

Perméation de gaz dans les polymères

1 Diffusion et solubilité

1.1 Définitions

La perméabilité d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un gaz ou un liquide. La grandeur qui représente ce phénomène est notée Pe et est le produit de deux grandeurs : la solubilité S et la diffusion D [16,17]. Elle est proportionnelle au flux de molécules traversant le polymère.

$$Pe = S(C) \times D(C) \quad (2.1)$$

La solubilité et la diffusion sont des grandeurs qui dépendent, de manière générale, de la concentration C de gaz dans le polymère. Toutefois, dans le cas de faibles concentrations, dans la limite de la loi de Henry, il est possible d'écrire :

$$Pe_0 = S_0 \times D_0 \quad (2.2)$$

où Pe_0 ne dépend finalement que de la nature du couple gaz/polymère et de la température.

Le coefficient de diffusion D

La diffusion est le processus par lequel une molécule va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère.

Considérons une membrane de polymère d'épaisseur l , de surface A en contact avec le fluide. Soit Q la quantité de pénétrant passant au travers de

la membrane au cours du temps t . On peut définir le flux J de fluide passant au travers de la membrane par unité de temps et de surface :

$$J = \frac{Q}{At} \quad (2.3)$$

La première loi de Fick [18] établit, en régime permanent, une dépendance linéaire entre le flux et le gradient de concentration ∇C de part et d'autre de la membrane :

$$J = -D\nabla C \quad (2.4)$$

où D est le coefficient de diffusion en m^2/s .

En régime transitoire, la concentration de l'espèce diffusante est fonction du temps et de la position dans la membrane. La quantité de gaz retenue dans un volume unitaire est égale à l'accroissement de la concentration en fonction du temps. C'est la deuxième loi de Fick qui s'écrit, dans le cas unidimensionnel (x) :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Cette équation différentielle est intégrable à l'aide des conditions initiales et des conditions aux limites et la solution donne le profil de concentration dans la membrane.

La nature des interactions polymère-soluté est prépondérante dans la cinétique des phénomènes de transport au sein d'une matrice polymère. L'état du polymère permet de distinguer trois types de régimes :

- la diffusion fickienne : la vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Le régime stationnaire est très vite établi.
- la diffusion non-fickienne correspond à une vitesse de diffusion très rapide par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère. Une forte dépendance aux cinétiques de gonflement de la matrice est à considérer dans les phénomènes d'absorption.
- la diffusion anormale où les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères sont comparables. La diffusion est alors fortement affectée par les micro-vides présents au sein de la matrice et par la structure géométrique du polymère.

La solubilité S

La solubilité est une propriété d'équilibre. Elle quantifie la quantité de gaz absorbée au sein du matériau en contact avec une phase gazeuse.

A température fixée, la concentration C de gaz dissous dans le polymère est reliée à la pression P par :

$$C = S(C) \times P \quad (2.6)$$

De manière courante, la concentration est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ (*polymère*) où (STP) désigne les conditions Standard de Température et de Pression pour le gaz, soit 273 K et 1 atm. Par conséquent, la solubilité est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{MPa})$.

La solubilité dépend de la concentration ou de la pression ($S(P)$). A faible concentration, l'équation (2.6) se ramène à la loi de Henry et la solubilité est alors indépendante de la concentration ou de la pression. A haute pression, plusieurs modes d'absorption peuvent intervenir, la solubilité peut alors varier avec la pression.

1.2 Les différents modes d'absorption

La solubilisation de gaz dans une matrice polymère peut se faire selon différents modes, parfois simultanément. La proportion de chacun de ces modes dans l'absorption d'un gaz varie en fonction, entre autres, de la température, de la concentration ou de l'état de gonflement du polymère.

Il existe cinq grands modes d'absorption : Henry, Langmuir, Dual-mode, Flory-Huggins et BET (Brunauer, Emmett, Teller). Chacun de ces modes correspond à des interactions dominantes. Le tableau 2.1 fait la synthèse de tous ces modes et leurs interactions prépondérantes associées.

Mode d'absorption	Interaction prépondérante
Henry	Polymère-Polymère
Langmuir	Polymère-Gaz
Dual-mode	Combinaison Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Gaz-Gaz
BET	Combinaison de Langmuir et Flory-Huggins

TAB. 2.1 – Les différents modes d'absorption et leurs interactions associées [16].

Le mode de Henry

Le gaz est considéré comme idéal. Comme il a été dit précédemment, la concentration est linéairement dépendante de la pression, telle que $C = S_0 P$.

La solubilité est constante. Les interactions gaz-gaz et les interactions gaz-polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère-polymère, ce qui est vrai à basse pression.

Le mode de Langmuir

Les interactions prépondérantes sont les interactions gaz-polymère. Les molécules de gaz se placent dans des sites privilégiés de la matrice. Une fois ces sites remplis, seule une faible quantité de molécules de gaz peut se solubiliser dans la matrice. La concentration est donnée par la relation :

$$C = \frac{C' b P}{1 + b P} \quad (2.7)$$

où C' et b sont respectivement les constantes de saturation et d'affinité des sites.

Le mode Dual-mode

Ce mode suppose l'existence de deux populations de molécules de gaz. Il combine les deux modes décrits précédemment et n'est valable que pour des pressions de gaz modérées, en l'absence d'interactions fortes. Il a été introduit pour décrire l'absorption de gaz dans des polymères vitreux.

Le mode de Flory-Huggins

Dans ce mode, les interactions gaz-gaz sont fortes par rapport aux interactions gaz-polymère. La solubilité augmente avec la pression. Deux interprétations permettent d'expliquer ce comportement : soit le polymère est plastifié par le gaz solubilisé, ce qui éloigne les chaînes les unes des autres et crée des vides où se solubilisent les molécules de gaz, soit des agrégats de gaz se forment au sein de la matrice (agrégats d'eau dans un polymère hydrophobe par exemple). La solubilité est donnée par la relation :

$$\ln \frac{P}{P^0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (2.8)$$

où ϕ_1 est la fraction volumique de gaz dans le polymère, χ est le paramètre enthalpique d'interaction gaz-polymère et P^0 la pression de référence.

Le mode BET

Ce mode est la combinaison du mode de Langmuir et de celui de Flory-Huggins. Les molécules de gaz remplissent les sites spécifiques de la matrice

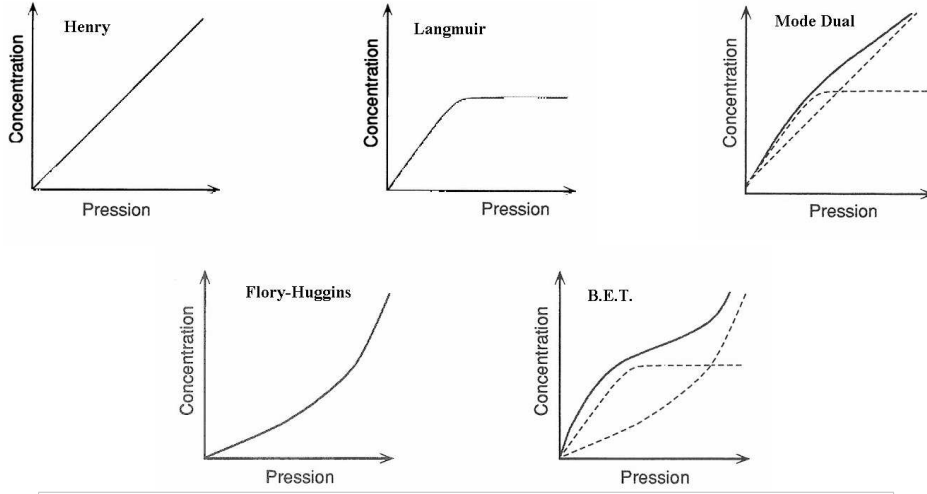


FIG. 2.1 – Courbes concentration-pression pour les différents modes d'absorption [16].

polymère puis des clusters se forment au fur et à mesure que la concentration augmente.

2 Influence de la température

Dans le cas où la relation (2.2) est vérifiée, *i.e.* où les grandeurs de transport ne dépendent pas de la pression, leur dépendance à la température peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius [16, 19] :

$$Pe_0 = Pe_0^0 \exp\left(-\frac{E_{Pe}}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$$D_0 = D_0^0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.10)$$

$$S_0 = S_0^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.11)$$

où Pe_0^0 , D_0^0 et S_0^0 sont des constantes et R la constante des gaz parfaits.

E_{Pe} est l'énergie d'activation du processus de perméation et est égal à la somme de E_D , l'énergie d'activation de la diffusion, et de ΔH_S , l'enthalpie molaire de solubilisation.

$$E_{Pe} = E_D + \Delta H_S \quad (2.12)$$

Le signe et l'amplitude de E_{Pe} dépendent des signes et des valeurs relatifs de E_D et ΔH_S . Comme la diffusion augmente toujours avec la température,

E_D est toujours positif. A l'inverse, ΔH_S dépend de la nature des interactions gaz/polymère. On peut décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gaz en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. On introduit alors l'enthalpie molaire de condensation ΔH_{cond} et l'enthalpie molaire partielle de mélange ΔH_1 :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_1 \quad (2.13)$$

Pour des gaz supercritiques à température ambiante, CH_4 par exemple, il est raisonnable de considérer que l'enthalpie de condensation est très faible, voire inexistante. ΔH_S dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange ΔH_1 . Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère), ΔH_1 est positif et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (2.11) et (2.2).

Pour des gaz sous critiques à température ambiante, comme CO_2 , H_2S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation ΔH_{cond} est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et ΔH_{cond} est négative ainsi que ΔH_S . La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de E_D et ΔH_S , si bien que quand la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz/polymère.

3 Influence de la pression

La dépendance de la perméabilité à la pression varie grandement selon les systèmes et la gamme de pression étudiés. Pour des gaz peu solubles, dont la température critique est basse (inférieure à la température ambiante), les coefficients de diffusion et la solubilité sont indépendants de la pression, et le régime de Henry s'étend jusqu'à des pressions élevées.

Pour les gaz, dont la température critique est plus haute, cela n'est vrai que pour des pressions faibles. A des pressions plus importantes, des déviations peuvent être observées, dues à la non-idéalité du gaz. Il est possible alors d'écrire l'équation 2.6 comme :

$$C = S(T) \times f \quad (2.14)$$

avec la fugacité f du gaz. Cependant lorsque les concentrations en gaz sont plus élevées, d'autres modèles thermodynamiques doivent être adoptés, qui

prennent en compte la dépendance de la solubilité vis-à-vis de la concentration $S(T, C)$.

Le coefficient de diffusion est, quant à lui, affecté par deux phénomènes opposés. Sous l'effet de la pression, la matrice a tendance à se resserrer et combler les espaces libres où les molécules de gaz peuvent se déplacer. Mais, la pression fait aussi augmenter la concentration en molécules, ce qui peut plastifier le polymère et faire augmenter le volume libre. Naito *et al.* [20] propose la relation suivante pour décrire le coefficient de diffusion :

$$D(P, C) = D_0 \exp(\beta P + \alpha C) \quad (2.15)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion quand $P \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, β est un terme négatif qui représente la densification de la matrice polymère sous l'effet de la pression, et α représente le terme d'accroissement de la concentration par la plastification du polymère.

4 Influence de la cristallinité

Le modèle à deux phases de Michaels *et al* [21] sert de base pour de nombreux modèles de perméabilité des polymères. Michaels a montré que la solubilisation et la diffusion de gaz ne s'effectuent que dans les régions amorphes, dans le cas de polymères à structure sphérolithique, comme le polyéthylène. Les régions cristallines ne permettent pas de solubiliser des molécules de gaz et n'influencent pas non plus le mode d'absorption de la phase amorphe. Concernant la diffusion, les zones cristallines jouent le rôle d'obstacle en rallongeant le parcours des molécules de gaz et en réduisant la mobilité des chaînes dans la phase amorphe, à cause des chaînes piégées dans les parties cristallines adjacentes. Le modèle à deux phases introduit le facteur de tortuosité τ et le facteur d'immobilisation β . Les coefficients de solubilité et de diffusion, pour une fraction volumique de zones cristallines α , s'écrivent alors :

$$S_\alpha = (1 - \alpha) S_{amorphe} \quad (2.16)$$

$$D_\alpha = \frac{D_{amorphe}}{\beta\tau} \quad (2.17)$$

où $S_{amorphe}$ et $D_{amorphe}$ sont les coefficients de solubilité et de diffusion du polymère 100% amorphe dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le terme de tortuosité τ est un facteur purement géométrique qui traduit le fait que la molécule diffusante doit faire un chemin plus long pour

diffuser dans un semi-cristallin par rapport à un polymère amorphe, pour éviter les zones cristallines. Michaels *et al.* [21] reportent des valeurs de tortuosité s'échelonnant de 2,0 à 5,1 pour différents polyéthylènes dont le taux de phase amorphe varie. Le terme d'immobilisation β dépend beaucoup de la température. Il traduit la faible mobilité des chaînes de la phase amorphe aux abords de la phase cristalline, et plus généralement le fait que les parties cristallines forment un réseau, d'une certaine rigidité, qui gêne la relaxation des zones amorphes. Les termes d'immobilisation estimés par Michaels [21] pour différents polyéthylènes sont compris entre 1,2 et 2,5.

Il est important de souligner que si ce modèle est totalement vérifié pour le polyéthylène, il n'est pas valable pour tous les polymères, comme le polyéthylène téréphtalate par exemple [22].

5 Techniques expérimentales

La détermination des coefficients de perméabilité, diffusion et solubilité peut se faire par différentes techniques expérimentales. Deux méthodes sont présentées ici : la méthode du « temps retard » et les essais de sorption-désorption. La première permet d'accéder au coefficient de diffusion et à la perméabilité. La sorption-désorption donne la solubilité et le coefficient de diffusion. Le troisième coefficient est déduit des deux premiers.

5.1 Méthode du « temps retard »

Cette méthode consiste à mesurer, au cours du temps, la quantité de gaz diffusant $Q(t)$ qui a traversé la membrane de polymère, d'épaisseur l et de surface A . En régime permanent et tant que la loi de Henry est valide, le flux de gaz J traversant la membrane est constant et vaut :

$$J = Pe \frac{\Delta P}{l} \quad (2.18)$$

où ΔP est le gradient de pression imposé de part et d'autre de la membrane. La quantité $Q(t)$ de gaz ayant traversé la membrane pendant le temps t est donc :

$$Q(t) = AJt = APe \frac{\Delta P}{l} t \quad (2.19)$$

De manière générale, la pression P imposée en amont de la membrane est beaucoup plus grande que celle en aval, qu'on considère comme nulle. L'expression précédente se simplifie et permet de déduire le coefficient de perméabilité :

$$Pe = \frac{Q(t)l}{AtP} \quad (2.20)$$

A partir de la deuxième loi de Fick (équation (2.5)), il est possible de montrer, qu'aux temps longs, la quantité de gaz ayant traversé la membrane est linéaire avec le temps, traduisant l'établissement du régime permanent (figure 2.2). On a :

$$Q(t) = \frac{DC_\infty}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2.21)$$

où C_∞ est la concentration de gaz en amont.

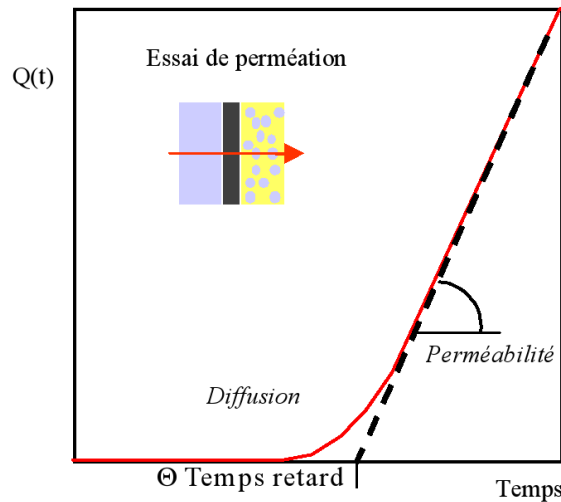


FIG. 2.2 – Evolution temporelle de la quantité de gaz ayant traversé la membrane au cours d'une expérience de « temps retard ».

L'asymptote coupe l'axe des abscisses à $t = \Theta = l^2/6D$ et le coefficient de diffusion se déduit de la mesure de Θ . La pente de l'asymptote est proportionnelle au coefficient de perméabilité Pe par la relation (2.20). Enfin, la solubilité se déduit en faisant le rapport de Pe et D .

5.2 Essais de sorption-désorption

Dans la méthode de sorption-désorption, ou gravimétrie, une membrane de polymère est plongée dans un bain de gaz diffusant. La masse $m(t)$ de l'échantillon est mesurée régulièrement afin de tracer son évolution au cours du temps. A l'équilibre, elle atteint un palier de valeur m_∞ . Le volume de gaz absorbé V_∞ est alors (en cm^3 STP) :

$$V_\infty = 22400 \frac{m_\infty - m_{t=0}}{M_{\text{gaz}}} \quad (2.22)$$

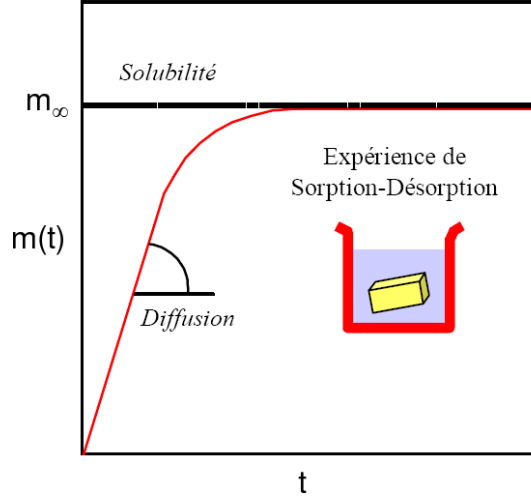


FIG. 2.3 – Evolution temporelle de la masse de diffusant absorbée dans la membrane de polymère dans une expérience de sorption-désorption.

où le coefficient 22400 est le volume molaire d'un gaz dans les conditions standard de température et de pression. La solubilité se calcule simplement ensuite par :

$$S = \frac{V_{\infty}}{PV_{pol}} \quad (2.23)$$

avec le volume de polymère V_{pol} et P la pression de gaz appliquée.

La résolution de la deuxième loi de Fick, dans le cas où la diffusion est unidimensionnelle, donne l'expression suivante pour la concentration [16] :

$$\frac{C(t)}{C_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (2.24)$$

L'intégration de l'équation (2.24) sur l'espace donne l'évolution de la masse de gaz m en fonction du temps [16] :

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (2.25)$$

La valeur du rapport t/l^2 pour laquelle $m(t)/m_{\infty} = 1/2$ est :

$$\left(\frac{t}{l^2}\right)_{1/2} = \frac{1}{D} \left[-\frac{1}{\pi^2} \ln\left(\frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{16}\right)^9\right) \right] \quad (2.26)$$

Le coefficient de diffusion se déduit donc simplement de cette relation.

Chapitre 3

La modélisation moléculaire

1 De la thermodynamique statistique à la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques de simulation, qui, s'appuyant sur la description microscopique de systèmes, permettent d'accéder à différentes grandeurs thermodynamiques et de transport observables à l'échelle macroscopique.

Dans un système de N particules en mouvement, leurs positions, leurs orientations relatives, ainsi que leurs vitesses respectives, évoluent au cours du temps. L'ensemble des configurations accessibles à un système est appelé *espace des configurations*. Lorsque les vitesses des particules sont prises en considération, on parle d'*espace des phases*.

Soit une observable thermodynamique \mathcal{A} qui dépend de la configuration Γ dans laquelle le système se trouve. Puisque la configuration des particules évolue au cours du temps t , la grandeur $\mathcal{A}(\Gamma)$ évolue aussi. Ainsi, la grandeur mesurable expérimentalement, que l'on note \mathcal{A}_{obs} , peut s'écrire :

$$\mathcal{A}_{obs} \approx \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{temps} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt. \quad (3.1)$$

Dans l'approximation classique, les équations de Newton régissent la physique des particules et permettent de prédire leur évolution temporelle. La *Dynamique Moléculaire* s'appuie sur ces équations en les intégrant sur des pas de temps très courts, de l'ordre de 10^{-15} s. En supposant le temps de simulation suffisamment long, il est alors possible d'évaluer l'intégrale de $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ de l'équation (3.1) et d'en déduire \mathcal{A}_{obs} .

Mais la thermodynamique statistique montre que si on laisse le système évoluer indéfiniment, il passera par une multitude de configurations

qui contribuent à la grandeur moyenne \mathcal{A}_{obs} . Dès lors, on peut s'affranchir de la notion de temps et envisager d'évaluer \mathcal{A}_{obs} par une moyenne d'ensemble. Ce type d'approche est à l'origine de la méthode de *Monte Carlo*. Au cours de la simulation, différentes configurations sont générées, par des déplacements aléatoires d'atomes et la contribution de la nouvelle configuration à la moyenne \mathcal{A}_{obs} est calculée. Ainsi, avec $\rho(\Gamma)$ la densité de probabilité de la configuration Γ , on peut écrire :

$$\mathcal{A}_{obs} = \sum_{\Gamma} \mathcal{A}(\Gamma)\rho(\Gamma) \quad (3.2)$$

Dans les deux cas, le principe est de créer une collection de configurations Γ utilisée pour le calcul des moyennes. La clé de ces méthodes de simulation réside donc essentiellement dans les algorithmes de génération d'une nouvelle configuration et dans la modélisation des interactions entre particules, *i.e.* la qualité du *champ de forces* (section 3).

2 Les ensembles statistiques

Tout système réel est soumis à un certain nombre de contraintes extérieures comme la température ou la pression, qui conditionnent son état (liquide, vapeur, etc. . .). La combinaison de ces contraintes permet de construire un ensemble statistique, c'est-à-dire un ensemble de configurations accessibles au système étudié. La densité de probabilité $\rho(\Gamma)$, introduite dans l'équation (3.2), dépend de l'ensemble statistique dans lequel s'effectue la simulation.

De manière générale, on peut définir pour chaque ensemble statistique une fonction de partition Q_{ens} et une fonction w_{ens} telles que :

$$\rho_{ens}(\Gamma) = w_{ens}(\Gamma)/Q_{ens} \quad (3.3)$$

$$Q_{ens} = \sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma) \quad (3.4)$$

La moyenne d'ensemble $\langle \mathcal{A} \rangle_{ens}$ s'écrit alors :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{ens} = \frac{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma)\mathcal{A}(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma)} \quad (3.5)$$

Trois ensembles statistiques sont présentés ci-après : l'ensemble de Gibbs, l'ensemble Grand Canonique et l'ensemble osmotique. Ils ont été largement utilisés dans notre travail. Les deux premiers sont bien connus dans la littérature et sont décrits de manière qualitative ci-dessous. L'ensemble osmotique est décrit plus en détail, avec l'établissement de la fonction de partition associée à cet ensemble.

2.1 L'ensemble de Gibbs

Un équilibre diphasique se caractérise par l'égalité des pressions P , des températures T et des potentiels chimiques μ de chaque constituant, dans chaque phase. Pour simuler ce type d'équilibre, il serait intéressant de pouvoir imposer chacune de ces trois grandeurs dans un ensemble μPT . Mais un tel ensemble statistique n'existe pas car toutes les grandeurs fixées sont intensives. Il n'y a donc pas de limites pour le volume ou le nombre de particules.

L'ensemble de Gibbs, introduit par Panagiotopoulos [15], permet de résoudre ce problème. S'appuyant sur deux boîtes qui représentent chacune une phase, le nombre total de particules N , la pression et la température sont fixés. Il est important de souligner que cet ensemble NPT ne permet de simuler des équilibres diphasiques que dans le cas de systèmes multiconstituants. Pour un équilibre mono-constituant, la région diphasique est une ligne dans le plan P-T et il est très improbable de pouvoir se placer dessus. L'ensemble de Gibbs NVT où le volume V est fixé à la place de la pression doit être utilisé dans ce cas. L'égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases est assurée par le transfert de molécules d'une boîte à l'autre.

Il n'y a aucune interface entre les deux boîtes représentant les deux phases. La raison est qu'à l'échelle de la modélisation moléculaire, une interface explicite (une seule boîte avec les deux phases coexistantes) occuperait une grande partie de la boîte, compte tenu de la dimension des boîtes de simulation en modélisation moléculaire ($\sim 10\text{-}50$ Å de côté). Des modélisations avec une interface explicite sont possibles [23] mais exigent d'avoir des boîtes beaucoup plus grandes ce qui augmente le temps de calcul.

Dans le cadre de notre étude de la solubilité de gaz dans une matrice polymère, seule la phase polymère est d'intérêt. L'ensemble de Gibbs oblige à modéliser explicitement la phase gaz. Si la simulation de cette phase gaz est indispensable dans l'étude des équilibres liquide-vapeur, elle n'apporte pas d'informations dans le cadre de notre travail mais représente plutôt une perte en temps de calcul. De plus, certaines précautions doivent être prises. Toutes les molécules sont susceptibles de transférer d'une boîte à l'autre, y compris les longues chaînes de polymère. S'il est possible de supprimer une chaîne de la phase polymère pour la créer dans la phase gaz, le mouvement inverse est impossible à réaliser compte-tenu de la longueur de la chaîne et de la densité du milieu. De plus, la pression de vapeur saturante des polymères est quasi-nulle. Le transfert de ces molécules d'une phase à l'autre est donc interdit à ces molécules [11] dans nos simulations.

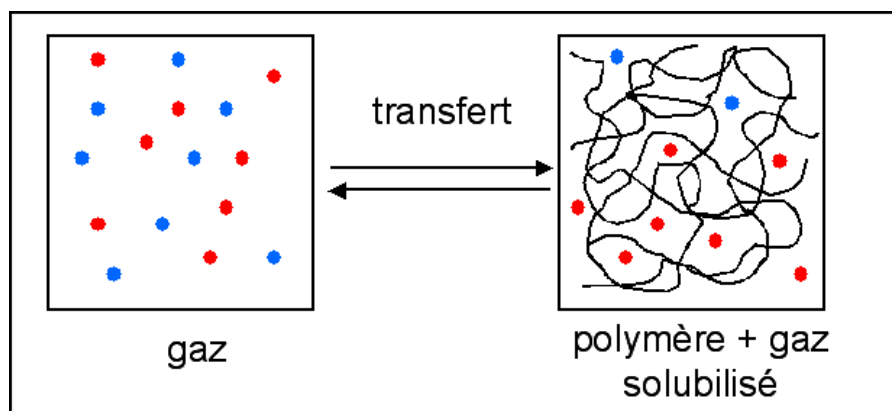


FIG. 3.1 – Représentation de l'ensemble de Gibbs NPT : une phase gaz et une phase « gaz/polymère » entre lesquelles les molécules de gaz s'échangent.

2.2 L'ensemble Grand Canonique

Lorsque la phase vapeur est un mélange de gaz, imposer le nombre total de particules, comme dans l'ensemble de Gibbs NPT , ne permet pas de contrôler précisément la composition chimique qui est alors un résultat du calcul. Pour pouvoir maîtriser la composition chimique, il est possible d'imposer le potentiel chimique de chaque constituant du gaz. Il convient alors de fixer le volume pour avoir un ensemble statistique non dégénéré. Il s'agit de l'ensemble Grand Canonique μVT .

Il permet de modéliser un réservoir virtuel de gaz, à température et potentiel chimique fixés, en équilibre avec une seule phase de volume constant. Des particules sont insérées ou détruites dans la boîte pour maintenir le potentiel chimique constant.

Cependant, dans le cadre des systèmes « gaz/polymère », l'inconvénient majeur de cet ensemble est qu'il ne permet de travailler qu'à volume imposé, c'est-à-dire à déformation nulle. Ce cas se présente lorsque la phase amorphe est totalement contrainte, soit par la phase cristalline, soit par des parois indéformables qui confinent la phase amorphe. Le gonflement de la phase amorphe, sous l'effet de la solubilisation des gaz, est alors impossible.

Le potentiel chimique du gaz n'est pas connu *a priori*. Il peut être déterminé par une simulation NPT préalable de la phase vapeur, au cours de laquelle des tests d'insertion de Widom sont tentés. Ils permettent le calcul du potentiel chimique dans les conditions de température et de pression imposées.

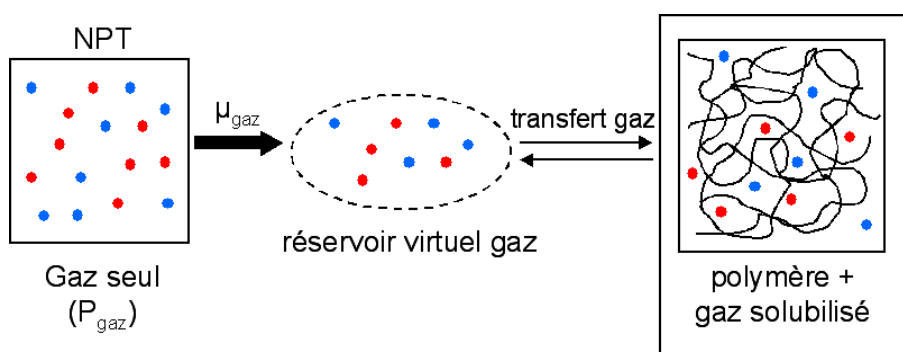


FIG. 3.2 – Représentation de l'ensemble Grand Canonique : une phase « gaz + polymère » (à droite), de volume fixe, qui échange des molécules de gaz avec un réservoir virtuel dont le potentiel chimique de chaque constituant est fixé. Ce dernier est déterminé par une simulation *NPT* préalable de la phase gaz.

2.3 L'ensemble osmotique

Description de l'ensemble osmotique

L'ensemble Grand Canonique ne répond pas exactement au problème posé par la solubilisation de gaz dans une phase amorphe polymérique soumise à une contrainte connue. Il permet la gestion de mélanges gazeux mais la phase ne peut pas subir de déformations. Afin de pouvoir répondre à ces deux limitations un troisième ensemble a été implémenté et utilisé : l'ensemble osmotique.

L'ensemble osmotique correspond à un cas très particulier des systèmes diphasiques à plusieurs constituants. Supposons qu'il existe une paroi poreuse entre les deux phases, qui ne laisse passer qu'un certain nombre p de composés sur les n ($1 \leq p < n$). Les $n - p$ autres composés sont confinés dans une seule phase, et leur nombre est constant. L'équilibre thermodynamique des phases est assuré par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des p constituants se trouvant de part et d'autre de la paroi poreuse, ainsi que l'égalité des températures.

Dans le cadre de la simulation de ce système, seule la phase contenant tous les n composés est considérée. Les potentiels chimiques $\mu_{i=1\dots p}$ des p composés sont imposés. La boîte de simulation échange de la chaleur avec un bain à la température T et est soumise à une contrainte isotrope σ . Cette contrainte est généralement égale à la pression mais elle peut également inclure une contrainte externe (comme celle des armatures métalliques) ou une contrainte

interne (comme celle du réseau de cristallites sur la phase amorphe). Pour chacun des $n-p$ constituants ne pouvant traverser la paroi poreuse, le nombre de molécules $N_{j=p+1..n}$ est constant *i.e.* $dN_{p+1} = \dots = dN_n = 0$. Au contraire de l'ensemble μ P T qui serait dégénéré, l'ensemble osmotique comprend donc des paramètres extensifs fixés qui lèvent la dégénérescence.

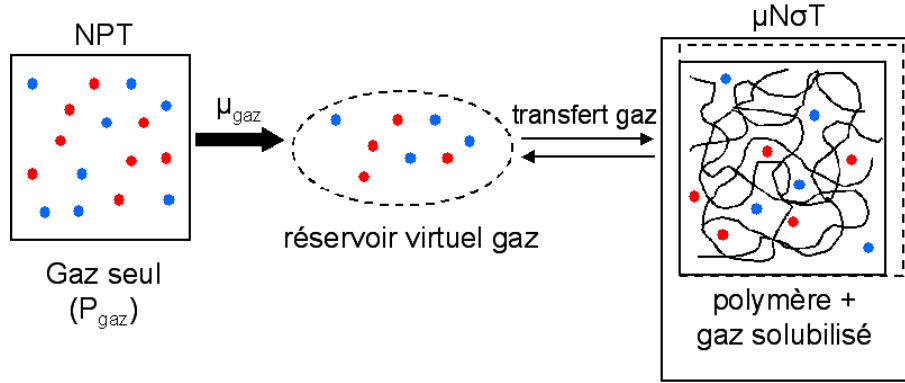


FIG. 3.3 – Représentation de l'ensemble osmotique : une phase « gaz + polymère », soumise à une contrainte isotrope σ , qui échange des molécules de gaz avec un réservoir virtuel où le potentiel chimique de chaque constituant est fixé. Ces derniers sont déterminés par une simulation NPT préalable de la phase gaz.

Thermodynamique de l'ensemble osmotique

L'énergie potentielle U d'un système est donnée par la relation classique de la thermodynamique :

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i - \sigma dV \quad (3.6)$$

où S est l'entropie et V est le volume. Cette expression se développe dans le cas de l'osmose en :

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^p \mu_i dN_i + \sum_{j=p+1}^n \mu_j dN_j - \sigma dV \quad (3.7)$$

Le terme $\sum_{j=p+1}^n \mu_j dN_j$ est nul puisque le nombre de molécules des $n-p$ derniers constituants est constant.

Définissons la fonction d'état Ω associée au système :

$$\Omega = U - TS + \sigma V - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i. \quad (3.8)$$

Sa dérivée $d\Omega$ vaut d'après (3.7) :

$$d\Omega = -SdT + Vd\sigma - \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i \quad (3.9)$$

Formalisme statistique de l'ensemble osmotique

Un ensemble statistique est une collection de \mathcal{A} états microscopiques. Chaque état microscopique échange avec les autres états des particules des p constituants, de l'énergie totale E et du volume V . Ainsi le nombre de particules total de chaque constituant i , \mathcal{N}_i , l'énergie totale du système \mathcal{E} et le volume total \mathcal{V} de l'ensemble restent constants.

Le nombre total d'états microscopiques \mathcal{A} est :

$$\mathcal{A} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} \quad (3.10)$$

où \sum_i représente la sommation sur toutes les valeurs de nombre de particules du constituant i , N_i prises par l'ensemble des états. De même, \sum_k et \sum_V représentent la sommation sur toutes les valeurs discrètes d'énergie E_k et de volume V prises par l'ensemble des états. Enfin, a_{Vik} est le nombre d'états ayant mêmes V , N_i et E_k .

Les contraintes imposées au système sont :

– l'énergie totale de l'ensemble :

$$\mathcal{E} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} E_k \quad (3.11)$$

– le nombre total de particules dans l'ensemble de chaque constituant i parmi les p dont le potentiel chimique est fixé :

$$\mathcal{N}_i = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} N_i \quad (3.12)$$

– le volume total des boîtes de l'ensemble :

$$\mathcal{V} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} V \quad (3.13)$$

Le nombre de façons d'arranger les \mathcal{A} états en groupes de a_{Vik} éléments est $W(\mathbf{a})$:

$$W(\mathbf{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_{Vik} a_{Vik}!} \quad (3.14)$$

Parmi les $W(\mathbf{a})$ distributions des a_{Vik} possibles, le principe de l'égalité à priori des probabilités stipule que chacune est équiprobable et doit avoir un poids identique aux autres dans le calcul des moyennes d'ensemble. La probabilité de trouver le système dans un état l est alors :

$$P_l = \frac{\bar{a}_l}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_l(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (3.15)$$

Cela permet d'accéder au calcul d'une grandeur thermodynamique G :

$$\langle G \rangle = \sum_i G_i P_i \quad (3.16)$$

Il existe une distribution la plus probable qui maximise le nombre d'arrangements $W(\mathbf{a})$. Cette configuration est notée $\mathbf{a}^* = \{a_l^*\}$. L'hypothèse est faite que la contribution de cette configuration à la probabilité P_l est prépondérante sur toutes les autres configurations et il est possible alors d'écrire :

$$P_l = \frac{\bar{a}_l}{\mathcal{A}} \simeq \frac{a_l^*}{\mathcal{A}} \quad (3.17)$$

Pour évaluer la grandeur moyenne $\langle G \rangle$, il suffit donc de déterminer la configuration \mathbf{a}^* qui maximise $W(\mathbf{a})$ (ou de façon équivalente son logarithme). Le problème posé se résume à maximiser une fonction dépendante de multiples variables, liées entre elles par les contraintes de l'ensemble osmotique (équations (3.10) à (3.13)). La méthode employée est celle des multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial}{\partial a_{Vik}} \left(\ln W(\mathbf{a}) - \alpha(F_{\mathbf{a}} - \mathcal{A}) - \beta(F_E - \mathcal{E}) - \sum_{i=1}^p \gamma_i(F_{N_i} - \mathcal{N}_i) - \delta(F_V - \mathcal{V}) \right) = 0 \quad (3.18)$$

où $F_{\mathbf{a}}$, F_E , F_{N_i} et F_V sont les membres de droite des expressions (3.10), (3.11), (3.12) et (3.13) respectivement et α , β , δ et γ_i les multiplicateurs de Lagrange.

Dans la dérivée, la contribution de $\ln W(\mathbf{a})$ peut être approximée, en utilisant la formule de Stirling $\ln(N!) \simeq N \ln(N) - N$ quand N est grand, par :

$$\frac{\partial \ln W(\mathbf{a})}{\partial a_{Vik}} = \ln \mathcal{A} - \ln(a_{Vik}) \quad (3.19)$$