi que l'illustre la figure I.2.

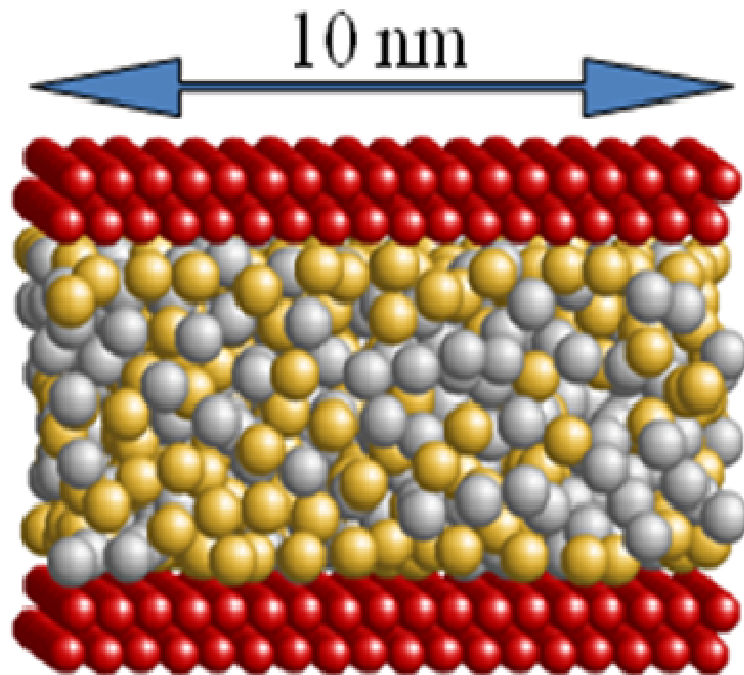


Figure I.2 : Instantané d'un système typiquement simulé par dynamique moléculaire: fluide confiné dans un pore lamellaire.

Cette approche de type expérience *in silico* (par le biais d'ordinateurs), s'avère très utile aussi bien d'un point de vue fondamental, voir figure I.3, qu'appliqué. En effet, elle permet le test/développement de théories, de modèles, l'amélioration de la compréhension des phénomènes ... Mais cette approche peut aussi servir de complément à l'expérience dans des conditions extrêmes, sur des corps à forte dangerosité, pour étudier des propriétés difficilement mesurables Ces diverses possibilités, que j'ai explorées durant mes activités de recherche, expliquent le pourquoi de l'engouement croissant qui existe dans le domaine académique autour de ces techniques de simulation moléculaire (dynamique moléculaire et méthodes de Monte Carlo). Cependant, dans le domaine de l'estimation/prédiction des propriétés thermophysiques dans les fluides pétroliers, il est à noter qu'une exploitation « industrielle » de ces techniques de simulation moléculaire reste encore à développer. On peut imaginer, si le coût de calcul continue à baisser avec les années, que ces approches se démocratiseront dans un avenir proche dans le milieu industriel et interviendront comme un complément à l'expérimentation.

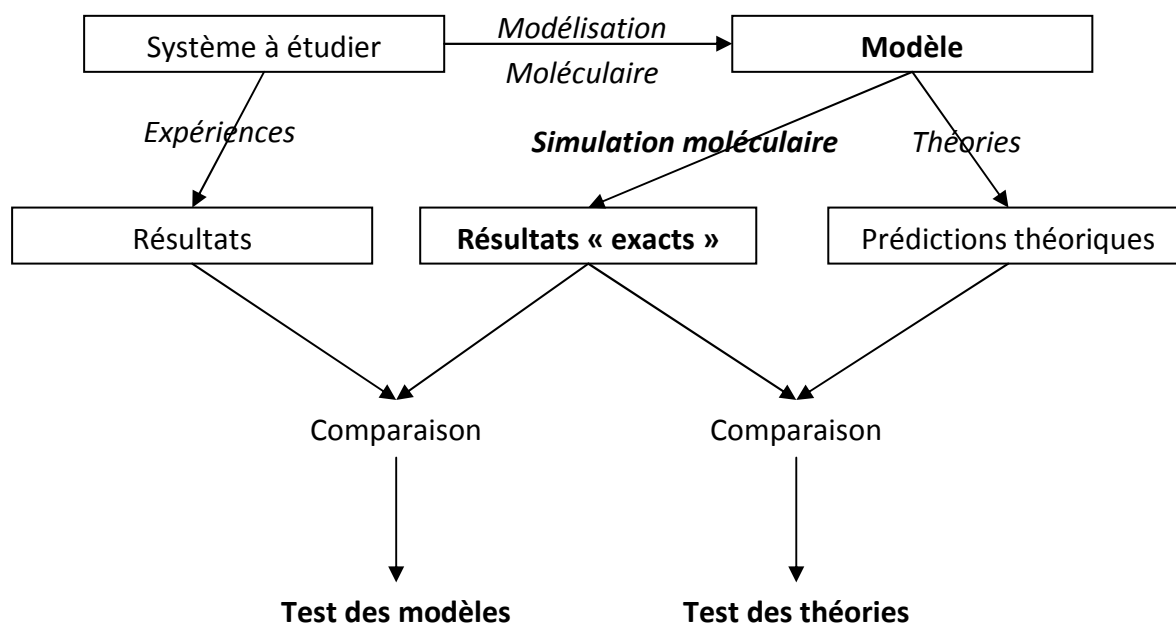


Figure I.3: Schématisation de différentes utilisations possibles des simulations numériques à l'échelle moléculaire.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués en divers endroits. D'abord pendant ma thèse de doctorat (1999-2003, sous la direction du Pr. Jean-Paul Caltagirone) au laboratoire Transfert Ecoulements Fluides Energétique (TrEFIE), site ENSCPB, UMR 8508, Université Bordeaux I (anciennement MASTER). Ils ont été poursuivis pendant mes années d'ATER et de post-doctorat (2003-2005) au laboratoire IVC-SEP de l'Université Polytechnique du Danemark (avec le Pr. Alexander Shapiro durant 3 mois) et au laboratoire des Fluides Complexes (LFC), UMR UPPA-CNRS-TOTAL 5150, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (avec le Pr. Christian Boned). J'ai ensuite eu l'opportunité de continuer cette activité en tant que Maître de Conférences (2005-2007) au Laboratoire d'Etude des Transferts d'Energie et de Matière (LETEM), EA 2546, de l'Université de Marne la Vallée (avec le Pr. Guy Lauriat). Enfin, actuellement (depuis fin 2007), à nouveau au sein du Laboratoire des Fluides Complexes de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (avec le Pr. Christian Boned) en tant que Chargé de Recherche du CNRS. Ces activités de recherche, ont majoritairement été inscrites dans le cadre de projets impliquant des partenaires industriels : TOTAL, Agence Européenne Spatiale, Institut Français du Pétrole. Parallèlement, pour l'ensemble de ces activités j'ai profité d'un encadrement puis d'un accompagnement « industriel » en la personne de François Montel (Expert International TOTAL, Pau). Ces

travaux se sont nourris de nombreuses collaborations aussi bien nationales qu'internationales qui, outre le partage d'une passion, m'ont permis d'avancer de manière notablement plus efficace et sur des voies que je n'aurai pas explorées seul. Que soient remerciées ici les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler sur ces divers problèmes. Enfin, les travaux présentés ayant une forte composante numérique, ils n'auraient pu être réalisés sans un accès autorisé aux supercalculateurs du CINES (Montpellier), de l'IDRIS (Orsay) ou encore du TrEFIE, de l'ISM (Bordeaux) et de l'UPPA (le temps de calcul, parfois en parallèle, cumulé sur ces différentes machines est de l'ordre de 20 000 h par an).

Une première partie de ce document présente brièvement les travaux réalisés durant ma thèse de Doctorat dont le sujet portait essentiellement sur la simulation numérique de la dynamique moléculaire appliquée à l'étude de la thermodiffusion en fluide libre et en milieu poreux.

Dans une seconde partie, dans l'optique mentionnée dans cette introduction, sont présentés trois thèmes différents correspondant aux activités menées en dehors de la thèse. Deux thèmes ont trait à la dynamique moléculaire, l'influence de la description des interactions sur les propriétés thermophysiques dans les fluides puis la simulation/modélisation de propriétés de transport du fluide de Lennard-Jones et son application aux corps réels. Le troisième thème concerne la modélisation macroscopique de la dynamique de fluides multiconstituants.

Dans une troisième partie sont évoquées les activités en cours qui concernent la prédiction/modélisation de fluides plus complexes que ceux traités jusqu'à présent mais également des aspects liés à la mécanique des fluides numériques multi-échelles/multi-physiques.

Enfin, sont présentées les perspectives de la thématique développée dans le cadre du Laboratoire des Fluides Complexes et de son contexte pétrolier (le LFC est une UMR UPPA-CNRS associée à TOTAL) notamment au travers des collaborations existantes et futures aussi bien en interne qu'en externe.

En annexe, le lecteur trouvera la liste des publications auxquelles j'ai participé (et leurs reproductions), des congrès internationaux auxquels j'ai pris part et des workshop/séminaires auxquels j'ai été invité. Enfin, le lecteur trouvera au début de ce document un bref Curriculum Vitae résumant mon cursus universitaire, mes activités en tant qu'enseignant, d'encadrement et de responsabilités collectives.

II) Travail de Thèse

L'objectif de cette thèse, financée par Elf puis TotalFinaElf, était l'étude de la thermodiffusion, ou effet Soret, par simulation numérique de la dynamique moléculaire. Ce travail s'inscrivait également dans le cadre d'un projet avec l'Agence Spatiale Européenne, nommé Diffusion and Soret Coefficient (DCCO et SCCO), dont l'objectif était d'effectuer des mesures en microgravité de coefficients diffusion et de thermodiffusion [O1] (la liste bibliographique des mes travaux se trouve pages 53-57). Malheureusement l'expérience a échoué après que le lanceur (Foton M1) eut explosé peu après son envol (octobre 2002). Plus récemment, une version modifiée du dispositif expérimental a été développée et un nouveau vol en microgravité a été réalisé avec succès fin 2007 (SCCO3).

Outre le développement intégral d'un code de dynamique moléculaire parallélisé, ce travail de thèse a consisté à analyser dans quelle mesure la thermodiffusion pouvait être affectée par le confinement dans un milieu poreux et à évaluer s'il était possible d'estimer cette grandeur par dynamique moléculaire sur des systèmes simples de type fluide de Lennard-Jones. Il s'agissait aussi de construire une corrélation à partir de ces résultats dans un cadre de type loi des états correspondants.

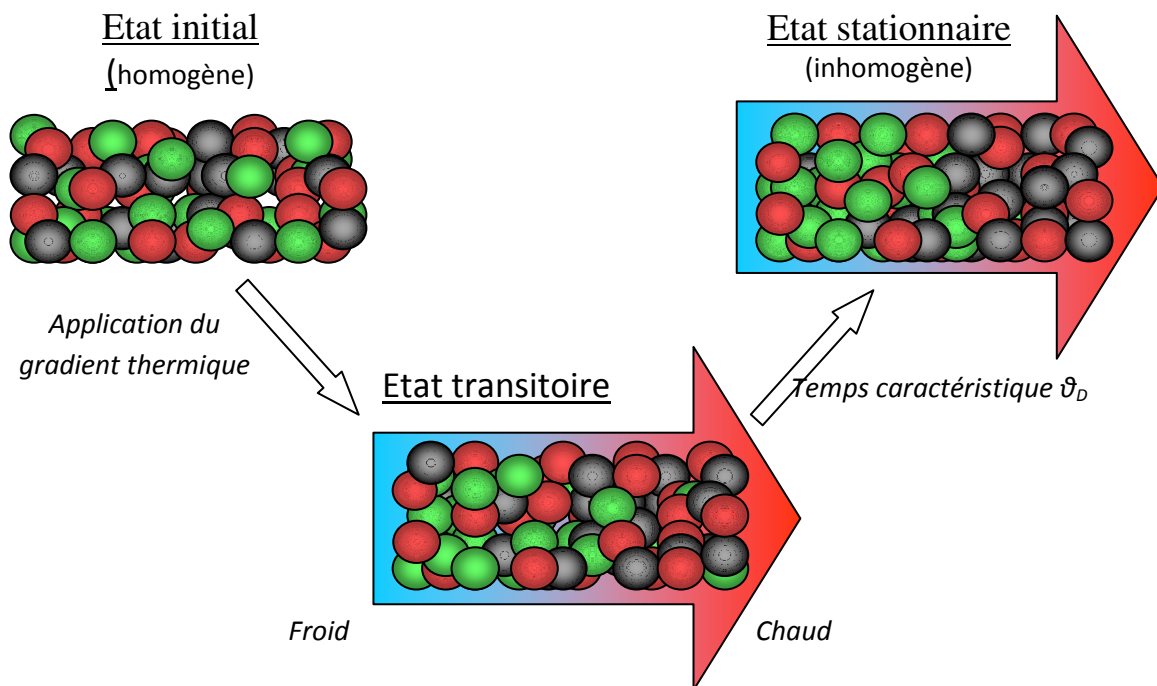


Figure II.1 : Etablissement d'un gradient de concentration dans un mélange ternaire sous l'action d'un flux de chaleur : la thermodiffusion.

La thermodiffusion est un processus de transport (diffusif) qui couple flux de masse et gradient de température dans les mélanges, voir figure II.1. Ainsi un gradient de température appliqué à un mélange va induire une séparation partielle des espèces due à la thermodiffusion, voir figure II.1.

C'est la propriété de transport dans les fluides denses la moins bien comprise et celle pour laquelle il existe le moins de données expérimentales fiables. En phase condensée, ce processus est aussi appelé effet Soret ou Ludwig-Soret. On parle également de thermophorèse lorsque l'on s'intéresse à des molécules/particules de grandes tailles, par exemple colloïdes ou polymères. Outre l'intérêt fondamental associé à une meilleure compréhension de ce phénomène, la thermodiffusion intervient notamment sur la répartition des espèces au sein d'un gisement pétrolier.

La phénoménologie de ce processus de transport peut être décrite, dans un mélange binaire, par

$$J_1 = -\rho w_1(1-w_1)D_T \nabla T - \rho D_{12} \nabla w_1 \quad (\text{II.1})$$

où J_1 est le flux de masse de l'espèce 1, w_1 la fraction molaire du constituant 1, T la température, ρ la masse volumique du système, λ la conductivité thermique, D_{12} le coefficient de diffusion mutuelle et D_T le coefficient de thermodiffusion. À l'état stationnaire, le flux thermodiffusif et le flux de diffusion de masse se compensent et le flux de masse s'annule. On peut alors définir l'expression du facteur de thermodiffusion, α_T , qui quantifie la séparation relative due à la thermodiffusion:

$$\alpha_T = T \frac{D_T}{D_{12}} = -\frac{T}{w_1(1-w_1)} \frac{\nabla w_1}{\nabla T} \quad (\text{II.2})$$

Pour modéliser les interactions entre particules, le potentiel effectif de type Lennard-Jones 12-6 a été choisi de part sa simplicité :

$$U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II.3})$$

où r est la distance interatomique, ε la profondeur du potentiel et σ la distance à laquelle ce potentiel est nul (le « diamètre atomique »).

Pour estimer la thermodiffusion, un algorithme de type dynamique moléculaire hors équilibre a été utilisé (méthode NEMD : « Non-Equilibrium Molecular Dynamics »). Cette

approche consiste à mimer l'expérience, c'est-à-dire à appliquer un flux de chaleur bi-périodique par le biais de modifications au niveau des conditions périodiques au sein de la boîte de simulation, voir figure II.2, puis de mesurer le gradient de température et le gradient de concentration à l'état stationnaire.

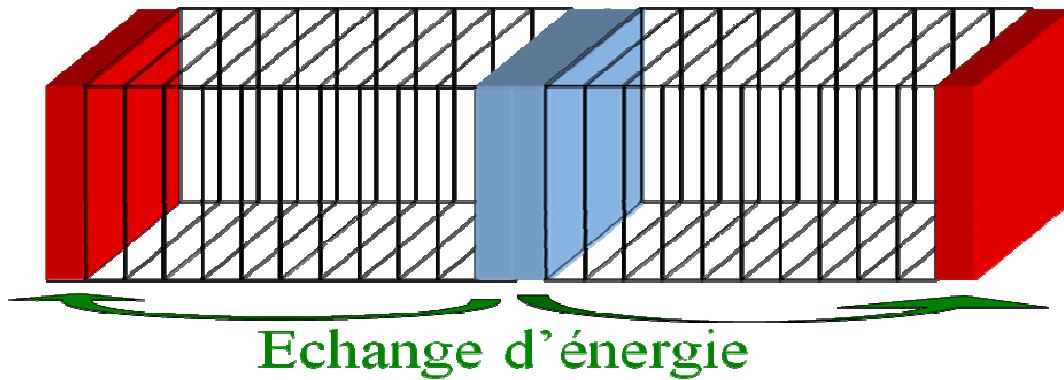


Figure II.2 : Fonctionnement d'un algorithme de dynamique moléculaire hors équilibre pour imposer un flux de chaleur bi-périodique.

II.1) Thermodiffusion en fluide libre supercritique

Collaborations : Dr. Jean Colombani (LPMCN, Lyon I), Dr. Bernard Duguay (LPCM, Bordeaux I), Pr. Jean-Claude Legros, Dr. Stephan Van Vaerenbergh (MRC, Bruxelles, Belgique), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C4-C5, C7-C9] et des publications [P3, P6-P8, O1]

Cette partie a d'abord consisté en une analyse fine des effets des paramètres numériques (rayon de coupure, flux de chaleur imposé, taille de la boîte simulée) sur les résultats obtenus. Il est notamment apparu que la thermodiffusion était fortement dépendante de la portée du rayon de coupure (contrairement à la diffusion de masse et à la conductivité thermique) ainsi que de la taille de la boîte de simulation [P6].

Dans une deuxième étape, des simulations ont été réalisées sur différents mélanges binaires équimolaires, dans des conditions thermodynamiques constantes en variables réduites. Ce faisant, et en supposant la loi des états correspondants valide, nous avons séparé la contribution liée à l'état du fluide de celle connectée aux paramètres moléculaires des

composés en jeu. Puis, en faisant varier la masse molaire, le diamètre atomique et la profondeur de potentiel séparément, nous avons pu montrer que, pour un gaz dense supercritique, dans un mélange binaire, l'espèce ayant la plus grande masse, le plus petit diamètre atomique et la profondeur de potentiel la plus grande a tendance à migrer, relativement à l'autre composé, vers les zones froides de la boîte de simulation [P3, P6]. En utilisant ces résultats de simulation, nous avons ajusté des corrélations reliant le facteur de thermodiffusion et les paramètres moléculaires dans un mélange binaire. Il a été montré qu'il est possible d'obtenir des expressions simples pour ces corrélations, à condition de choisir correctement la variable caractéristique du mélange associée à l'un de ces paramètres [P8].

Par ailleurs, toujours sur des mélanges équimolaires, nous avons évalué l'influence des paramètres d'interactions croisées [P6]. Ces derniers, qui sont difficiles à estimer usuellement, permettent d'améliorer la précision des résultats obtenus sur les sphères de Lennard-Jones par rapport aux données expérimentales en modulant l'amplitude des interactions inter-espèce relativement à celles intra-espèce. Les simulations ont indiqué que la thermodiffusion est extrêmement sensible à ces paramètres. Nous avons même montré que c'est la propriété de transport la plus dépendante de ces deux grandeurs.

Sur ces mélanges équimolaires, nous avons également évalué les liens possibles entre thermodiffusion, raideur de la liaison et distribution de masse dans des molécules diatomiques. Pour ce faire, nous avons développé une approximation à un fluide du type van der Waals permettant de comparer les résultats obtenus sur des sphères simples avec ceux déduits des molécules diatomiques. Les résultats ont montré que la valeur de la thermodiffusion simulée n'est pas sensible à la prise en compte ou non du degré de liberté interne lié à la raideur de la liaison, du moins pour les molécules diatomiques. De plus, conformément aux résultats expérimentaux, nous avons montré qu'il est possible pour les molécules diatomiques de découpler la contribution totale induite par la masse au processus de thermodiffusion en deux parties, l'une liée à la différence relative de masse et l'autre à la différence relative de moment d'inertie [P6] entre les espèces en jeu.

En ce qui concerne les mélanges non équimolaires, nous avons mené des simulations en nous restreignant aux alcanes normaux (modélisés par des sphères de LJ). Les résultats obtenus indiquent que dans tous les cas, le facteur de thermodiffusion croît avec la fraction molaire de l'alcane le plus léger. Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible de corréler les résultats sur l'ensemble des fractions molaires à condition de connaître les valeurs du facteur de thermodiffusion à dilution infinie. Dans les mélanges d'alcanes testés le rapport

entre ces valeurs est approximativement égal au ratio entre les masses molaires des deux composés mis en jeu. A partir de ces différentes constatations, une bonne estimation du facteur de thermodiffusion dans les mélanges d'alcane peut être obtenue, pour l'ensemble des fractions molaires, à partir de la seule valeur équimolaire [P7-P8].

Puis, nous avons cherché à évaluer le comportement de la thermodiffusion des particules modèles dans le cas de mélanges ternaires d'alcane [P7]. Les simulations sur de tels mélanges sont intéressantes car elles sont la première étape vers la modélisation des mélanges multiconstituants caractéristiques des fluides pétroliers. En utilisant une règle de mélange adaptée, il a été montré qu'il est raisonnable d'estimer la thermodiffusion dans les mélanges ternaires à partir de celle obtenue sur un mélange binaire dont un des composés est une pseudo espèce déduite de deux composés du mélange ternaire. Partant de ce résultat, nous avons montré qu'à partir des paramètres moléculaires des composés d'un mélange ternaire de sphères de Lennard-Jones, il est possible de prédire correctement la thermodiffusion en utilisant les corrélations déduites à partir des mélanges binaires. On peut dès lors imaginer pouvoir « réduire » un mélange multiconstituants à un mélange binaire équivalent pour ensuite estimer le facteur de thermodiffusion à partir des corrélations obtenues [P7] pour l'état thermodynamique testé.

II.2) Thermodiffusion en milieu poreux intégré

Collaborations : Dr. Jean Colombani (LPMCN, Lyon I), Pr. Philippe Bopp, Dr. Bernard Duguay (LPCM, Bordeaux I), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C1, C3-C5, C6, C8-C9] et des publications [P2, P12, O1].

Cette partie du travail de thèse a consisté à évaluer l'influence du confinement d'un milieu poreux intégré (c'est-à-dire dont les atomes le composant ne sont pas décrits explicitement, soit un milieu poreux sans structure interne) sur un mélange méthane/n-décane dans un état supercritique. Nous avons simulé deux géométries différentes, le pore lamellaire et les sphères composites. Pour décrire les interactions fluide/solide ont été utilisés des potentiels dits de Steele 10-4-3, pour le pore lamellaire (configuration de la figure I.2), et 9-3

pour les sphères. Par ailleurs deux types de réflexion pour décrire les rebonds des particules sur les parois solides ont été simulés : spéculaire et diffusif.

Pour le cas concernant les sphères composites, les résultats ont indiqué que le facteur de thermodiffusion décroît avec la porosité. Mais la complexité géométrique du modèle de milieu poreux ne nous a pas permis de faire une étude plus approfondie.

Pour le pore lamellaire, différents résultats intéressants ont été obtenus. Tout d'abord, dans certaines conditions, pour de très forts gradients de température, un glissement thermique le long des parois solides (*thermal creep*), qui engendre des cellules de convection, peut apparaître [P2]. Cet effet, qui naît quelle que soit la nature des rebonds, spéculaires ou diffusifs, peut être assimilé à un effet Marangoni microscopique. En effet, en évaluant la tension interfaciale le long des parois solides nous avons noté que le fluide se déplace effectivement des faibles vers les fortes tensions interfaciales.

Dans des conditions de simulation où ce glissement thermique devient négligeable, les simulations ont montré qu'il existait une tendance à la décroissance du facteur de thermodiffusion avec la taille du pore, cet effet étant plus prononcé dans le cas de la réflexion spéculaire [P12]. Néanmoins, pour obtenir une décroissance notable, il faut que la profondeur du potentiel d'interaction *n*-décane-paroi solide soit plus grande qu'environ $2k_B T$, ce qui correspond à des murs très adsorbants. Ainsi, conformément à certains résultats théoriques et expérimentaux, pour une très large gamme de milieux poreux, les résultats obtenus, lorsque le glissement thermique est négligeable, ont confirmé le fait que le facteur de thermodiffusion diffère peu de celui en fluide libre. Ce faible effet peut probablement être imputé au fait que l'effet du confinement est du même ordre sur le coefficient de thermodiffusion et sur celui de diffusion mutuelle. En effet, le facteur de thermodiffusion est proportionnel au rapport des deux, eq. II.2. Pour ce qui concerne les situations où la thermodiffusion est modifiée par la présence de la matrice poreuse (cas extrêmes), il est apparu que ce sont les aspects d'adsorption sélective qui affectent l'amplitude de la thermodiffusion mesurée [P12].

III) Activités en dehors de la thèse

Les activités présentées dans cette partie concernent certains travaux menés pendant la thèse mais non inclus dans cette dernière [P1, P4-P5], ainsi que tous ceux réalisés à la suite de la thèse c'est-à-dire postérieur à juillet 2003.

Ces travaux se sont articulés essentiellement autour de deux grands thèmes, toujours avec une forte composante dynamique moléculaire. L'un, très en amont car plutôt fondamental, concerne principalement l'analyse de l'effet de la description des interactions (forme du potentiel en particulier) sur les propriétés de transport. Le second, plus appliqué, concerne l'utilisation de la simulation de fluides modèles dans le but de prédire les propriétés thermophysiques (essentiellement de transport) de corps réels, soit directement, soit au travers de la construction/évaluation de théorie/corrélation basées sur ces modèles. Dans cette partie, est également présenté un travail concernant la modélisation macroscopique de la dynamique des fluides multiconstituants en milieu poreux.

III.1) Influence de la description des interactions moléculaires sur les propriétés thermophysiques.

La capacité des simulations moléculaires à rendre compte du comportement des fluides repose essentiellement sur la pertinence de la description moléculaire. En particulier le choix du potentiel effectif pour décrire les interactions inter moléculaires est fondamental. Sur ce point, on peut légitimement s'interroger sur l'utilisation quasi systématique dans la littérature du potentiel de Lennard-Jones 12-6, eq. (II.3), pour décrire les interactions interatomique non polaires. En effet, la forme analytique de sa partie répulsive peut prêter à discussion. Ceci est particulièrement vrai dans les phases denses où la structure d'un fluide est majoritairement conditionnée par les interactions à très courte portée et donc par la forme de la partie répulsive du potentiel d'interaction. De même, dans le cas de composés polaires, le choix d'une modélisation des moments polaires par la distribution spatiale de charges ponctuelles, couteuse en temps de calcul, peut se poser.

Dans cette partie des activités que j'ai menées, le travail principal a consisté à quantifier par le biais de simulations systématiques l'influence de la forme du potentiel d'interaction sur les propriétés thermophysiques, avec un accent tout particulier sur la

viscosité. L'objectif est double, d'une part évaluer les similitudes (au sens des états correspondants) des résultats obtenus avec différentes formes de potentiel et d'autre part analyser dans quelle mesure, sur des molécules quasi sphériques, tel ou tel potentiel pouvait représenter de manière adéquate à la fois une propriété d'équilibre et une propriété de transport avec les mêmes paramètres moléculaires. Il a été également regardé quelles étaient les limites d'une équation d'état « moléculaire » (de type SAFT) ayant pour référence un potentiel d'interaction intermoléculaire avec une répulsion variable, par le biais de comparaisons avec des résultats de dynamique moléculaire. Enfin, sont également inclus dans cette partie les travaux qui ont consistés à évaluer l'influence du niveau de description d'un milieu poreux sur la thermodiffusion en milieu confiné.

Les grandeurs thermodynamiques ont été obtenues par des simulations à l'équilibre, à partir de leurs formulations associées aux fluctuations. Les grandeurs dynamiques (de transport), à l'exception de la diffusion de masse, ont été calculées en utilisant des approches de dynamique moléculaire hors équilibre basées sur une modification des conditions périodiques et la mesure de la réponse du système, voir figure II.2.

III.1.1) Prise en compte d'effets polaires dans les gaz acides

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned (LFC, Pau), François Montel (TOTAL, Pau), Dr. Carlos Nieto-Draghi (IFP, Rueil-Malmaison), Pr. Josep Bonet Avalos, Dr. Allan Mackie (ETSEQ, Tarragone, Espagne)

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C13, C18] et des publications [P18, P24].

L'objectif de ce travail, qui s'inscrivait dans le cadre d'un projet TOTAL-IFP (Regaseq), consistait à analyser, dans quelle mesure la dynamique moléculaire pouvait fournir des résultats probants, principalement sur la viscosité, dans des mélanges de type gaz acides ($\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2+\text{CH}_4$). En particulier se posait la question du choix de la description moléculaire et du potentiel d'interaction pour le H_2S (hydrogène sulfuré) et le CO_2 (gaz carbonique) qui sont

des molécules polaires (respectivement dipolaire de moment μ , et quadripolaire de moment Q).

Trois modèles d'interaction moléculaires ont été choisis pour décrire ces molécules : le simple fluide de sphères Lennard-Jones (LJ), le modèle multipolaire isotrope (IMP) basé sur des sphères de LJ avec des interactions de Keesom (potentiel isotrope moyenné) :

$$U_{Keesom} = -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{3r_{ij}^6} + \frac{\mu_i^2 Q_j^2 + Q_i^2 \mu_j^2}{2r_{ij}^8} + \frac{7Q_i^2 Q_j^2}{5r_{ij}^{10}} \right] \quad (\text{III.1})$$

et un modèle Lennard-Jones (à un centre de force, pour le H₂S, ou deux centres, pour le CO₂) avec des charges ponctuelles (LJP) incluant donc des interactions électrostatiques (travail de Carlos Nieto-Draghi). Ce dernier modèle, plus complet, est environ dix fois plus coûteux en temps de calcul que les deux premiers.

Concernant le H₂S pur, les trois modèles se sont avérés satisfaisants pour estimer la densité et la viscosité sur la courbe d'équilibre avec un avantage notable pour les approches IMP et LJP. Pour le CO₂, l'approche LJ s'est avérée inadaptée pour décrire simultanément la pression et la viscosité. Cette inadéquation est imputable à la non prise en compte explicite du moment quadripolaire. L'approche IMP a fourni, en moyenne, les résultats les plus proches des données expérimentales [P18]. Pour ce qui concerne les mélanges, pour lesquels très peu de données expérimentales existent, les trois modèles fournissent des résultats sensiblement identiques pour ce qui concerne la viscosité, mais assez différents au niveau de la pression. Par ailleurs, en étudiant les effets des règles de combinaison (entre Lorentz-Berthelot, Kong et Waldman-Hagler), il a été noté que seule l'approche LJP était sensible au choix de la règle, les meilleurs résultats étant obtenus avec la règle de Kong. Ainsi, de manière générale, pour ce type de mélanges, il semble qu'une approche de type IMP soit le meilleur compromis entre qualité des résultats et temps de calcul pour des conditions thermodynamiques de type réservoir pétrolier.

Dans le cas de molécules uniquement dipolaires, comme le H₂S, en utilisant le fait que les interactions dipôle-dipôle de type Keesom s'écrivent comme une contribution en r^{-6} car $Q_i=0$, voir eq. (III.1), on peut réécrire le potentiel total (LJ+Keesom) comme :

$$U_{total} = 4\epsilon_{ij}^{pol} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{pol}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{pol}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{III.2})$$

où les paramètres moléculaires σ et ε sont devenus alors des fonctions de la température et des moments dipolaires. Ainsi, il est possible d'utiliser les résultats obtenus pour le simple fluide de LJ pour décrire le comportement d'un fluide dipolaire tel le H₂S. Ceci à condition que la température soit suffisamment élevée et le corps pas trop polaire pour que l'approximation de Keesom reste valide.

Nous avons montré, qu'en utilisant cette approche, couplée à une corrélation sur la viscosité [P10] (que nous décrirons dans la suite du document, voir paragraphe III.2.1.1) et une équation d'état du fluide de LJ, on pouvait obtenir une très bonne prédiction de ces propriétés pour le H₂S [P24]. Ainsi, sans aucun ajustement sur la viscosité, nous avons pu montrer que ce schéma, outre sa pertinence physique, permettait d'avoir une estimation de la viscosité meilleure que les deux derniers modèles proposés par le NIST [REFPROP7 et REFPROP8] qui pourtant utilisent les données expérimentales pour ajuster leurs nombreux paramètres numériques. Enfin, il a été montré que cette approche pouvait être aisément étendue aux mélanges de type gaz acides, en utilisant une approximation à un fluide, dans la mesure où les espèces considérées pouvaient être modélisées par des sphères de Lennard-Jones [P24].

III.1.2) Potentiels Mie n-6 et Exponentiel-6

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned (LFC, Pau), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C20, C25] et des publications [P15, P17, P22, P27].

Comme déjà indiqué précédemment, le choix, usuel en dynamique moléculaire classique, de décrire les interactions intermoléculaires par un potentiel de Lennard-Jones 12-6, eq. (II.3), peut prêter à discussion. En effet, le choix d'une répulsion en r^{-12} n'a pas de fondement physique et provient surtout de sa facilité à être manipulée tant du point de vue mathématique que du point de vue numérique. La description de la partie répulsive au travers d'une forme exponentielle est une alternative plus physique mais aussi plus coûteuse numériquement. Ainsi, dans ce travail nous avons étudié l'effet de la description d'une répulsion en r^{-n} ou en exponentielle sur les propriétés thermophysiques déduites des simulations. Les deux formes de potentiel utilisées sont celle dite de Mie n -6 (Mie) :

$$U_{Mie} = \varepsilon \left[\left(\frac{6}{n-6} \right) \left(\frac{r_m}{r} \right)^n - \left(\frac{n}{n-6} \right) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.3})$$

et exponentiel $n-6$ (Exp-6) :

$$U_{Exp-6} = \varepsilon \left[\left(\frac{6}{n-6} \right) e^{-n \left(\frac{r}{r_m} - 1 \right)} - \left(\frac{n}{n-6} \right) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.4})$$

où r_m est la distance à laquelle le potentiel est minimal et n la « raideur » de la répulsion.

Pour vérifier dans quelle mesure ces deux formes de potentiels pouvaient fournir des résultats différents concernant les propriétés thermophysiques, deux possibilités ont été proposées pour définir analytiquement un potentiel Exp-6 « équivalent » à un Lennard-Jones 12-6 (ces deux options possibles donnent $n = 13.772$ et $n = 14.338$) [P27]. Ainsi, pour une large gamme de conditions thermodynamiques, ont été calculées pour ces trois potentiels, les fonctions de distributions radiales, les propriétés interfaciales (densités d'équilibre et tensions de surface), certaines propriétés thermodynamiques (énergie potentielle, pression, capacité calorifique à volume constant ...) et différentes propriétés de transport (autodiffusion, conductivité thermique et viscosité). La thermodiffusion de mélanges isotopiques équimolaires a également été estimée.

Malgré des similitudes certaines, reflétées par des fonctions de distribution radiale proches, les résultats des simulations sur les propriétés thermodynamiques ont montré qu'il n'existait pas de comportement « d'états correspondants » parfait entre les fluides de type LJ et ceux du type Exp-6 « équivalent ». Les résultats les plus proches du LJ ont été obtenus par le potentiel Exp-6 le plus mou, soit celui pour lequel $n=13.772$ [P27].

Les résultats obtenus sur les propriétés de transport ont montré quant à eux que, pour un couple donné de conditions T et ρ (masse volumique), les valeurs de ces quantités ne dépendaient que très peu du choix du potentiel et ceci même pour des systèmes très denses, jusqu'à 3 fois la densité critique. De manière encore plus étonnante, il est apparu que même la thermodiffusion, qui est *a priori* la propriété la plus sensible à la forme du potentiel, était très faiblement dépendante du choix du potentiel. L'ensemble de ces résultats montre ainsi qu'il existe un comportement d'états correspondants, valable pour les propriétés de transport seules mais pas pour l'ensemble des propriétés thermophysiques (thermodynamiques et dynamiques), entre le potentiel Exp-6 (particulièrement celui pour lequel $n=14.338$) et le

potentiel de LJ. De ce fait, il est important de noter que le choix d'un potentiel Exp-6 plutôt qu'un classique LJ pour décrire les interactions intermoléculaires n'a d'intérêt qu'à partir du moment où sont évaluées simultanément des propriétés thermodynamiques et des grandeurs de transport [P27].

Par ailleurs, dans un travail complémentaire, en faisant varier n de 9 à 14, avec un pas de 1, pour le potentiel Mie et de 11 à 16, avec un pas de 0.5, pour l'Exp-6, a été étudiée l'influence de la forme de la répulsion sur la pression et la viscosité [P17]. Pour ce faire, 603 points de simulation ont été réalisés pour des conditions allant du gaz dense au fluide supercritique en passant par le liquide.

Il a été noté que la pression (réduite) croît linéairement avec $(n-6)^{1/2}$ pour le Mie et avec $(n-7)^{1/2}$ pour l'Exp-6. Concernant la viscosité (réduite), les résultats ont montré que cet accroissement était linéaire avec n et ce pour les deux familles de potentiel. Ces différents résultats permettent ainsi de déduire que les fluides associés aux deux familles de potentiel suivent, au sein d'une même famille et pour chacune des deux propriétés (pression ou viscosité), une loi des états correspondants. Par contre, la différence de comportement de la propriété avec n montre qu'il n'existe pas de loi d'états correspondants, au sein de chacune des deux familles de potentiels, valable simultanément pour la pression et la viscosité [P17].

Enfin, pour compléter les résultats précédemment décrits, nous avons analysé dans quelle mesure, en faisant varier n de 10 à 20 pour le potentiel Mie et de 12 à 22 pour le potentiel Exp-6 (avec un pas de 2), les fluides décrits par ces potentiels pouvaient permettre de simuler à la fois la pression et la viscosité de fluides réels simples (Argon, Azote, Ethane, Méthane et Oxygène) [P15]. Il a été montré que ces fluides modèles (Mie et Exp-6) permettaient de représenter correctement les résultats pour la pression et la viscosité des fluides réels testés, avec une déviation absolue moyenne inférieure à 5 %. Cependant, contrairement aux attentes, il n'est pas apparu d'amélioration des résultats obtenus par le fluide de type Exp-6 sur ceux obtenus par le fluide de Mie. Enfin, excepté pour le méthane, il a été noté que l'exposant répulsif n permettant d'obtenir les résultats les plus proches des données expérimentales est égal à 12 pour le potentiel Mie et égal à 14 pour l'Exp-6. Ce résultat important explique en grande partie pourquoi, malgré un manque de base physique, le potentiel Lennard-Jones 12-6 est toujours autant utilisé (son principal avantage étant qu'il est

peu coûteux numériquement ne serait ce que du fait que $r^{-12}=(r^{-6})^2$ et qu'évaluer numériquement r^{-n} est moins coûteux qu'évaluer une exponentielle).

III.1.3) Test de l'équation d'état SAFT-VR Mie

Collaborations : Dr. David Bessieres, Pr. Christian Boned, Dr. Thomas Lafitte (LFC, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet de la publication [P22].

Depuis une quinzaine d'années environ ont été développées de nouvelles équations d'états dites « moléculaires » c'est-à-dire basées sur un modèle moléculaire. Parmi elles, se trouvent les équations d'état de type Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) qui sont de plus en plus utilisées, au moins dans le domaine académique. Outre la possibilité de décrire les molécules de type associées, ce type d'équation d'état a la particularité de se baser sur une référence qui est la sphère dure (dont l'équation d'état a été déduite de résultats obtenus par simulation moléculaire) à laquelle est ajoutée une perturbation pour décrire les interactions dispersives et un terme de chaîne pour décrire la non sphéricité. Dès lors, pour des molécules non polaires, ce type d'équation implique trois paramètres « moléculaire » pour décrire chaque espèce, deux similaires à ceux utilisés dans le potentiel de LJ, σ et ε , eq. (II.3), et un caractérisant le nombre de segments, généralement noté m . Récemment au LFC, Thomas Lafitte a proposé une version originale de cette famille d'équations SAFT, dite SAFT-VR Mie basée sur le potentiel de Mie n -6, eq. (III.3), impliquant un quatrième paramètre, l'exposant de la répulsion, n . En utilisant cette nouvelle équation d'état, il a obtenu des résultats très probants sur quelques corps réels notamment au niveau des propriétés dérivées (capacité calorifique, vitesse du son ...), propriétés que les équations SAFT classiques ont du mal à prédire précisément.

L'idée de ce travail a été d'analyser dans quelle mesure l'équation d'état SAFT-VR Mie prédisait correctement le comportement thermodynamique du modèle fluide sur lequel elle était construite, c'est-à-dire celui basé sur le potentiel Mie. Ainsi pour $n = 8, 10$ et 12 , des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre du monomère du fluide basé sur le potentiel Mie, ont été réalisées pour différentes conditions thermodynamiques [P22].

Pour des corps purs, la comparaison des résultats obtenus par dynamique moléculaire et par l'équation d'état a montré généralement un bon accord, excepté pour la capacité

calorifique où les écarts relatifs peuvent atteindre 20 %, avec une légère dégradation des résultats quand n décroît. Pour ce qui concerne les mélanges, il a été montré que l'équation d'état combinée avec la règle de mélange connue sous la dénomination MX1b permettait d'obtenir des résultats aussi bons qu'en corps pur relativement aux données de simulations. Ainsi, par le biais de ces comparaisons, il a pu être vérifié que cette équation d'état était à même de représenter correctement le fluide, pur ou mélange, basé sur le potentiel Mie (au niveau du monomère), même si des améliorations sont envisageables et sont en cours de développement.

Durant ce travail, en s'appuyant sur des résultats précédents ainsi que de nouveaux [P17], a été également développée, empiriquement, une approximation à un fluide sur le paramètre n , permettant d'obtenir d'excellents résultats sur les mélanges [P22].

III.1.4) Influence de la description d'un milieu poreux sur la thermodiffusion en milieu confiné

Collaborations : Dr. Jean Colombani (LPMCN, Lyon I), Pr. Philippe Bopp, Dr. Bernard Duguay (LPCM, Bordeaux I), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C2, C8-C9] et des publications [P1, P4, P12].

Lors de l'étude évoquée dans le paragraphe II.2 concernant l'influence sur la thermodiffusion du confinement par un milieu poreux, les interactions fluide-solide étaient modélisées par un potentiel dit intégré, c'est-à-dire représentant un solide sans structure interne. Afin de vérifier les limites d'une telle description, nous avons participé à un travail (celui de Jean Colombani pendant son post-doctorat) dont l'objectif était d'effectuer des simulations dans des conditions similaires mais pour lesquelles les parois solides étaient décrites explicitement. L'avantage d'une description atomique du solide est de proposer un modèle moléculaire plus réaliste. Il permet de prendre en compte des effets de rugosité et n'est pas inerte thermiquement contrairement à une approche basée sur un potentiel intégré et il décrit de manière plus fine les effets de physisorption.

Ainsi, de la même manière que dans le travail décrit dans le paragraphe II.2., deux géométries ont été testées : des nanocrystallites fixées au référentiel de la boîte de simulation

[P1] et le pore lamellaire, chaque mur étant composé de deux couches moléculaires [P4, P12]. Le solide simulé, avec des interactions intramoléculaires légèrement anharmoniques est de type aluminosilicate et le mélange traité est composé équimolairement de méthane et de décane, modélisés par des sphères de LJ, à 350 K.

Les résultats, ont montré, que la phase solide, pour les nanocrystallites et le pore lamellaire, agissait comme un court circuit thermique au sein de la boîte de simulation du fait d'une conductivité thermique bien supérieure à celle de la phase fluide [P1, P4]. Par ailleurs, contrairement au cas avec des potentiels intégrés, il n'est pas apparu de glissement thermique le long des parois [P4] probablement du fait de la rugosité du solide induite par la description moléculaire. Ce point reste à étudier plus en détail. Concernant l'amplitude de la thermodiffusion, pour les deux géométries testées, les résultats ont montré que la phase solide n'avait pas, ou peu, d'impact sur les gradients de concentration relativement au cas du fluide libre et donc pas, ou peu, d'impact sur la thermodiffusion [P1, P4]. En effet, seule la première couche adsorbée semble avoir un comportement thermodiffusif différent de celui du fluide libre, d'où un impact faible de la phase solide sur la thermodiffusion. Enfin, en comparant, dans le cas du pore lamellaire, les résultats obtenus avec une description atomique et une description intégrée de la phase solide, il n'apparaît pas de différences notables sur la thermodiffusion mesurée [P12]. Ces résultats ont ainsi pu confirmer ceux décrits dans le paragraphe II.2., à savoir que sauf dans quelques cas extrêmes (confinement inférieur à 5 nm et phase solide très adsorbante), le facteur de thermodiffusion en milieu poreux est très proche de celui en fluide libre.

III.2) Test de théorie/construction de corrélation sur les propriétés de transport du fluide de Lennard-Jones et application aux corps réels

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe III.1, dans de nombreux cas le potentiel de Lennard-Jones 12-6, eq. II.3, est un modèle effectif simple mais réaliste pour décrire les interactions non polaires dans les fluides [P15, P27]. Il est ainsi possible de profiter du fait que le comportement thermodynamique du fluide de LJ (fluide composé de sphères interagissant par le biais du potentiel de LJ) est maintenant relativement bien connu, et qu'il existe de très bonnes équations d'état permettant de rendre compte très bien des propriétés thermodynamiques. Cependant, pour ce qui concerne les propriétés de transport les approches existantes s'avèrent pour l'instant très incomplètes. Ces faiblesses, relativement à la

modélisation du comportement thermodynamique, comportent à la fois des aspects numériques et des aspects théoriques. En effet, d'un point de vue numérique, il est plus difficile de mesurer par dynamique moléculaire les propriétés de transport tant sur le plan technique que sur celui de la durée de simulation qui est environ un ordre de grandeur plus longue. D'un point de vue théorique, la physique statistique hors d'équilibre est loin d'avoir une forme définitive et, en dehors des phases peu denses où règnent les théories cinétiques, il n'existe pas encore de théorie complète et précise permettant d'estimer les propriétés de transport d'un fluide modèle en phase dense.

Dans cette partie du travail l'objectif a été triple. D'une part tester les limites de certaines théories lors de leur application au fluide de LJ (dans la logique de la figure I.3). D'autre part construire des corrélations plus ou moins empiriques pour prédire au mieux les propriétés de transport du fluide de LJ d'abord pur puis en mélange. Enfin, analyser dans quelle mesure ces approches permettaient d'estimer les propriétés de transport des fluides réels. Une des étapes importantes de ce travail a consisté en la construction d'une base de données de propriétés de transport du fluide de LJ la plus précise possible pour une très large gamme de conditions thermodynamiques tout en s'affranchissant le plus possible d'effets « numériques » : taille du système, rayon de coupure Pour cela, comme précédemment, des approches de type dynamique moléculaire hors équilibre ont été choisies, voir figure II.2.

III.2.1) Les corps purs

III.2.1.1) Corrélations sur la viscosité et la conductivité thermique

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned (LFC, Pau), M. Bugel (TrEFLE, Bordeaux I), Pr. Sergio Quiñones-Cisneros (Mexique), Dr. Manuel Piñeiro (Vigo, Espagne).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C10, C13, C19] et des publications [P10, P26].

Pour ce qui concerne la viscosité du fluide de LJ, nous avons utilisé une méthode hors-équilibre, tout en vérifiant que le taux de cisaillement imposé au système restait suffisamment faible pour éviter un comportement rhéofluidifiant. De même il a été vérifié que la viscosité

mesurée ne dépendait ni du rayon de coupure utilisé (2.5σ) ni généralement de la taille du système (1500 particules). Concernant ce dernier point, il a été noté que pour $\rho^* < 0.2$, des effets de taille finis étaient à prendre en compte.

Après avoir validé nos simulations sur des données de la littérature [P10], nous avons construit une base de données de viscosité de cisaillement du fluide de Lennard-Jones couvrant $0 < \rho_r < 4.05$ et $0.45 < T_r < 4.5$ ($\rho_r = \rho / \rho_c$ et $T_r = T / T_c$ où ρ_c et T_c sont respectivement les masse volumique et température critiques).

A partir de ces points de simulations (336 au total, dont certains provenaient de la littérature), nous avons construit une corrélation s'écrivant sous la forme d'un terme du à la contribution basse densité et d'un terme résiduel fonction de ρ et T :

$$\eta^* = A_c \frac{5}{16\Omega_v} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}} + a_1 (e^{a_2 \rho^*} - 1) + a_3 (e^{a_4 \rho^*} - 1) + \frac{a_5}{(T^*)^2} (e^{b_6 \rho^*} - 1) \quad (\text{III.4})$$

ou Ω_v est l'intégrale de collision, les a_i des coefficients numériques ajustés sur les données de simulation et A_c un paramètre d'asphéricité égal à 1 pour le fluide de LJ.

En ajustant au mieux cette corrélation sur les données de simulation de DM (en minimisant la déviation maximale tout en gardant un biais nul), nous avons obtenu une déviation absolue moyenne (AAD) égale à 1.925 % et une déviation maximale (Δ_{\max}) de 5.75 % [P10]. Sachant que les incertitudes sur les données de simulation sont de l'ordre de quelques pourcents, les résultats fournis par cette corrélation peuvent être considérés comme excellents vu la gamme extrêmement large de conditions thermodynamiques explorées. Il est à noter que dans l'équation (III.4) n'apparaît aucun terme relié à la divergence de la viscosité près du point critique. Cette divergence étant faible, et non notée lors de nos simulations de dynamique moléculaire, nous ne l'avons pas considérée.

Pour ce qui concerne la conductivité thermique du fluide de LJ, la démarche a été la même que pour la viscosité. Comme pour la viscosité, les résultats obtenus sur la conductivité thermique ont montré une quasi indépendance avec la longueur du rayon de coupure. Par contre il a été noté un effet non négligeable de la taille du système en $N^{1/2}$, où N est le nombre de particules. Cette dépendance a été montrée comme étant fonction de T et de ρ et une correction empirique pour prendre ces effets de taille finie a été proposée [P26].

Les simulations sur une isotherme proche de l'isotherme critique ont confirmé l'existence de la divergence de la conductivité thermique près du point critique. En utilisant une décomposition originale du flux de chaleur microscopique, nous avons pu montrer que cet accroissement de la conductivité près du point critique était à relier à une augmentation anormale de la contribution du transport d'énergie sous forme potentielle. Il est cependant important de noter qu'avec des simulations de dynamique moléculaire, de part la taille finie des systèmes simulés et l'algorithme hors équilibre utilisé, les comportements obtenus près du point critique restent très incomplets (filtrage numérique).

Fort des résultats de simulation, 103 points couvrant les intervalles $0 < \rho_r < 3$ et $0.45 < T_r < 3$, nous avons proposé une corrélation composée d'un terme du à la contribution basse densité, d'un terme décrivant la contribution due au point critique, et d'un terme résiduel fonction de T et ρ :

$$\lambda^* = \frac{75}{64\Omega_v} \left(\frac{T^*}{\pi} \right)^{1/2} + A_1 (T^* \rho^{*2} \chi_T^*)^{A_1} + (A_3 T^* + A_4) \left[\exp\left((A_5 T^* + A_6) \rho^{*2/3} \right) - 1 \right] \quad (\text{III.5})$$

où, χ_T est la compressibilité isotherme, déduite d'une équation d'état, et les A_i des coefficients numériques ajustés sur les résultats de simulation.

Une fois les paramètres numériques ajustés sur les données de simulation, la corrélation fournit une très bonne estimation de la conductivité thermique sur toute la gamme thermodynamique avec une AAD=1.29% avec $\Delta_{\max} = 4.12\%$ [P26]. De la même manière que pour la viscosité, vu les incertitudes liées aux simulations de dynamique moléculaire, on peut considérer que cette corrélation permet une estimation précise de la conductivité thermique du fluide de LJ.

En complément de ces travaux, nous avons également utilisé les données obtenues sur la viscosité du fluide de LJ, afin de tester un modèle récent proposé par Sergio Quinones-Cisneros nommé théorie de la friction. L'idée de ce modèle est, par le biais d'une analogie avec la loi d'Admontons-Coulomb, de relier la viscosité aux effets relatifs des composantes de pression répulsive et attractive. Ainsi, par le biais de simulation moléculaire (DM et MC par M. Piñeiro), nous avons calculé pour différents états thermodynamiques les composantes de pression répulsive et attractive en utilisant une décomposition de type Barker-Henderson. Puis nous avons essayé de relier ces deux contributions à la pression à la valeur de la viscosité pour les mêmes conditions thermodynamiques [C10]. Les résultats ont montré qu'avec un

terme d'ordre un en pression répulsif et d'ordre deux en pression attractive, la viscosité du fluide de LJ était estimée par la théorie de la friction avec une AAD=3.6% par rapport aux données de simulation moléculaire pour les états denses. Ces résultats ont montré la pertinence physique du modèle de friction pour des sphères de LJ, même si des questions restent toujours ouvertes.

III.2.1.2) Application aux corps réels

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned, Dr. Guillaume Watson (LFC, Pau), Mathilde Bugel (TrEFLE, Bordeaux I), Dr. Claus Zeberg-Mikkelsen (IVC-SEP, Danemark), Dr. Yasufumi Miyake, Masatoshi Yoshimura, Pr. Hideharu Ushiki.

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C12, C15] et des publications [P10, P13, P19, P26, P29].

Afin de pouvoir appliquer à des corps réels les deux corrélations décrites dans le paragraphe précédent, il est nécessaire de définir les deux paramètres moléculaires, ϵ et σ , caractéristiques d'une molécule modélisée par une sphère de Lennard-Jones. Dans une logique d'états correspondants, que le fluide de LJ respecte implicitement, ϵ est relié à la température critique et σ au volume critique. Pour ce qui concerne la viscosité, nous avons obtenus de bons résultats en utilisant $A_c=0.95$ (asphéricité) avec :

$$\epsilon = \frac{k_B T_c}{1.2593} \text{ et } \sigma = (0.302 V_c)^{1/3} \quad (\text{III.6})$$

où T_c et V_c sont les volumes critiques, les coefficients numériques (1.2593 et 0.302) étant à relier à la position du point critique du fluide de LJ.

En utilisant la corrélation III.4 et les paramètres moléculaires déduits de III.6, nous avons pu montrer que cette approche permettait d'estimer avec une bonne précision la viscosité de fluides simples, du gaz au liquide en passant par l'état supercritique, pour des pressions allant jusqu'à 300 MPa [P10]. Ainsi pour différents composés, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, Ar, N₂, O₂ et CO₂, nous avons obtenu avec ce schéma des déviations absolues moyennes inférieures à 5 % pour l'ensemble des conditions thermodynamiques pour lesquelles existe une base de données fiable (le cas du H₂S a déjà évoqué cf. III.1.1).

Pour ce qui concerne des molécules plus complexes, il est apparu que le schéma proposé fournissait de moins bons résultats sur la viscosité de part les limitations intrinsèque du fluide de Lennard-Jones. Néanmoins, de manière plutôt étonnante, avec un simple ajustement de σ sur les données, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des résultats tout à fait raisonnables vu la simplicité du schéma proposé. Ainsi, la viscosité de certains hydrocarbures (C_7H_8 , $n-C_7H_{16}$, $n-C_{10}H_{22}$), ou encore des amines primaires ($C_5H_{13}N$, $C_6H_{15}N$ et $C_7H_{17}N$) qui sont des espèces faiblement associées, peut être estimée en utilisant ce schéma en phase liquide sous pression, avec une AAD inférieure à 5 % [P10, P13, P29]. Par contre, même après ajustement de σ il n'a pas été possible d'obtenir une AAD inférieure à 11 % pour le méthanol [P13]. Ainsi, l'approche proposée permet d'obtenir simplement une estimation très correcte de la viscosité de beaucoup d'espèces, à l'exception de celles ayant des comportements de type fortement polaires/associés pour lesquelles l'approximation de LJ devient inadéquate. Il est à noter également que ce schéma nécessite de connaître T et ρ pour pouvoir être utilisé.

Le cas de la conductivité thermique est plus complexe, car cette propriété est très sensible aux degrés de liberté internes des molécules (rotation, vibration) ce qui semble être moins le cas de la viscosité. En appliquant la corrélation III.5 et en utilisant les paramètres σ et ϵ obtenus pour la viscosité, les prévisions de la conductivité de corps simples se sont avérées médiocres [P26]. En effet, excepté pour l'argon qui est parfaitement sphérique, les AAD obtenus pour du méthane, de l'azote ou de l'oxygène se sont avérées supérieures à 10 %, avec une sous-estimation systématique des valeurs réelles. Plus précisément, les résultats obtenus par cette corrélation sur ce type de molécules sont corrects pour les états denses et pas trop chaud, mais se dégradent avec la température et l'abaissement de la densité, les écarts avec les données expérimentales pouvant atteindre 50 %. De plus, contrairement à la viscosité, il n'est pas possible de franchement améliorer ces résultats par un simple ajustement des paramètres moléculaires. Ces résultats confirment ainsi le fait que le fluide de LJ n'intégrant pas de degré de liberté interne, il s'avère inadapté aux molécules non parfaitement sphériques, particulièrement dans les états peu denses et chauds où les effets de rotation sont importants.

III.2.2) Les mélanges

Le cas des mélanges est encore plus complexe et plus intéressant que celui des fluides purs. De nouveaux phénomènes apparaissent, telle la thermodiffusion (voir chapitre II), les diagrammes de phase deviennent plus riches, et les prédictions des propriétés de transport encore plus difficiles... Qui plus est, dans la majorité des cas intéressants pour les industriels, les systèmes sont multiconstituants par nature, tout particulièrement pour les hydrocarbures, car ils sont souvent composés de milliers d'espèces différentes.

D'un point de vue description moléculaire, la difficulté principale provient de l'obligation de définir des paramètres moléculaires croisés caractéristiques des interactions inter-espèces, au travers de règles de combinaison. Les règles de combinaison les plus usuelles sont celles dites de Lorentz-Berthelot qui s'écrivent :

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \text{ et } \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (\text{III.7})$$

Mais il en existe de nombreuses autres dans la littérature.

Pour la prédiction de propriétés, l'approche classique consiste soit à définir des règles de mélanges au niveau des propriétés elles-mêmes, soit à définir ces mêmes règles au niveau des paramètres moléculaires pour définir un pseudo-composé « équivalent » au mélange (approximation à un fluide). Cependant, aussi bien les définitions des règles de combinaison que des règles d'approximation à un fluide (les règles de mélange au sens large) prêtent à discussion et ne semblent pas pouvoir être universelles, même pour le simple fluide de LJ.

III.2.2.1) Théorie de la longueur de pénétration pour la diffusion de masse

*Collaborations : Oleg Medvedev, Pr. Alexander Shapiro (IVC-SEP, DTU, Danemark).
Ces travaux ont fait l'objet de la publication [P9].*

Prédire les coefficients de diffusion de masse dans un mélange non idéal est usuellement difficile à faire. Ceci est particulièrement vrai dans les mélanges à plus de deux composés ou il faut définir $(n-1)^2$ coefficients de diffusion pour décrire complètement le système, où n est le nombre d'espèces en jeu. Récemment, Alexander Shapiro a proposé un modèle permettant d'estimer l'ensemble de ces $(n-1)^2$ coefficients de diffusion à partir de la connaissance unique de $n-1$ grandeurs qu'il a nommées longueurs de pénétration [P9]. Ces

quantités, propres à chaque espèce au sein du mélange, représentent la longueur moyenne parcourue par une molécule après laquelle elle a n'a plus de « souvenir » de sa vitesse initiale. Outre sa validité, la difficulté liée à l'utilisation pratique d'un tel modèle pour prédire les coefficients de diffusion provient du fait que ces longueurs de pénétration ne sont pas accessibles directement par l'expérience.

Pour calculer les longueurs de pénétration par dynamique moléculaire, nous avons proposé deux algorithmes différents, l'un basé sur la mesure de l'auto corrélation des vitesses, l'autre sur la distance parcourue avant que la probabilité d'avoir une vitesse positive ou négative, suivant une direction, soit $\frac{1}{2}$. Les résultats de simulation, sur des sphères de LJ, ont montré que les deux définitions n'étaient pas exactement équivalentes en fluide dense, du fait des effets dit de « cage » (*vortex viscosity*) qui peuvent exister [P9]. En utilisant la deuxième définition proposée, nous avons montré que l'estimation de ces longueurs de pénétration permettait d'obtenir une évaluation correcte (10-20 %) de la diffusion de masse dans quatre mélanges de natures différentes, avec cependant une dépendance en température et en concentration moins marqué que dans les expériences. Il reste manifestement des points à éclaircir concernant les limites de ce modèle de longueur de pénétration.

III.2.2.2) Thermodiffusion dans les isotopes

Collaborations : Dr. Bernard Duguay (LPCM, Bordeaux I), Mathilde Bugel (TrEFIE, Bordeaux I), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C13-C14, C20, C23, C25] et de la publication [P21].

De toutes les propriétés de transport dans les fluides, la thermodiffusion est celle qui est la plus difficile à mesurer expérimentalement mais aussi la plus difficile à prédire. Aussi, afin de limiter la complexité du problème nous avons cherché à construire une corrélation permettant d'estimer la thermodiffusion dans les mélanges binaires isotopiques dans un fluide de LJ. Par « isotopique », il faut comprendre un mélange pour lequel seule la masse diffère entre les espèces. L'avantage d'un tel type de mélange est qu'il est idéal au sens thermodynamique et permet ainsi de découpler contributions dynamique et thermodynamique.

Ainsi, pour une large gamme de conditions thermodynamiques, nous avons calculé par dynamique moléculaire hors équilibre le facteur de thermodiffusion de mélanges binaires

isotopiques pour des rapports de masse de 2 à 50 entre les espèces (114 points de simulation) [P21]. Conformément aux attentes, il a été noté que dans tous les cas l'espèce la plus lourde avait tendance, relativement à l'espèce la plus légère, à migrer vers les zones froides (facteur de thermodiffusion, α_T , positif). Les résultats ont montré également que α_T a tendance à croître légèrement avec la concentration du composé le plus léger et est plus important en phase dense avec un maximum autour de $2.5\rho_r$. Plus important, conformément à certains résultats expérimentaux, les résultats de simulation sur ces mélanges ont montré que α_T est proportionnel au rapport entre la différence de masse et la somme des masses. Enfin, pour une masse volumique donnée, les résultats de simulation ont indiqué une quasi indépendance de la valeur de α_T avec la température, qu'elle soit sub ou supercritique.

Ainsi, en utilisant l'ensemble de ces résultats nous avons proposé de corrélérer l'ensemble des résultats [P21] en utilisant une formulation dérivée des théories cinétiques :

$$\alpha_T = \alpha_0 \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 + m_1)} \left(1 - \gamma (x_2 - x_1) \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 + m_1)} \right) \quad (\text{III.8})$$

où

$$\alpha_0 = -4.2(\rho^*)^4 + 6.6(\rho^*)^2 + 0.55 \text{ et } \gamma = 0.35 \quad (\text{III.9})$$

Relativement aux données de simulations, la corrélation proposée fournit une AAD = 6.4 % et un écart maximal inférieur à 20 %. Ces résultats sont à considérer en gardant à l'esprit que les incertitudes des simulations sur cette propriété peuvent atteindre 10 % en phase très dense.

III.2.2.3) L'approximation à un fluide pour les propriétés de transport

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned, (LFC, Pau), Dr. Bernard Duguay (ISM, Bordeaux I), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C11, C16, C17, C20, C25] et des publications [P11, P14].

L'application aux mélanges des corrélations que nous avons développées ou d'autres théories existantes basées sur le modèle moléculaire du fluide de LJ, implique une approximation supplémentaire à ce qui est nécessaire pour un fluide pur. En effet, il faut définir une règle de mélange soit au niveau des propriétés elles mêmes soit au niveau des paramètres moléculaires. Il est probablement préférable d'effectuer cette opération au niveau

des paramètres moléculaires pour lesquelles une règle a un sens physique. Pour cela, on utilise usuellement une approximation à un fluide qui permet de définir les paramètres moléculaires d'un pseudo-composé « équivalent » au mélange. L'approximation à un fluide la plus utilisée pour le LJ est celle dite de van der Waals qui s'écrit :

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.10})$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.11})$$

où ε_x et σ_x sont les paramètres du pseudo composé « équivalent » au mélange. Les ε_{ij} et σ_{ij} inter-espèces sont définis à partir d'une règle de combinaison (le plus souvent celle dite de Lorentz-Berthelot, eq. III.7). Contrairement au cas ne faisant intervenir que des propriétés thermodynamiques, l'approximation à un fluide pour une propriété de transport nécessite aussi la définition d'une règle sur la masse, la plus naturelle étant :

$$m_x = \sum_i x_i m_i \quad (\text{III.12})$$

où x_i est la fraction molaire du composé i .

Un des avantages de la dynamique moléculaire, est qu'il est possible d'effectuer à la fois des simulations sur le mélange lui même, mais aussi sur le pseudo-composé défini à partir de l'approximation à un fluide. Ce faisant, il est possible de tester directement la validité d'une approximation à un fluide indépendamment de la représentativité des règles de combinaison. C'est ce que nous avons fait, tout d'abord sur la viscosité et en nous limitant au cas où seule la masse différait entre les espèces (isotopes), jusqu'à un rapport de masse de 10 entre les espèces. Les tests ont été menés pour une large gamme de conditions thermodynamiques et sur des mélanges binaires, ternaires et à 10 composés.

Les résultats ont clairement montré [P11] que l'approximation usuelle, équation (III.12), était inadéquate quelques soient l'état thermodynamique et le mélange pour des rapports de masse entre espèces importants (> 5). Dans tous les cas (excepté en gaz très peu dense), la viscosité prédite par le pseudo-composé est inférieure à celle du mélange correspondant, les écarts étant les plus importants en phase liquide (jusqu'à 30 %). Les résultats ont montré également qu'une définition correcte de la masse pour l'approximation à un fluide devait être dépendante de la masse volumique, c'est à dire de l'état thermodynamique, mais pas de la température [P11]. Ce résultat important explique sûrement en partie pourquoi les théories prédisant la viscosité et basées sur une approximation à un

fluide du type (III.12) fournissent souvent des prédictions de viscosité de qualité nettement inférieure à ce qu'elles permettent d'obtenir sur les corps purs.

Pour la viscosité, nous avons également testé quatre autres approximations à un fluide sur la masse, parmi les plus utilisées dans la littérature. Toutes ont montré des déficiences soit en phase dense soit en phase peu dense [P11]. Aussi avons-nous proposé une approximation à un fluide sur la masse ajustée sur les données de simulations sur les mélanges binaire et avec une dépendance explicite en masse volumique. En utilisant cette loi empirique, il a été possible d'estimer la viscosité d'un mélange isotopique (jusqu'à 10 composés) à partir du résultat sur le pseudocomposé équivalent au mélange avec un écart maximal inférieur à 2.5 % c'est à dire de l'ordre de grandeur de la barre d'erreur.

Pour ce qui concerne les autres propriétés de transport (conductivité thermique, diffusion de masse et thermodiffusion) dans les mélanges isotopiques, nous avons noté des problèmes similaires. Ainsi, le coefficient de diffusion de masse associé au pseudo composé s'est avéré supérieur à celui du mélange (symétriquement au comportement noté sur la viscosité) tout comme la conductivité thermique. D'autres travaux sont en cours afin de clarifier ces résultats, notamment au travers d'une analyse fine des différentes contributions microscopiques aux flux.

De la même manière que pour la masse, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire afin d'évaluer la pertinence de l'approximation à un fluide sur ϵ et σ , équations (III.10-III.11) [P14]. Les résultats sur la viscosité ont montré que l'approximation à un fluide sur le paramètre d'énergie, ϵ , reste valide pour une large gamme de rapport entre les epsilons (jusqu'à 3). Par contre, pour ce qui concerne le paramètre géométrique, σ , les résultats sont nettement moins bons en phase dense, dès que le rapport entre les sigmas dépasse 1.5. Enfin, en faisant varier simultanément les trois paramètres moléculaires, nous avons pu montrer qu'une approximation à un fluide « parfaite » pour la viscosité devrait inclure un couplage entre la relation sur la masse et la relation sur le volume mais pas entre la relation sur la masse et celle sur l'énergie. Néanmoins, la définition précise de cette approximation à un fluide « idéal » pour la viscosité reste encore à trouver, en supposant qu'elle existe (par exemple limite inconnue de l'empilement compact maximum d'un système polydisperse).

III.2.2.4) Application aux corps réels

Collaborations : Dr. Antoine Baylaucq, Pr. Christian Boned, Dr. Guillaume Watson (LFC, Pau), Mathilde Bugel (TrEFIE, Bordeaux I), Dr. Claus Zeberg-Mikkelsen (IVC-CEP, Danemark), Dr. Yasufumi Miyake, Pr. Hideharu Ushiki (Tokyo, Japon).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C12, C14, C15] et des publications [P10, P13, P19, P21, P26].

L'utilisation des corrélations que nous avons développées, couplées à une approximation à un fluide permet, a priori d'estimer les propriétés dans les mélanges sans aucun ajustement. Cependant, comme décrit dans le paragraphe précédent, l'approximation à un fluide de van der Waals, équations (III.9-III.11) introduit des erreurs lorsque les espèces sont asymétriques. De plus, si l'approche est utilisée de manière prédictive, il est nécessaire d'utiliser des règles de combinaison, par ex. III.7, qui peuvent elles-mêmes introduire des erreurs d'autant plus que le mélange sera asymétrique également.

Pour ce qui concerne la viscosité, nous avons appliqué le schéma corrélation + approximation à un fluide de van der Waals + règles de Lorentz-Berthelot sur différents gaz naturels à T=240-450 K et P=0.1-14 MPa [P10]. Sur ce type de mélange, les résultats ont clairement montré que ce schéma prédictif permettait une excellente estimation de la viscosité l'écart maximum (sur 230 points) étant inférieur à 3.6 %. De même, les résultats de cette approche sur des mélanges CH₄+N₂, CH₄+CO₂ et CH₄+C₂H₆ pour des gammes assez large de pression et de température se sont avérés tout à fait satisfaisants avec une AAD de l'ordre de 3 %. Cependant, il faut noter que ces mélanges sont composés d'espèces assez peu dissimilaires au niveau de leurs paramètres moléculaires, ce qui explique le pourquoi de résultats aussi bons sur les corps purs que sur ces mélanges. Lorsque nous avons appliqué ce schéma à un mélange plus asymétrique, CH₄+C₇H₈ sous pression, les résultats se sont avérés nettement moins bons avec une AAD=19 %. Afin de contourner cette limitation à des mélanges peu asymétriques nous avons proposé une règle de combinaison,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_{ii}\sigma_{ii}^3 + \varepsilon_{jj}\sigma_{jj}^3}{2\sigma_{ij}^3} \text{ et } \sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \right)^3 \quad (\text{III.13})$$

qui, couplée à l'approximation à un fluide de van der Waals, permet d'améliorer sensiblement les résultats. Il faut cependant noter que si cette règle permet d'obtenir des résultats satisfaisants sur des systèmes asymétriques c'est en fait par le biais d'une compensation

d'erreurs entre l'approximation à un fluide et les limites de la règle de Lorentz-Berthelot. Ainsi, en utilisant cette règle sur des mélanges ethanol+toluene et ethanol+n-heptane sous pression, il a été possible d'obtenir une estimation de la viscosité de ces mélanges aussi bonne que celle sur les corps purs [P13]. De même ce schéma s'est avéré performant pour des mélanges cis-decaline+trans-decaline sous pression [P19]. Le cas des mélanges de type gaz acides a été évoqué au paragraphe III.1.1.

Nous avons également appliqué la même démarche vis-à-vis de la conductivité thermique en phase dense et à température basse (100-140 K). Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe III.2.1, la corrélation développée pour estimer la conductivité thermique ne s'applique aux corps réels que pour les molécules sphériques et/ou les molécules quasi-sphériques en phase dense et froide. Nous avons donc étudié son applicabilité aux mélanges Ar-Kr et Ar-CH₄ qui satisfont à ces contraintes. La corrélation proposée, équation (III.5) combinée à une approximation à un fluide et à la règle de Lorentz-Berthelot, a permis d'obtenir une estimation correcte de la conductivité thermique dans ces mélanges [P26] avec des écarts de l'ordre de ceux obtenus sur les corps purs. Il faut noter que l'algorithme de dynamique moléculaire choisi pour mesurer la conductivité thermique dans les mélanges fournit une grandeur effective c'est-à-dire incluant les effets liés à l'effet Dufour (de l'ordre de quelques pourcents de la valeur de la conductivité totale).

Pour ce qui concerne la thermodiffusion, la corrélation développée, équations (III.8-III.9), ne permet de transcrire que l'effet sur la thermodiffusion due à la différence de masse entre les espèces. Elle semble donc inadaptée aux mélanges réels. Pourtant, nos travaux pendant la thèse ont indiqué que dans les mélanges d'alcane normaux il semblait que l'effet de la différence de masse était l'effet prépondérant sur l'amplitude de la thermodiffusion. Ainsi, nous avons appliqué directement cette corrélation sur un mélange de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}+n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ pour trois fractions molaires dans des conditions ambiantes pour lesquelles il existe des données expérimentales. De manière assez convaincante, les résultats obtenus par cette simple corrélation se sont avérés proches des données expérimentales avec un écart de l'ordre de 10 % [P21]. Malheureusement le peu de données expérimentales fiables du facteur de thermodiffusion dans les mélanges d'alcane ne nous a pas permis d'étendre cette comparaison pour mieux en préciser les limitations.

III.3) Modélisation macroscopique de la dynamique de fluides multiconstituants en milieu poreux

Collaborations : Dr. Boris Wilbois, Aurelie Lagisquet, Pr. Jean-Paul Caltagirone (TrEFIE, Bordeaux I), Jacques Bickaert, François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des publications [P5, P20].

Ce travail, auquel j'ai participé, correspond à la thèse de Boris Wilbois puis au stage de dernière année d'école d'ingénieur (MATMECA) d'Aurelie Lagisquet sur une idée de François Montel. L'objectif final étant de pouvoir décrire l'évolution de la distribution des espèces au sein d'un réservoir pétrolier.

La modélisation des écoulements multiconstituants non réactifs monophasiques en milieu poreux pour lesquels les effets de diffusion de masse sont importants (réservoir pétrolier en particulier) reste un problème ouvert. La principale faiblesse des modèles actuels provient du fait qu'ils présupposent qu'il est possible de décrire ces écoulements au travers d'une équation de conservation de la quantité de mouvement (Darcy) sur le mélange auquel on adjoint des équation de diffusion pour transcrire les écarts à cet écoulement « moyen » (advection-diffusion). Ainsi, de tels modèles ne peuvent transcrire la ségrégation gravitationnelle, c'est-à-dire la séparation relative des espèces induite par la présence d'un champ de gravité.

L'idée principale de cette nouvelle approche consiste à supposer, de manière similaire aux écoulements polyphasiques en milieu poreux, qu'il est possible d'écrire une équation de Darcy par espèce à partir de la formulation des flux de masses par espèce [P5]. Ceci car il est possible de profiter du fait que la loi de Darcy étant une loi linéaire reliant vitesse et gradient de pression on peut tout à fait effectuer l'analogie avec n'importe quel flux diffusif. Dans la formulation proposée des flux de masse par espèce, sont inclus les effets liés à la gravité (ségrégation), ceux induits par le gradient de pression (Darcy), les effets de gradient de potentiel chimique (diffusion de masse) et enfin ceux induits par un gradient de température (thermodiffusion).

Dans une première version du modèle proposé [P5], où le coefficient lié à la barodiffusion (ségrégation+Darcy) à été relié uniquement au rapport entre la perméabilité et la viscosité (mobilité), il a été montré que l'approche proposée permettait d'obtenir des états stationnaires corrects dans le cas de processus de diffusion pure ainsi que de ségrégation

gravitationnelle anisotherme [P5]. Cependant pour ce dernier cas la dynamique d'établissement du gradient de concentration s'est avérée incorrecte. De même, des problèmes sont apparus lors de la simulation d'un cas de convection naturelle sur un mélange de deux espèces, où les deux espèces pouvaient « tourner » dans des sens différents.

Dans une seconde version du modèle, plus complète [P20], outre la mobilité, un terme lié à la diffusion de masse et aux volumes partiels à été inclus dans le coefficient associé à la barodiffusion. Ce faisant, cette nouvelle version du modèle permet de transcrire correctement la dynamique de la ségrégation gravitationnelle qui est reliée à la diffusion de masse. A ce modèle a été inclus la possibilité d'introduire une contribution aux limites induites par un flux de masse externe. Ce modèle a notamment été utilisé pour estimer la présence de barrières de perméabilité au sein d'un réservoir.

IV) Travaux en cours

Les activités présentées ici, correspondent à des travaux déjà bien avancés qui ont déjà donné lieu soit à des publications récentes soit à des présentations à des congrès internationaux, excepté pour ce qui concerne les travaux présentés dans le paragraphe IV.2.2.

IV.1) Modélisation et prédiction des propriétés thermophysiques dans des systèmes plus complexes

Ces travaux concernent la possibilité d'utiliser la dynamique moléculaire sur des systèmes un peu plus élaborés que le simple fluide monophasique de LJ (ou Exp-6), dans l'optique d'améliorer la connaissance des propriétés thermophysiques de systèmes dits complexes. Ainsi, depuis peu de temps, mes travaux concernent aussi les interfaces fluide-fluide (voire fluide-fluide-solide), les fluides représentés par des chaînes de sphères, les nanofluides (fluides ensemencés en nanoparticules), les fluides associés ou encore les mélanges ternaires d'un point de vue de la thermodiffusion.

IV.1.1) Viscosité des chaînes de Lennard-Jones

Collaborations : Pr. Christian Boned (LFC, Pau)

Ces travaux ont fait l'objet de la communication [C26].

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent le fluide de Lennard-Jones s'avère satisfaisant pour estimer la viscosité de nombreuses espèces et leurs mélanges. Cependant, l'utilisation d'une approximation sphérique reste limitée aux petites molécules et pose des problèmes en phase très dense. En effet, la position de la transition liquide-solide est mal estimée par ces modèles pour les molécules non parfaitement sphériques. De plus, en dehors des molécules quasi-sphériques il n'est pas possible d'obtenir pour l'instant, avec le même jeu de paramètres moléculaires, à la fois le bon comportement thermodynamique et la viscosité. Parmi les modèles moléculaires à trois paramètres, soit un de plus que le LJ, celui basé sur une description du type chaîne de sphères de LJ librement jointe (LJC) semble être celui qui présente le plus d'intérêt du fait de sa simplicité. Dans ce modèle le troisième

paramètre correspond au nombre de segments (sphères), noté m , qui composent la chaîne. Il est notamment intéressant car il est à la base de certaines équations du type SAFT qui permettent d'estimer correctement le comportement thermodynamique de ce fluide pour différentes longueurs de chaîne.

L'idée de ce travail consiste, à partir de résultats de simulation de dynamique moléculaire sur le fluide LJC pour différents nombres de segments, à construire un terme de chaîne permettant de décrire les écarts de viscosité entre le fluide LJC et celui de référence (le LJ, soit $m=1$). Pour ce faire, nous avons réalisé plus de 150 points de simulations de la viscosité du LJC pour une très large gamme de conditions thermodynamiques et pour $m=2, 4, 8$ et 16 . Pour décrire les résultats de simulation, nous avons utilisé la corrélation développée pour le fluide de LJ, équation (III.4), modifiée afin de prendre en compte un terme lié au nombre de segments dans la chaîne. Pour cela, nous avons estimé la viscosité gaz dilué du LJC en effectuant des simulations à densité finie puis en extrayant uniquement la composante du flux de quantité de mouvement correspondant au transport par déplacement. Les résultats ont montré que la viscosité du gaz peu dense du LJC avait tendance à baisser avec la longueur de chaîne. C'est très satisfaisant car c'est ce qui est observé dans la réalité (cf. alcanes légers). De plus, il est apparu que la viscosité gaz peu dense était simplement proportionnelle à $m^{-1/2}$. Concernant le terme résiduel de la viscosité du LJC, nous avons noté que, relativement à la valeur pour le LJ dans les mêmes conditions thermodynamique réduites, cette contribution croissait avec la longueur de la chaîne et était dépendante de la masse volumique mais pas de la température. A partir de ces résultats nous avons proposé une forme du terme de chaîne pour cette contribution résiduelle qui permet, avec la contribution peu dense de reproduire très correctement les résultats, avec, quelle que soit la longueur de chaîne (2, 4, 8 ou 16), une AAD inférieure à 5 %.

Le travail en cours consiste maintenant à appliquer cette nouvelle corrélation aux fluides réels et à trouver une procédure pour pouvoir définir aisément les trois paramètres moléculaires. Dans la perspective de prédire la viscosité des mélanges avec ce modèle, une étape consistant à définir une approximation à un fluide sur le terme de chaîne sera aussi à développer.

IV.1.2) Propriétés interfaciales

Collaborations : Dr. Bruno Mendiboure, Dr. Christelle Miqueu, Pr. Boned (LFC, Pau), Dr. Thomas Lafitte (Imperial College, Angleterre), Dr. Manuel Pineiro (Vigo, Espagne).

Ces travaux ont fait l'objet de la communication [C27] et de la publication [P27].

Dans le cadre général d'un projet Tight Gas Reservoir avec TOTAL, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'obtenir des informations utiles à partir de simulations moléculaires sur les propriétés interfaciales. Pour l'instant le travail est resté principalement axé sur les interfaces fluide-fluide [P27], mais nous avons aussi commencé à regarder les cas avec des interfaces fluide-fluide-solide (transitions de mouillage en milieu très confiné).

L'idée de cette activité est principalement d'obtenir des valeurs de référence pour la tension superficielle du fluide de Mie $n=6$, eq. (III.3). L'objectif est d'analyser dans quelle mesure les approches classiques du type lois d'échelle ou encore Parachor (c'est-à-dire reliant tension de surface et différence de masse volumique) s'appliquent sur ce type de fluide. Puis le travail a permis d'évaluer les limitations de la théorie du gradient (notée TG, travail de B. Mendiboure et C. Miqueu) couplée à l'équation SAFT-VR Mie, cf. paragraphe III.1.3. Il est à noter que cette théorie permet, outre l'obtention des tensions interfaciales, d'obtenir également les profils de masse volumique au niveau de l'interface comme cela peut se faire par simulation moléculaire.

La tension de surface est plus difficile à obtenir avec précision par simulation moléculaire que les propriétés thermodynamiques dans un fluide monophasique. En effet, du fait de l'inhomogénéité du fluide, il n'est pas possible d'appliquer simplement des corrections longues distances pour corriger les effets liés au rayon de coupure. Dès lors, avec une interface fluide-fluide présente au sein de la boîte (et les classiques conditions périodiques), il est nécessaire d'utiliser de très grands rayons de coupure. Ceci entraîne aussi l'utilisation d'une « grande » boîte de simulation et donc des temps de calcul d'environ un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux nécessaires pour une propriété monophasique.

Après avoir analysé l'influence du rayon de coupure sur les valeurs de tension et de masse volumique d'équilibre nous avons choisi d'effectuer les simulations pour $r_c=10 \sigma$. Deux types de simulations ont été effectués, des simulations de dynamique moléculaire utilisant la définition mécanique d'Irving-Kirkwood et des simulations de Monte-Carlo utilisant une approche énergétique dite de *Test-Area* (travail de M. Pineiro). Les simulations

ont été menées pour le fluide de Mie pour $n = 8, 10, 12$ et 20 et pour des températures allant du point triple au point critique. Les deux types de simulation moléculaire ont fourni des résultats en très bon accord entre eux. Par ailleurs il a été noté qu'une loi d'échelle unique sur la tension de surface réduite relativement à la température réduite permettait d'estimer avec une très bonne précision les résultats de simulation pour les trois exposants répulsifs. De plus, les résultats de simulation ont montré qu'une approche de type Parachor fournissait de bons résultats à condition de prendre un exposant plus faible que quatre (de l'ordre de 3.5).

Pour ce qui concerne les résultats obtenus par la TG couplée à l'équation SAFT-VR Mie relativement à ceux de la simulation, il a été noté qu'ils pouvaient être raisonnables pour $n = 12$ et 10 en ayant une valeur du paramètre d'influence physiquement acceptable, mais semblait se dégrader pour $n = 8$. Des tests plus approfondis de cette approche, avec une nouvelle mouture de l'équation SAFT-VR Mie sont en cours de réalisation. Par ailleurs, sera abordé sous peu, le cas des chaînes de sphères de Mie $n=6$, ainsi que les mélanges simples.

IV.1.3) Thermodiffusion dans les mélanges complexes

Collaborations : Pierre-Arnaud Artola, Dr. Bernard Rousseau (LCP, Orsay), Sebastian Volz (EM2C, Centrale Paris), Dr. Yu Yan, Pr. Ziad Saghir (Ryerson, Canada), François Montel (TOTAL, Pau).

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C20, C22-25] et des publications [P23, P25].

Cette partie du travail, qui s'inscrit en partie dans le cadre du projet DSC (SCCO3) avec l'Agence Spatiale Européenne et TOTAL, concerne la simulation de la thermodiffusion par dynamique moléculaire de systèmes plus complexes que le fluide binaire de Lennard-Jones.

Une partie du travail (avec le Pr. Z. Saghir) concerne les mélanges ternaires d'alcanes normaux (C_1 - C_4 - C_{12}) sous pression ($T=333$ K et $P=35$ MPa). L'objectif étant, d'une part d'évaluer la capacité des simulations moléculaires à obtenir des valeurs réalistes de la thermodiffusion pour ce type de mélange et d'autre part d'évaluer la pertinence d'une théorie « thermodynamique » de la thermodiffusion, celle dite de Firoozabadi. Pour décrire ces trois alcanes normaux, nous avons choisi deux niveaux de description moléculaire, LJ et LJC, et deux types de règles de combinaison, Lorentz-Berthelot et Kong. Les paramètres moléculaires

ont été ajustés de manière à reproduire correctement le diagramme PVT dans la gamme de température et pression étudiée ainsi que la viscosité. Les résultats ont montré que dans tous les cas le C_1 migrerait préférentiellement vers le chaud et le C_{12} vers le froid et ce de manière non négligeable. Par ailleurs l'approche LJC s'est avérée moins sensible à la règle de combinaison choisie. Comme nous l'avons déjà indiqué des échantillons ont été envoyés avec succès dans l'espace récemment. Dès que ces résultats expérimentaux, en cours d'analyse depuis leur retour sur terre, seront obtenus, une comparaison systématique sera effectuée. Pour ce qui concerne l'approche théorique, les résultats prédits sont en accord, au niveau du signe et de l'ordre de grandeur, avec ceux des simulations de dynamique moléculaires. Néanmoins, il a été montré qu'ils dépendaient fortement de l'équation d'état choisie, ainsi que d'un paramètre dont l'ajustement prête à discussion.

Une seconde partie de ce travail, dans le cadre de la thèse de Pierre-Arnaud Artola, a consisté à développer une théorie prédictive de la thermodiffusion incluant à la fois une contribution du type thermodynamique et une contribution du type « cinétique » induite par la différence de masse entre les espèces. Pour ce faire, une approche originale de type Prigogine, c'est-à-dire basée sur la variation de mobilité relative des espèces avec la température a été développée. Cependant, une telle approche, basée sur les énergies d'activation (à la Eyring), n'inclue pas explicitement une contribution dynamique car le « saut » d'une molécule d'une position à une autre ne dépend pas de sa masse. Il a donc été supposé que ces « sauts » dépendaient de la température locale ce qui permet, dans un gradient de température, d'introduire une contribution à la thermodiffusion prédite liée à la différence de masse entre les espèces. Ce modèle a été d'abord appliqué à des sphères de Lennard-Jones dont les rapports de masse et d'énergie différaient de 1 (et avec un k_{ij} différent de 1 également). Il a été obtenu un très bon accord entre résultats de simulation de dynamique moléculaire et prédictions théoriques [P25]. Les prédictions de cette nouvelle théorie ont été également évaluées relativement à des résultats expérimentaux sur le mélange eau-éthanol qui présente des singularités d'un point de vue de la thermodiffusion (changement de signe avec la concentration). Les résultats obtenus sont moins probants que sur les sphères de LJ, même si les tendances obtenues sont tout à fait raisonnables. Par exemple, le changement de signe de la thermodiffusion a été observé. Cependant, les écarts notés entre théorie et expérience peuvent être probablement expliqués. En fait, ils sont dus, entre autres, à la difficulté de correctement décrire par simulation moléculaire (pour l'estimation des énergies d'activation) les composés associés et en particulier l'eau. Or, il est apparu que les modèles moléculaires

pour l'eau et l'éthanol, bien que parmi les plus performant de la littérature [P25], n'étaient pas à même d'évaluer correctement l'enthalpie d'excès, ceci ayant forcément une importance vis-à-vis de l'estimation de la thermodiffusion.

Une troisième partie de ce travail a consisté à développer un algorithme original permettant d'évaluer la thermodiffusion à dilution infinie par dynamique moléculaire, grandeur qui n'est pas accessible par les approches classiques. Ceci, notamment dans l'objectif de pouvoir estimer le facteur de thermodiffusion dans les nanofluides. Nous avons montré qu'en mesurant la force thermophorétique qui s'applique sur une particule (soluté) plongée dans un solvant anisotherme, il est possible d'accéder directement au facteur de thermodiffusion à dilution infinie. Pour mesurer cette force induite par le gradient de température, nous avons fixé au référentiel de la boîte de simulation avec un ressort la particule de soluté. Puis, en mesurant la position de centre de masse par rapport à son point d'attache (différent du fait de la force thermophoretique), nous pouvons remonter directement à cette force induite par le gradient de température dans le solvant [P23]. Pour des nanofluides modèles, mais aussi pour des fluides de LJ, nous avons montré que cette procédure fournissait des résultats probants relativement aux extrapolations des résultats sur la thermodiffusion à concentration finie (avec une approche classique). Concernant les résultats sur ces nanofluides modèles, il a été montré que, l'amplitude de la thermodiffusion, tout comme la conductivité thermique, décroissait avec la concentration en nanoparticules. Dans le cas de systèmes dilués, il est apparu que dans tous les cas la nanoparticule avait tendance à migrer vers les zones froides et que son coefficient de thermodiffusion ne dépendait pas de la taille de cette dernière (de 0.8 à 4 nm). Enfin il a été montré que l'amplitude du phénomène s'accroissait avec la qualité du solvant, le coefficient d'autodiffusion du solvant et la conductivité thermique de la nanoparticule [P23].

IV.2) Mécanique des fluides numériques multi-échelles/multi-physiques

Dans cette partie du travail l'objectif est double. D'une part d'utiliser la dynamique moléculaire seule pour décrire la dynamique de fluides multiconstituants pour des cas où les modèles macroscopiques semblent déficients et ainsi mieux comprendre les phénomènes. Dans ce cadre s'inscrit le travail sur la ségrégation gravitationnelle en fluide anisotherme. D'autre part de coupler directement (explicitement) un simulateur de dynamique moléculaire et un simulateur de mécanique des fluides numérique (MFN) macroscopique. Ceci afin

d'utiliser la dynamique moléculaire dans les zones où il existe des difficultés d'un point de vue MFN, soit aux interfaces, au niveau des conditions aux limites

IV.2.1) Ségrégation gravitationnelle par dynamique moléculaire

Collaborations : François Montel (TOTAL, Pau)

Ces travaux ont fait l'objet des communications [C21, C24 et de la publication [P28].

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe III.3, il est difficile de simuler la dynamique de la ségrégation gravitationnelle anisotherme, faute d'un bon modèle et de la méconnaissance de certaines propriétés de transport, diffusion de masse et surtout thermodiffusion. Aussi, avons-nous développé un algorithme original permettant de simuler ce processus à l'échelle nanométrique par dynamique moléculaire. La configuration modèle que nous choisissons est la suivante : gravité orientée verticalement vers le bas, mur mou (potentiel W.C.A) en haut et en bas de la boîte de simulation, gradient de température parallèle à la gravité et système avec une large extension verticale. Pour respecter les échelles de taille relativement à un réservoir pétrolier, les simulations ont été menées avec des gravités de l'ordre de 10^{12} m.s^{-2} (afin de conserver le même $\rho g z$ que dans les réservoirs). Afin de mener à bien les simulations moléculaires, le système est d'abord porté à l'équilibre sans gravité, puis la valeur de la gravité est progressivement amenée à sa valeur finale. Enfin les simulations sont menées pendant des durées suffisamment longues pour que l'état stationnaire soit obtenu. Par ailleurs, pour les simulations impliquant un chauffage par le bas (configuration de Rayleigh-Benard), il a été vérifié que le nombre de Rayleigh associé au système simulé restait systématiquement inférieur à sa valeur critique et donc que le système était toujours stable (régime diffusif).

Pour les mélanges idéaux au sens thermodynamique (isotopiques par exemple), il est possible d'obtenir une solution analytique de la distribution des espèces à l'état stationnaire. Pour les cas anisothermes, il est nécessaire de connaître les facteurs de thermodiffusion du mélange. Nous avons donc mené des simulations de dynamique moléculaire sur ce type de mélanges (binaires, ternaires et à 10 composés) pour différentes températures, masses volumiques et différents gradient de température. Dans tous les cas les résultats obtenus à l'état stationnaire se sont montrés en très bon accord avec la solution analytique. Concernant la phase transitoire, il a été montré que celle-ci suivait bien celle d'un processus diffusif, avec

ou sans gradient de température, dont le coefficient caractéristique est celui de diffusion de masse. Ce résultat permet donc de confirmer que la dynamique de la ségrégation gravitationnelle est bien conditionnée par la diffusion de masse. Concernant l'état stationnaire, il a été également montré, dans les cas anisothermes, que la thermodiffusion modulait de manière importante la distribution des espèces. De plus, en cas de gradient thermique très grand, les résultats ont montré que la distribution des espèces pouvait être inversée, c'est-à-dire que les espèces les plus lourdes pouvaient se trouver concentrées en haut de la colonne.

Pour un mélange ternaire C1-C4-C12 en phase dense ($T=323.15\text{K}$ et $P=35\text{ MPa}$), il a été montré par cette approche, que le gradient géothermique, par le biais de la thermodiffusion, modifiait de manière extrêmement marquée la distribution des espèces par rapport au cas de ségrégation pure. Les simulations ont montré que le système soumis au gradient de température pouvait même devenir instable/ Ce type de résultat permet ainsi de confirmer, sans présupposition de la modélisation macroscopique, que l'effet thermodiffusif peut s'avérer important pour l'évaluation de la distribution initiale des espèces au sein d'un réservoir pétrolier.

IV.2.2) Couplage Dynamique moléculaire-mécanique des fluides numériques

Collaborations : M. Bugel, Pr. Jean-Paul Caltagirone (TrEFIE, Bordeaux I)

Ce travail correspond à la thèse de doctorat de Mathilde Bugel que je co-encadre avec le Pr. J.-P. Caltagirone, débutée en octobre 2006.

Les évolutions industrielles imposent une meilleure compréhension/description des écoulements aux petites échelles notamment en présence d'interface (glissement aux parois, nanobulles, dynamique de la ligne triple ...). Ce type de conditions est notamment usuel dans le cas des *Tight Gas Reservoirs*, dont les tailles de pore sont parfois nanométriques. Pour ce type de systèmes, il est souvent difficile d'exprimer correctement les conditions aux limites (ou aux interfaces) dans l'optique d'utiliser un simulateur classique de mécanique des fluides numérique. Par ailleurs, comme la simulation de type dynamique moléculaire est très gourmande en temps de calcul, il n'est pas encore possible, excepté dans certains cas ponctuels, d'utiliser uniquement des simulations moléculaires pour traiter complètement ce type de systèmes complexes. Une alternative envisageable à moyen terme est de traiter les

zones sensibles, c'est à dire difficiles à modéliser macroscopiquement, explicitement par une approche à l'échelle moléculaire. En particulier, une telle approche microscopique ne présuppose la forme des conditions aux limites ou aux interfaces. Dans ce type d'approche, nommée hybride, il faut définir une zone de recouvrement dans laquelle à la fois les équations de la mécanique des fluides macroscopiques et celles de la dynamique moléculaire sont résolues. Puis l'information est échangée entre ces deux échelles afin de les faire communiquer et interagir. C'est cette approche que nous essayons de mettre en place dans le cadre de cette thèse.

Il existe plusieurs manières d'échanger l'information entre les échelles microscopique et macroscopique. Parmi celles-ci nous avons choisi celle qui est réalisée au niveau des variables primaires (vitesse, température). De plus, afin de s'assurer de la convergence de la solution au sein des zones de recouvrement microscopique-macroscopique, nous avons appliqué une méthode itérative de type Schwarz. Enfin, au niveau microscopique, pour garder le nombre de molécules constant nous avons ajouté des murs durs. Pour éviter les effets de structure induits par la présence de ces murs à l'échelle moléculaire, nous avons introduit une force fictive permettant de compenser la présence de ces murs et ainsi réduire notablement les effets de structuration.

Pour le cas stationnaire de Couette, les résultats de cette approche hybride ont montré que le gradient de vitesse linéaire était bien obtenu dans les deux domaines (microscopique et macroscopique) après quelques itérations de Schwarz. Néanmoins, de part les incertitudes intrinsèques sur les valeurs à l'échelle moléculaire, il est nécessaire de bien choisir son critère de convergence car les écarts entre résultats microscopique et macroscopique sont toujours entachés par ces incertitudes. Il a été montré également que le cas de conduction pure était également bien appréhendé par ce type d'approche. Pour ce qui concerne les résultats sur le cas instationnaire de Couette, il a été montré que, malgré des difficultés au niveau du couplage temporel, de bons résultats par rapport à la solution analytique pouvaient être obtenus. Cependant, il a été noté qu'aux temps très courts des écarts non négligeables apparaissent entre solution analytique et solution numérique. Il est possible que ces effets soient dues au fait que la solution analytique est calculée en utilisant une équation de diffusion (parabolique) et qu'en réalité aux temps très court le comportement physique du système soit plutôt du type équation du Télégraphe (équation hyperbolique avec un terme d'ordre deux en temps).

V) Perspectives.

Les perspectives à moyen terme liées à mes activités de recherche s'inscrivent en grande partie dans la continuité des activités en cours précédemment décrites. Elles s'articulent donc principalement autour de l'utilisation de la dynamique moléculaire pour mieux estimer/prédire les propriétés thermophysiques dans les fluides et pour améliorer la modélisation de la dynamique des fluides multiconstituants, le tout ayant une forte coloration pétrolière (TOTAL). Ces perspectives sont aussi fortement connectées aux différentes collaborations en interne (au sein de la fédération de recherche IPRA) et en externe qui se sont mises en place et que j'essaierai de renforcer, voire d'étendre si nécessaire. Enfin, le cadre des projets auxquels je prends part conditionne également le contenu du travail futur : *Diffusion and Soret Coefficient* avec l'ESA et TOTAL, *Tight Gas Reservoir* avec TOTAL, *Failure and Fluid Flow in Porous Quasibrittle Materials* avec l'ERC, *Simulation des écoulements dans les réservoirs gaziers compacts et pour la séquestration des gaz à effet de serre* avec la région Aquitaine ...

Pour ce qui concerne l'aspect propriétés thermophysiques, de nombreuses pistes sont envisageables tout en gardant à l'esprit un lien avec des expériences pertinentes permettant de vérifier/analyser des points notés par le biais des simulations moléculaires. Le fait d'être au sein d'un laboratoire spécialisé dans la mesure expérimentale des propriétés thermophysiques des fluides en condition de gisement est un point fort indéniable.

Il y a en premier lieu, la continuité du travail initié sur le modèle fluide de type chaîne de sphères. L'idée étant de pouvoir construire le pendant de ce qui a été fait pour le fluide de LJ au niveau des propriétés de transport. L'objectif est, à terme, d'avoir un modèle moléculaire unique, et les corrélations/théories associées, permettant de prédire à la fois propriétés statiques et de transport dans les fluides purs de type LJC mais aussi dans les mélanges. Ce travail devra se nourrir de collaborations en interne (Equipes du Pr. C. Boned « Propriétés de Transport » et du Pr. J.L. Daridon « Comportements de Phase ») mais aussi externe (Equipe du Dr. B. Rousseau du LCP, Orsay). Le lien Dynamique Moléculaire/Théorie macroscopique de la viscosité pourra être également abordée par le biais d'une collaboration avec le Pr. S. Quiñones-Cisneros (Mexico, Mexique). Concernant les aspects plus spécifiques de la thermodiffusion du fluide de LJC, la collaboration avec les équipes composant le projet DSC (en particulier celle du Pr. Z. Saghir, Ryerson University, Canada) sera renforcée. Sur ce

sujet précis appliqué aux alcanes normaux, une collaboration est en train d'être mise en place avec l'équipe du Pr. M. Bou-Ali de l'Université de Mondragon, Espagne.

Les travaux relatifs aux interfaces au sens large seront également parmi les priorités car ces dernières sont omniprésentes dans les problématiques pétrolières. La dynamique moléculaire permet d'obtenir des informations au niveau de ces interfaces (fluide/fluide, fluide/solide et fluide/fluide/solide) difficilement accessibles expérimentalement. Elle permet également de valider/invalidier certaines théories associées à ces systèmes : théorie du gradient, effet du confinement sur les propriétés. Sur les aspects statiques, il sera intéressant de profiter de nos liens avec certaines personnes effectuant des simulations Monte-Carlo de ce type de systèmes (Dr. B. Mendiboure, LFC et Dr. M. Piñeiro, Université de Vigo, Espagne). Outre les aspects « équilibres », la dynamique moléculaire peut très probablement apporter des informations nouvelles quant aux transferts (de masse, de chaleur ...) au sein de ces systèmes avec interfaces. Il est à noter que cette thématique « Interfaces » est une des plus transversale au sein du LFC car touchant aussi les équipes « Colloïdes et Interfaces », « Milieux Poreux » et « Injection et Séquestration des Gaz Acides ». Connecté à ce thème de recherche, une thèse ministérielle, co-encadrée par le Pr. C. Boned et moi-même, a commencé à la rentrée 2008 sur le sujet « Transport dans les mélanges en milieu microporeux, une approche par dynamique moléculaire ».

Un autre point important, concerne le passage aux simulations avec des corps associés et plus particulièrement l'eau. Cette étape est difficile, car il n'existe pour l'instant pas de modèle moléculaire de l'eau globalement satisfaisant, notamment dans les cas impliquant des mélanges. Pourtant cette étape sera impérative car dans la majorité des systèmes réalistes dans le domaine pétrolier, l'eau est présente. Pour éviter le choix de modèles inadéquats, il sera nécessaire de s'appuyer sur une collaboration avec des équipes du domaine de la chimie physique « habituées » à l'eau (ISM, Bordeaux I, IPREM, UPPA).

Enfin, il existe quelques sujets de recherche liés aux propriétés thermophysiques qui mériteraient d'être analysés au travers du périscope des simulations de dynamique moléculaire : les transitions de phase liquide/solide sous cisaillement (Pr. J.L. Daridon, Dr. J. Pauly, LFC), le lumping/delumping en y incluant les propriétés dynamiques (Dr. D. Nichita, LFC), la thermodiffusion dans les colloïdes/polymère (Pr. R. Piazza, Milan, Pr. A. Würger, CPMOH, Bordeaux I) ou encore l'analyse de l'existence physique de la barodiffusion (F. Montel, TOTAL). Une tentative vers la simulation de certains bruts lourds pourra être envisagée, mais il est probable que pour ce type de système extrêmement complexe le passage

vers une approche de type simulation mésoscopique (Dissipative Particle Dynamics par exemple) soit nécessaire.

Pour ce qui concerne la partie dynamique des fluides multiconstituants en milieu poreux peu perméables, l'approche envisagée serait double. D'une part, continuer les travaux sur le couplage Dynamique Moléculaire-Mécanique des Fluides Numériques (avec M. Bugel, le Pr. J.P Caltagirone et le Pr. M. Azaiez, TrEFIE, Bordeaux I) et d'autre part poursuivre l'aspect modélisation, aidé par des simulations moléculaires. Différents points seront à regarder finement, avec encore une fois la simulation par dynamique moléculaire comme outil principal : la pertinence des approches cinétiques (avec Pr. A. Shapiro, IVC-CEP, Danemark), la nature des conditions aux interfaces fluide-solide (avec Pr. G. Lauriat, LMSM, Marne-la-Vallée) ou encore la possibilité d'utiliser des approches de changement d'échelle (Dr. P. Creux, LFC, Pr. Panfilov, ENSG, Nancy, LMA-IPRA, UPPA). Le tout, dans le but d'obtenir une formulation macroscopique acceptable et adaptée aux problèmes pétroliers (avec F. Montel, TOTAL). Dans ce cadre va démarrer une thèse que je co-encadrerai (avec le Pr. G. Pijaudier-Cabot) sur le « Transfert de masse dans les réservoirs gazeux compacts – *upscaling* de la dynamique moléculaire vers une loi de Darcy généralisée » et un post-doctorat sur la « Simulation des écoulements dans les réservoirs gazeux compacts et pour la séquestration des gaz à effet de serre ».

Enfin, afin de pouvoir mieux interagir avec les activités du LFC, et ainsi de pouvoir participer à la définition d'expériences pertinentes, il sera nécessaire d'envisager de s'impliquer partiellement dans le domaine expérimental. Ainsi, il serait probablement judicieux que je prenne part à certaines des expériences qui sont actuellement en train d'être mises en place, notamment celles de piézo-rhéologie (Dr. A. Baylaucq et Pr. C. Boned), celles d'adsorption (Dr. D. Bessieres, Dr. P. Bouriat) ou encore celles de thermodiffusion (Dr. H. Bataller).

Il est bien sûr matériellement inenvisageable d'étudier simultanément l'ensemble de ces problématiques, même si pour certaines d'entre elles, ma contribution serait « marginale » et ponctuelle. En fait, ce sont surtout les impératifs liés au monde pétrolier, dans le cadre du LFC, qui conditionneront les priorités.

Annexe

Liste des publications et communications dans des congrès :

Publications dans des journaux à comité de lecture:

- P1. J. COLOMBANI, **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL ET P.A. BOPP, *A molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium*, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 313-321, 2002.
- P2. **G. GALLIÉRO**, J. COLOMBANI, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *Evaluation de la thermodiffusion en milieu poreux nanométrique intégré par dynamique moléculaire hors équilibre directe*, Entropie 239/240, 98-102, 2002.
- P3. **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *De l'influence sur la thermodiffusion des paramètres d'un mélange binaire de sphères de Lennard-Jones par dynamique moléculaire hors équilibre*, Entropie 239/240, 93-97, 2002.
- P4. J. COLOMBANI, **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, P.A. BOPP, *Molecular dynamics of thermal diffusion in a binary mixture of alkanes trapped in a slit pore*, Phil. Mag. 83, 2087-2095, 2003.
- P5. B. WILBOIS, **G. GALLIÉRO**, J.-P. CALTAGIRONE ET F. MONTEL, *Macroscopic model of multi-component fluids in porous media*, Phil. Mag. 83, 2209-2219, 2003.
- P6. **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *Thermal diffusion sensitivity to the molecular parameters of a binary equimolar mixture, a NonEquilibrium Molecular Dynamics approach*, Fluid Phase Equi. 208, 171-188, 2003.
- P7. **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by NonEquilibrium Molecular Dynamics*, Phil. Mag. 83, 2097-2108, 2003.
- P8. **G. GALLIÉRO**, *Thermal Diffusion in Lennard-Jones fluids in the frame of the law of the corresponding states*, Fluid Phase Equi. 224, 13-22, 2004.
- P9. **G. GALLIÉRO**, O. MEDVEDEV, A.A. SHAPIRO, *Molecular Dynamics simulation of the penetration length: Application within the fluctuation theory for diffusion*, Physica A, 350, 313-337, 2005.
- P10. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, A. BAYLAUCQ, *Molecular dynamic study of the viscosity of the Lennard-Jones fluid. Application to real fluids*, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 6963-6972, 2005.
- P11. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *Influence of the mass ratio on viscosity in Lennard-Jones mixtures: The one-fluid model revisited using NonEquilibrium Molecular Dynamics*, Fluid Phase Equi. 234, 56-63, 2005.
- P12. **G. GALLIÉRO**, J. COLOMBANI, P.A. BOPP, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *Thermal diffusion in micropores by molecular dynamics computer simulation*, Physica A, 361, 494-510, 2006.
- P13. C. K. ZÉBERG-MIKKELSEN, G. WATSON, A. BAYLAUCQ, **G. GALLIÉRO**, C. BONED, *Comparative experimental and modeling studies of the viscosity behavior of ethanol + C7 hydrocarbon mixtures versus pressure and temperature*, Fluid Phase Equi, 245, 6-19, 2006.
- P14. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *The van der Waals one-fluid model for viscosity in Lennard-Jones fluids: Influence of size and energy parameters*, Fluid Phase Equi., 245, 20-25, 2006.

- P15. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *Molecular dynamics comparative study of Lennard-Jones α -6 and Exponential α -6 potentials. Application to real simple fluids (viscosity and pressure)*, Phys. Rev. E., 73, 0612201-1/9, 2006.
- P16. Y. MIYAKE, A. BAYLAUCQ, C.K. ZEBERG-MIKKELSEN, **G. GALLIÉRO**, H. USHIKI, C. BONED, *Stereoisomeric effects on volumetric properties under pressure for the system cis + trans decalin*, Fluid Phase Equi., 252, 79-87, 2007.
- P17. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *The Exponential α -6 and the Lennard-Jones α -6 fluids*. Chem. Phys., 333, 219-228, 2007.
- P18. **G. GALLIÉRO**, C. NIETO-DRAGHI, C. BONED, A.D. MACKIE, J. BONET-AVALOS, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *Molecular dynamics simulation of acid gas mixtures: comparison between several approximations*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 5238-5244, 2007.
- P19. Y. MIYAKE, C. BONED, A. BAYLAUCQ, C.K. ZEBERG-MIKKELSEN, **G. GALLIÉRO**, H. USHIKI, *Stereoisomeric effects on dynamic viscosity versus pressure for the system cis + trans decalin*, Chem. Phys. 336, 171-182, 2007.
- P20. F. MONTEL, J. BICKAERT, A. LAGISQUET, **G. GALLIÉRO**, *Initial state of petroleum reservoirs: A comprehensive approach*, J. of Petroleum Sci. and Eng. 58, 391-402, 2007.
- P21. **G. GALLIÉRO**, M. BUGEL, B. DUGUAY, F. MONTEL, *Mass effect on thermal diffusion using molecular dynamics simulations*, J. of NonEqui. Thermodynamics, 32, 251-258, 2007.
- P22. **G. GALLIÉRO**, T. LAFITTE, D. BESSIERES, C. BONED, *Thermodynamics properties of the Mie n-6 fluid: a comparison between SAFT-VR approach and Molecular Dynamics results*, J. Chem. Phys., 127, 184506-1/12, 2007.
- P23. **G. GALLIÉRO**, S. VOLZ, *Thermodiffusion in model nanofluids by molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys. 128, 064505-1/8, 2008.
- P24. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, *Dynamic viscosity estimation of hydrogen sulphide using a predictive scheme based on molecular dynamics*, Fluid Phase Equilib., 269, 19-26, 2008.
- P25. P.A. ARTOLA, B. ROUSSEAU, **G. GALLIÉRO**, *A new model for thermal diffusion : Kinetic approach*, J. Am. Chem. Soc. 130, 10963-10969, 2008.
- P26. M. BUGEL, **G. GALLIÉRO**, *Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid: an accurate correlation.*, Chem. Phys, 352, 249-257, 2008.
- P27. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, *Molecular dynamics study of the repulsive form influence of the interaction potential on structural, thermodynamic, interfacial and transport properties*, J. Chem. Phys, 129, 074506-1/9, 2008.
- P28. **G. GALLIÉRO**, F. MONTEL, *Nonisothermal gravitational segregation by molecular dynamics simulations*, Phys. Rev. E 78, 041203-1/10, 2008.
- P29. M. YOSHIMURA, C. BONED, A. BAYLAUCQ, **G. GALLIÉRO**, H. USHIKI, *Influence of the chain length on the dynamic viscosity at high pressure of some amines measurements and comparative study of some models*, J. Chem. Thermodyn., Sous presse.
- P30. **G. GALLIÉRO**, S. SRINIVASAN, Z. SAGHIR, *Estimation of thermodiffusion in ternary alkane mixtures using molecular dynamics and the irreversible thermodynamic theory*, accepté avec revision dans **High Press. High Temp.**

- P31. G. GALLIÉRO, M.M PINEIRO, B. MENDIBOURE, C. MIQUEU, T. LAFITTE, D. BESSIERES, *Interfacial properties of the Mie n-6 fluid : Molecular Simulations and Gradient Theory results*, accepté avec révision dans **J. Chem. Phys.**
- P32. G. GALLIÉRO, C. BONED, *Shear Viscosity of The Lennard-Jones Chain Fluid*, accepté avec corrections dans **Phys. Rev. E**.

Communications dans des congrès internationaux :

- C1. G. GALLIÉRO, J. COLOMBANI, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On the influence of integrated nanoporous medium on thermal diffusion of a binary mixture, a Non-equilibrium molecular dynamics approach*, 4èmes International Meeting on Thermal Diffusion, Bayreuth, Allemagne, 2000.
- C2. G. GALLIÉRO, J. COLOMBANI, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, P.A. BOPP, F. MONTEL, *A molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium*, 4èmes International Meeting on Thermal Diffusion, Bayreuth, 2000.
- C3. G. GALLIÉRO, J. COLOMBANI, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On the influence of integrated nanoporous medium on thermal diffusion of a binary mixture, a Non-equilibrium molecular dynamics approach*, 7èmes Joint European Thermodynamics Conference, Mons, Belgique, 2001.
- C4. G. GALLIÉRO, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On thermal diffusion of a Lennard-Jones binary mixture by Nonequilibrium molecular dynamics*, 7èmes Joint European Thermodynamics Conference, Mons, Belgique, 2001.
- C5. G. GALLIÉRO, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *Thermal diffusion in simple binary mixture in bulk fluid and in nanoporous medium, a NonEquilibrium Molecular dynamics approach*, Annual Meeting CCP5, Coventry, Angleterre, 2001.
- C6. G. GALLIÉRO, J. COLOMBANI, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, P.A. BOPP, F. MONTEL, *Thermal diffusion of a methane/n-decane Lennard-Jones mixture in a integrated slit pore by Molecular Dynamics*, 5èmes International Meeting On Thermal Diffusion, Lyngby, Danemark, 2002.
- C7. G. GALLIÉRO, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by NonEquilibrium Molecular Dynamics*, 5èmes International Meeting On Thermal Diffusion, Lyngby, Danemark, 2002.
- C8. G. GALLIÉRO, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *On the Soret effect of a simple binary mixture in bulk fluid and in nanoporous medium, a NonEquilibrium Molecular Dynamics approach*, 12èmes International Heat Transfer Conference, Grenoble, 2002 (Edité dans *Proceedings of the 12 Heat Transfer Conference*, ISBN 284299308X, Elsevier, pages 477-482).
- C9. G. GALLIÉRO, B. DUGUAY, J.-P. CALTAGIRONE, F. MONTEL, *Soret effect of simple binary mixtures in bulk fluid and in nanoporous medium, a NonEquilibrium Molecular dynamics approach*, Eurotherm 75, Microscale Heat Transfer 2, Reims, 2003.
- C10. S. QUINONES-CISNEROS, M. PINEIRO, G. GALLIÉRO, C. BONED, *A friction theory viscosity model for the Lennard-Jones fluid*, Thermodynamics 2005, Lisbonne, Portugal, 2005.
- C11. G. GALLIÉRO, C. BONED, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *Dynamic viscosity of mixtures: the one-fluid approximation in Lennard-Jones fluids*, 17th ECTP, Bratislava, Slovaquie, 2005.

- C12. C. K. ZÉBERG-MIKKELSEN, G. WATSON, A. BAYLAUCQ, **G. GALLIÉRO**, C. BONED, *Comparative experimental and modelling studies of the viscosity behaviour of ethanol + C7 hydrocarbon mixtures versus pressure and temperature*, 17th ECTP, Bratislava, Slovaquie, 2005.
- C13. **G. GALLIÉRO**, *Molecular simulations : Application to Transport properties*, Conference on Compositional Variation in Hydrocarbon Reservoirs, Abu Dhabi, Emirats Arabes Unis, 2006.
- C14. **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, F. MONTEL, *Mass effect on thermodiffusion using molecular dynamics simulations*, 7th International Meeting On Thermal diffusion, San Sebastian, Espagne, 2006 (Edité dans *Thermodiffusion: Basics and Applications*, ISBN 84-689-8814-6, pages 289-296).
- C15. Y. MIYAKE, A. BAYLAUCQ, C.K. ZEBERG-MIKKELSEN, **G. GALLIÉRO**, H. USHIKI, C. BONED, *Stereoisomeric Effects on Volumetric Properties Under Pressure for the System Cis- + Trans-Decalin*, ICCT, Boulder, Etats-Unis, 2006.
- C16. **G. GALLIÉRO**, B. DUGUAY, *One fluid model on mass for transport properties in denses fluid*, EMLG Annual Meeting, Barcelone, Espagne, 2006.
- C17. **G. GALLIÉRO**, *Transport properties in fluid mixtures : analysis of the one-fluid model on mass*, Thermodynamics 2007, Rueil-Malmaison, 2007.
- C18. **G. GALLIÉRO**, C. NIETO-DRAGHI, C. BONED, A.D. MACKIE, J. BONET-AVALOS, A. BAYLAUCQ, F. MONTEL, *Molecular dynamics simulation of acid gas mixtures : a comparison between several approximations*, Thermodynamics 2007, Rueil-Malmaison, 2007.
- C19. M. BUGEL, **G. GALLIÉRO**, *Correlation for predicting Lennard-Jones fluid thermal conductivity and application to real fluids*, 5th European Thermal-Sciences Conference, Eindhoven, Pays Bas, 2008.
- C20. **G. GALLIÉRO**, *Molecular description: Influence on thermodiffusion in non-polar simple mixtures*, 8th International Meeting on Thermodiffusion, Bonn, Allemagne, 2008. (Edité dans *Thermal Nonequilibrium*, ISBN 978-3-89336-523-4, pages 283-290)
- C21. **G. GALLIÉRO**, F. MONTEL, *Non-Isothermal gravitational segregation by molecular dynamics simulations*, 8th International Meeting on Thermodiffusion, Bonn, Allemagne, 2008. (Edité dans *Thermal Nonequilibrium*, ISBN 978-3-89336-523-4, pages 291-298)
- C22. P.A. ARTOLA, B. ROUSSEAU, **G. GALLIÉRO**, *New Theoretical model for thermal diffusion : Prigogine's approach revisited !*, 8th International Meeting on Thermodiffusion, Bonn, Allemagne, 2008. (Edité dans *Thermal Nonequilibrium*, ISBN 978-3-89336-523-4, pages 277-282)
- C23. **G. GALLIÉRO**, S. VOLZ, *Single-Particle thermodiffusion by molecular dynamics simulations: application to simple Lennard-Jones mixtures and nanofluids*, 8th International Meeting on Thermodiffusion, Bonn, Allemagne, 2008. (Edité dans *Thermal Nonequilibrium*, ISBN 978-3-89336-523-4, pages 299-306)
- C24. **G. GALLIÉRO**, Y. YAN, Z. SAGHIR, *Estimation Of Thermal Diffusion Coefficients For hydrocarbon Mixtures Using Molecular Dynamics And The Irreversible Thermodynamic Theory*, 18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, France, 2008.
- C25. **G. GALLIÉRO**, *New insights on thermodiffusion in non-polar mixtures using molecular dynamics simulations.*, 18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, France, 2008.
- C26. **G. GALLIÉRO**, C. BONED, *Dynamic viscosity of the Lennard-Jones Chains fluid*, 18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, France, 2008.

C27. **G. GALLIÉRO**, M. PINEIRO, B. MENDIBOURE, C. MIQUEU, T. LAFITTE, D. BESSIERES, *Molecular Simulations and Gradient theory of the interfacial properties of the Lennard-Jones and Mie fluids*, 18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, France, 2008.

Ouvrages scientifiques :

O1. SHAPIRO, **G. GALLIÉRO**, S. VAN VAERENBERGH, F. MONTEL, J.-C. LEGROS, J.-P. CALTAGIRONE, J.-L. DARIDON, Z. SAGHIR, *Multicomponent processes in crude* in: SP-1290 "Microgravity Applications Programme: Successful Teaming of Science and Industry", pp 202-213, Ed.: A. Wilson, European Space Agency, ISBN 92-9092-971-5, 2005.

Workshop/Séminaire en tant qu'invité:

- **G. GALLIERO**, *Simulation par la dynamique moléculaire de l'effet Soret*, GDR microthermique, IMFC, Besançon, 2002.
- **G. GALLIERO**, *La dynamique moléculaire, ses limites, ses possibilités. Application à l'étude de la Thermodiffusion*, GDR de Thermodynamique, CSTJF, Pau, 2002.
- **G. GALLIERO**, *Viscosity in simple fluids by nonequilibrium molecular dynamics*, Workshop Seminar, LPCM, Bordeaux, 2004.
- **G. GALLIERO**, *Molecular Dynamics simulations of thermodiffusion in micropores*, IVC-SEP Workshop, Lynbgy, Danemark, 2004.
- **G. GALLIERO**, *Dynamique Moléculaire: Applications à l'étude de propriétés de transport*, Séminaire TREFLE, Bordeaux, 2005.
- **G. GALLIERO**, *Dynamique Moléculaire: Applications à l'étude de propriétés thermophysiques*, Séminaire LIMSI, Orsay, 2006.
- **G. GALLIERO**, *Diffusion Soret de Nanoparticules par Dynamique Moléculaire*, GDR nanothermique, Arcachon, 2007.

Reproductions des publications :