



Mémoire de Master2
Master 2 : Énergie et Matériaux

Titre :
**Modélisation numérique des interactions
surface/molécules : Application aux carbones
nanoporeux**

Edgar Chuta

Université d'Orléans, CNRS, CRMD, FRE 3520,
1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

4 septembre 2013

Table des matières

I	Recherche Bibliographique	1
1	Adsorption	2
1.1	Adsorption Physique	2
1.2	Adsorption Chimique	2
1.3	Isothermes d'adsorption	2
1.4	Potentiels l'adsorption	3
1.5	Adsorbants	5
1.5.1	Charbons actifs	5
1.5.2	Zéolithes	5
1.6	Classification de la porosité	5
2	Simulations numériques : Grand Canonical Monte Carlo	7
2.1	Principe général	7
2.2	Éléments de la physique statistique	8
2.2.1	Constante de Boltzmann	8
2.2.2	Ensembles	8
2.3	Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide	9
2.3.1	Conditions aux limites périodiques	9
2.3.2	Détail d'une simulation	10
II	Expériences numériques	13
3	Expériences numériques	14
3.1	Introduction	14
3.2	Cadre théorique optimal du problème	14
3.3	Propriétés physiques de l'hydrogène et du carbone	15
3.4	Représentation des interactions entre les espèces	15

3.5	Espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique	17
3.5.1	Mouvement	18
3.5.2	Création	19
3.5.3	Suppression	19
3.5.4	Monte Carlo	19
3.6	Calculs et logiciels utilisés	20
3.6.1	Geany	20
3.6.2	Discovery Studio Viewer	20
3.6.3	Calculs	20
3.6.4	Description des calculs	20
3.7	Résultats	22
3.8	Travaux en cours	24
 III Conclusion et perspective		25
 4 Synthèse		26
 5 Perspective		27
 Appendices		28
 A Calcul parallèle avec MPI		29
A.1	Simulation numériques	29
A.2	Parallélisation	29
A.2.1	Niveaux de parallélisme et granularité	30
A.2.2	Programmes parallèles	30
A.2.3	Étapes de la parallélisation	31
A.2.4	Objectifs du processus de parallélisation	31
A.3	Présentation d'environnement MPI	32
A.3.1	Description	32
A.3.2	Communications point à point	33
A.3.3	Communications collectives	33
 B Fonctions de communications collectives sous MPI		34
B.1	Diffusion générale MPI_BCAST	34

B.2 Synchronisation globale : MPI_BARRIER	34
B.3 Réduction collective	34
C Détaille du fichier entrée	35
D Détaille du fichier host	36
E Détaille du fichier mc-config	37
F Détaille du fichier output	38

Table des figures

1.1	Classification des isothermes selon Brunauer <i>et al.</i> [Brunauer, 1944].	3
1.2	Potentiel de Lennard-Jones 12-6.	4
2.1	Convention de la troncature sphérique.	10
2.2	Schéma montrant la variation de l'énergie d'interaction.	11
2.3	Configuration d'un déplacement élémentaire.	11
3.1	Condition aux limites périodiques.	16
3.2	Types de déplacements possibles.	18
3.3	Diagramme de flux de modélisation Monte Carlo	21
3.4	Position des atomes des nanotubes de carbones.	22
3.5	Position des atomes d'hydrogène.	23
3.6	Position des "host & guest"	23
3.7	Nombre moyen des atomes vs nombre d'iterations avec MPI.	23

Liste des tableaux

3.1 Paramètres du champ de forces utilisé.	15
--	----

Première partie

Recherche Bibliographique

Chapitre 1

Adsorption

1.1 Adsorption Physique

La physisorption de gaz dans des adsorbants microporeux est utilisée dans plusieurs applications telles le stockage des gaz [Coasne et al., 2002], la séparation et la purification des gaz [Cao and Wu, 2005]. L'adsorption d'un gaz (adsorbât) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases.

L'adsorption est dite **adsorption physique** lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Le terme **surface** correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. L'adsorption physique repose sur le **potentiel de paire** $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par Équation 1.1 :

$$U(r) = - \int_0^r F(r) dr \quad (1.1)$$

1.2 Adsorption Chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'absorbât [Webb, 2003]. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 600 [KJ/mol] (environ 80 [KJ/mol] dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'absorbât.

1.3 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un

échantillon donné dépend de la température T , de la pression P de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allures (voir Figure 1.1).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbâts et l'adsorbant.

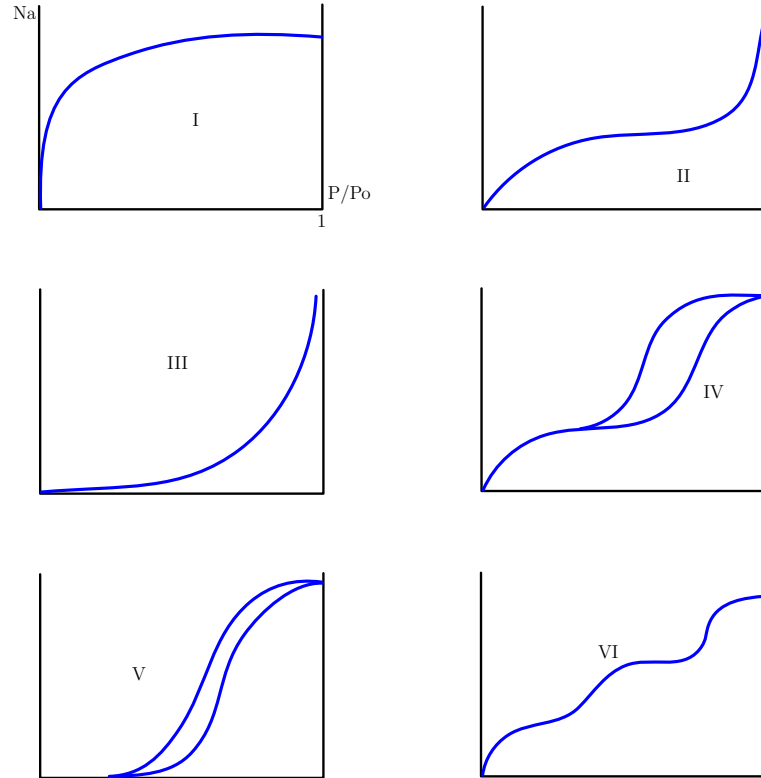


FIGURE 1.1 – Classification des isothermes selon Brunauer *et al.* [Brunauer, 1944].

où N_a est le nombre d'atomes adsorbé dans une surface.

1.4 Potentiels l'adsorption

L'adsorption des gaz par les solides est le résultat de l'existence de forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent très complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [Sweetman and Quirke, 2001, Rapaport, 2004, Griebel et al., 2007](voir Figure 1.2) :

$$U^{ij}(r^{ij}) = 4\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

avec r^{ij} la distance entre deux particules i et j , ϵ^{ij} le paramètre énergétique du potentiel de Lennard-Jones (correspondant au fond de puits) σ^{ij} la distance à laquelle ce potentiel est quasiment

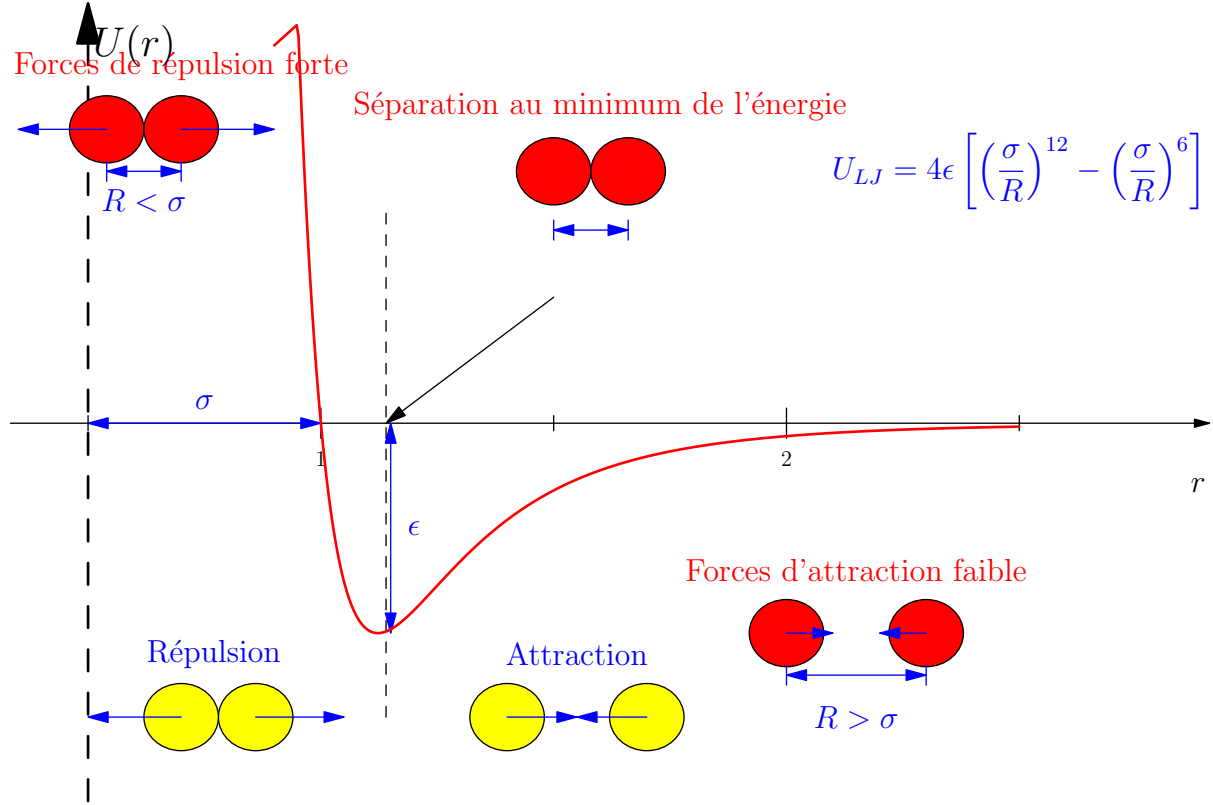


FIGURE 1.2 – Potentiel de Lennard-Jones 12-6.

nul. Et toutes les interactions électrostatiques avec des charges partielles :

$${}^c\varphi^{ij}(r^{ij}) = \frac{C_i C_j}{4\pi\epsilon_0 r^{ij}} \quad (1.3)$$

où i et j sont des sites de charge (ne coïncide pas nécessairement avec tous les sites LJ), avec la charge C sur les molécules différentes, ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le paramètre pour le mélange sont calculés à partir des règles de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\epsilon^{ij} = \xi^{ij} \sqrt{\epsilon^{ii} \epsilon^{jj}} \quad (1.4)$$

$$\sigma^{ij} = \frac{\sigma^{ii} + \sigma^{jj}}{2} \quad (1.5)$$

avec ξ^{ij} un paramètre à ajuster sur des données expérimentales. Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif $\frac{1}{r^6}$, dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif $\frac{1}{r^{12}}$ devenant important aux faibles distances. Les modèles moléculaires d'Adsorbât sont construits à partir d'au moins un site LJ, avec la position, (r^{0i}) , de chaque site fixe par rapport au centre de masse et l'orientation de la molécule. L'interaction entre les deux (différents) molécules, α et β , est alors simplement la somme de la LJ individuel et la charge pair-interactions [Sweatman and Quirke, 2001].

$$\phi_{\alpha\beta} = \sum_{i_{\alpha}j_{\beta}} \phi_{ij}^{LJ} + \phi_{ij}^C \quad (1.6)$$

1.5 Adsorbants

1.5.1 Charbons actifs

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau. La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400°C et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau du départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. La activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique (oxydation à haute température avec l'air) et l'activation chimique (agent chimique H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale). La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

1.5.2 Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Structuralement, une zéolithe est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisées. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium $[\text{AlO}_4]^{5-}$ et d'oxyde de silicium $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca). L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaire confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaire. La taille des pores ainsi définie est variable selon la taille et la nature de cation compensant la valence des tétraèdres de départ.

1.6 Classification de la porosité

Selon la classification de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [Haber, 1991], on a trois types de porosité :

1. les pores de largeur excédant 50 [nm] appelés macropores.

2. les pores de largeur compris entre 2 et 50 [nm] appelés mesopores.
3. les pores de largeur inférieur à 2 [nm] appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

Chapitre 2

Simulations numériques : Grand Canonical Monte Carlo

2.1 Principe général

Cette méthode de simulation numérique, dont les fondements s'appuient sur la mécanique statistique, permet de relier certains paramètres microscopiques et des grandeurs macroscopiques mesurables par l'expérience.

Il s'agit d'établir une suite de configurations de l'ensemble (appelé chaîne de Markov), et une base statistique sur laquelle on pourra effectuer des moyennes. La réussite dépend de la rigueur employée pour construire un ensemble aussi représentatif que possible de l'espace complet des configurations. Ainsi, la difficulté de la méthode de Monte Carlo est de générer un algorithme capable d'atteindre toutes les configurations accessibles par le système, sans favoriser certaines de ces configurations par rapport aux autres.

L'objectif de la Mécanique Statistique est de calculer les propriétés macroscopiques d'un système à l'équilibre à partir des caractéristiques de tous ces micro-états possibles. Pour cela, on utilise les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles. Pour les moyennes d'ensemble, on prend un système constitué d'un grand nombre N de sous-systèmes identiques. Ces sous-systèmes sont tous identiques mais peuvent avoir à un instant t des états microscopiques, positions et vitesses, différents. Alors, la grandeur moyenne d'ensemble $\langle A \rangle$ qui caractérisera le système macroscopique pourra être définie à partir de la grandeur $A(a_i)$ propre à chacun des N sous-système i .

Si les différentes configurations choisies apparaissent dans l'ensemble statistique selon leur probabilité (pondération) Boltzmannienne, la moyenne thermodynamique d'une grandeur $A(a_i)$ est égale à sa moyenne sur les n configurations possibles a_i Équation 2.1 :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(a_i) \quad (2.1)$$

En acceptant les configurations avec leur probabilité Boltzmannienne, on donne un poids plus important aux configurations probables, donc les plus stables du système. Ainsi, elles interviennent de manière prépondérante dans la moyenne. L'une des méthodes pour choisir une des configurations dans l'espace des phases selon sa probabilité Boltzmannienne, est l'algorithme de Metropolis. Cet algorithme consiste à générer, à partir d'une configuration de départ, de nouvelles configurations par la modification aléatoire des coordonnées d'une ou plusieurs particules.

2.2 Éléments de la physique statistique

L'état thermodynamique d'un système est généralement défini par un nombre restreint de variables comme la température T , la pression P , le volume V et le nombre d'atomes ou molécules N . Ses propriétés thermodynamiques peuvent être obtenues par le biais des équations d'état (comme celle du gaz parfait $PV = NK_B T$ ou K_B est la constante de Boltzmann) et des équations fondamentales qui relient entre les différentes fonctions thermodynamiques ($F = U - TS$, $H = U + PV$, $G = U + PV - TS$).

2.2.1 Constante de Boltzmann

A l'équilibre, l'état microscopique du système fluctue constamment puisque à chaque instant les atomes ou molécules se déplacent et interagissent entre elles. Il est donc impossible de connaître la position et la vitesse de chaque atome d'un système on ne connaît pas l'état microscopique du système puisqu'il peut y en avoir de très nombreux qui correspondent à ce même état macroscopique. En, 1872, Ludwig Boltzmann dans le cadre de ses travaux sur la théorie cinétique du gaz, démontre qu'il existe une fonction H (dit théorème H) qui varie de façon monotone au cours du temps lorsque le gaz relaxe vers l'état d'équilibre caractérisé par la distribution de Maxwell. Boltzmann prolonge ensuite son raisonnement et associe cette **fonction H** à l'entropie du système. Il pose ainsi l'équation :

$$S = K_B \ln \Omega \quad (2.2)$$

où K_B est la constante de Boltzmann et Ω est le nombre de micro-états accessibles, c'est-à-dire de micro-états compatibles avec les valeurs macroscopiques du système étudié¹.

2.2.2 Ensembles

Un ensemble est une collection de tous les systèmes possibles qui peuvent être dans des états microscopiques différents mais qui correspondent au même état thermodynamique macroscopique. Il existe plusieurs types d'ensembles selon les variables considérés :

1. **Ensemble microcanonique (NVE)** : l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre constant d'atomes N , un volume V et une énergie E fixes. Cet ensemble correspond à un système isolé.
2. **Ensemble canonique (NVT)** : c'est une collection de tous les systèmes dont l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre d'atomes N , un volume V et une température T constants. Cet ensemble correspond thermodynamiquement à un système fermé, il peut échanger de la chaleur avec l'environnement mais pas de travail.
3. **Ensemble isobare-isotherme (NPT)** : il se caractérise par un nombre d'atomes N , une pression P et une température T fixes. Thermodynamiquement, il correspond à un système isobare/isotherme, il peut échanger de la chaleur et du travail avec l'environnement.

1.

La constante de Boltzmann est l'une des cinq constantes physiques universelles (avec la célérité de la lumière dans le vide c , la constante de Planck h , la constante gravitationnelle de Newton G , et la permittivité du vide ϵ_0). K_B traduit le passage du monde microscopique au monde macroscopique, ses unités sont en $[J/K]$.

4. **Ensemble grand canonique (μVT)** : l'état thermodynamique pour cet ensemble est caractérisé par un potentiel chimique μ , un volume V et une température T fixes. Cet ensemble correspond à un système ouvert et il est particulièrement adapté pour décrire les phénomènes d'adsorption : le système (adsorbant + adsorbât) est en équilibre avec un réservoir qui impose sa température et son potentiel chimique.

Parmi les autres types d'ensembles existants, on peut parler de l'ensemble de Gibbs qui permet de simuler simultanément deux régions de densité et de composition différents. Dans cet ensemble, trois types de perturbations sont effectuées :

- i) un déplacement aléatoire d'atomes ou molécules qui assure l'équilibre de chacune des régions,
- ii) un changement de volume égal et opposé entre les deux régions pour permettre l'égalité des pressions,
- iii) un transfert aléatoire d'atomes ou molécules qui égalise le potentiel chimique dans chaque région. Cet ensemble est très utilisé pour simuler les équilibres de phase liquide-vapeur.

2.3 Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide

L'ensemble grand canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules. Le réservoir est supposé **suffisamment grand** pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient ni sa température, ni son potentiel chimique [Sweatman and Quirke, 2001].

Dans le cas de l'adsorption gaz-solide l'ensemble grand-canonique convient le mieux. Dans cet ensemble appelé aussi ensemble (μ, V, T), la température, le volume et le potentiel chimique (μ) sont fixés. D'un point de vue expérimental, le gaz adsorbé est en équilibre avec le gaz dans le réservoir. L'équilibre est atteint lorsque la température et le potentiel chimique du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de l'adsorbant sont égaux. Le gaz en contact avec l'adsorbant est considéré comme un réservoir qui impose sa température et son potentiel chimique au gaz adsorbé. Par conséquent, la connaissance de la température et du potentiel chimique de ce réservoir est suffisante pour déterminer la concentration d'équilibre à l'intérieur de l'adsorbant, autrement dit le nombre de molécules adsorbées.

2.3.1 Conditions aux limites périodiques

La simulation est réalisée dans un élément de volume appelé maille élémentaire, dans laquelle sont placées les molécules de gaz en présence de l'adsorbant. L'application des conditions aux limites périodiques à cette boîte permet de supprimer les effets de bords. Pour expliquer cette propriété très importante dans les calculs de Monte Carlo supposons une boîte de simulation carrée (nous prenons le cas de deux dimensions pour faciliter l'explication), de côté L , et entourons-la de carrés semblables, soit 8 carrés, chaque molécule de la boîte (2D) ayant une image translatée de $\pm L$ dans les deux directions. Au total, il y a 9 cellules. Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images dans les 8 cubes périphériques se déplacent exactement de la même manière. De cette manière, lorsqu'une particule quitte la boîte, une particule image entre simultanément par la face opposée. Les conditions périodiques sont les mêmes pour les cellules images que pour la boîte centrale, de sorte que la couche suivante comprend 27 cellules. En continuant

l'opération, c'est un réseau infini de cellules qui est ainsi constitué. Un arrangement bidimensionnel est représenté sur la Figure 2.1 :

Chaque particule de la cellule centrale interagit avec toutes les autres du réseau périodique. Cependant, pour ne pas allonger inutilement les calculs, on ne prend en compte que les interactions entre particules éloignées de moins d'une certaine distance déterminée selon une convention, appelée la convention d'image minimum autrement dite, la convention de troncature sphérique.

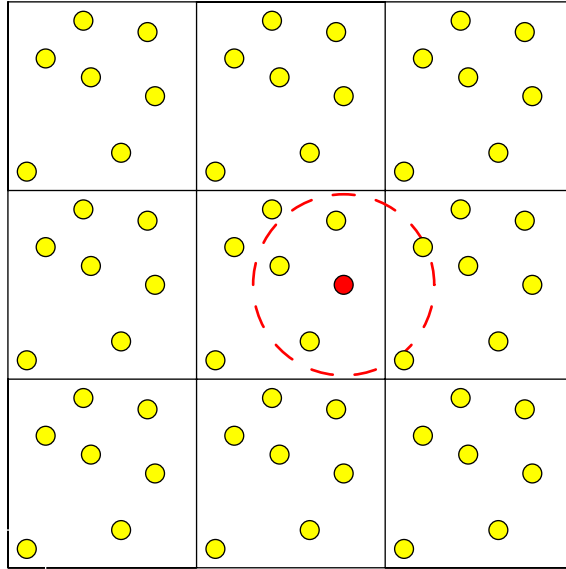


FIGURE 2.1 – Convention de la troncature sphérique.

La convention de troncature sphérique schématisée ci-dessus, consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_t (en deux dimensions, la sphère est schématisée par un cercle sur la figure ci-dessus), sur chacune des molécules et à ne prendre en considération que les molécules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement, r_t est choisi de l'ordre de $\frac{L}{2}$ ou inférieur ; au delà de cette distance les interactions sont pratiquement nulles (Figure 2.2).

2.3.2 Détail d'une simulation

Pour ce type de simulation, une séquence de configurations des molécules de gaz est générée par des changements d'états successifs aléatoires (nombre et position de la molécule du gaz). Toutes les configurations ne sont pas acceptées, la décision d'accepter ou de rejeter une configuration est prise de manière à ce que l'espace des configurations soit échantillonné selon la densité de probabilité de Boltzmann définie par :

$$P = \exp\left(-\frac{U_N}{K_B T}\right) \quad (2.3)$$

où K_B est la constante de Boltzmann et U l'énergie potentielle du système de N particules. Partant d'une configuration initiale donnée Figure 2.3, la méthode consiste à changer pas à pas les coordonnées des N molécules de la maille. On procède par essais, en produisant de petits déplacements molécule par molécule obtenus en ajoutant à leurs coordonnées des petits incréments choisis au hasard. Ces déplacements doivent satisfaire à deux conditions, d'une part l'espace disponible pour chaque molécule doit être complètement exploré et d'autre part, deux molécules voisines doivent se déplacer sans se chevaucher.

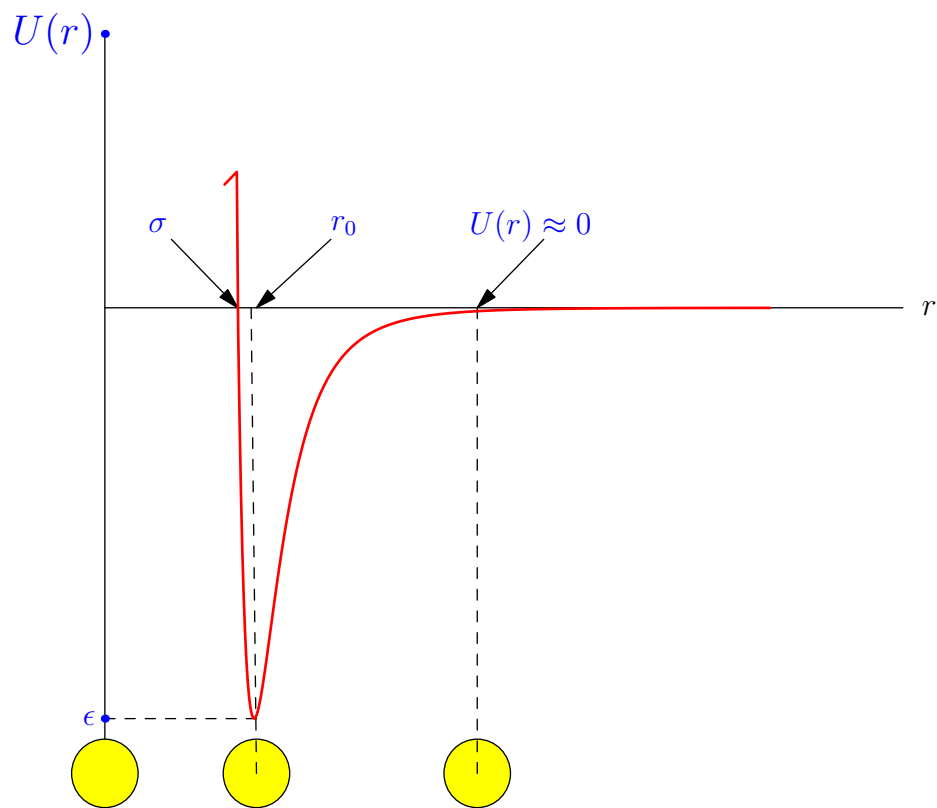


FIGURE 2.2 – Schéma montrant la variation de l'énergie d'interaction.

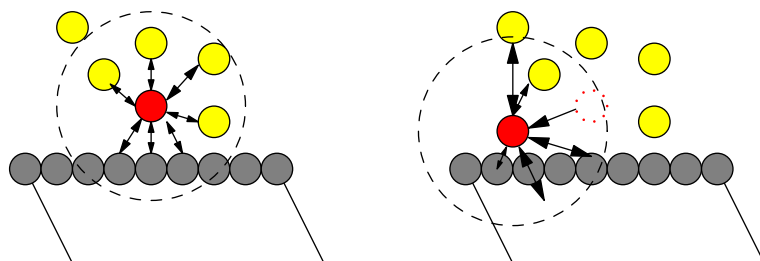


FIGURE 2.3 – Configuration d'un déplacement élémentaire.

Ayant créé un déplacement élémentaire de la configuration i vers la configuration j , on calcule la variation d'énergie $\Delta U_N = U_N^j - U_N^i$ produite par cet essai par rapport à la configuration antérieure. Il n'est pas nécessaire de calculer chaque fois toutes les interactions dans le système ; il suffit de calculer, pour la molécule choisie, les interactions à l'intérieur de sa sphère de troncature. La différence d'énergie ΔU_N est ensuite utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration. Si le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue, il est accepté et on recommence l'opération à partir de cette nouvelle configuration. Si l'énergie augmente, la nouvelle configuration n'est acceptée que dans une proportion de cas déterminée par le rapport des probabilités P_1 et P_2 , soit :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(-\beta U_N^j)}{\exp(-\beta U_N^i)} = \exp(-\beta \Delta U_N) \quad (2.4)$$

Pour obtenir cette proportion dans les déplacements du deuxième type (augmentation d'énergie), on choisit au hasard un nombre R dans une distribution aléatoire de valeurs sur l'intervalle $(0, 1)$ et les nouvelles configurations ne sont acceptées que si $\exp(\frac{U}{kT}) > R$. Dans le cas contraire, on retourne à la configuration de départ, puis on poursuit l'échantillonnage avec un nouvel essai.

En résumé, on crée ainsi une chaîne de configurations de type Markovien (le résultat de chaque essai ne dépend pas du résultat de l'essai précédent) avec une probabilité de chaque configuration toujours proportionnelle à son facteur de Boltzmann. En effet si $U^i < U^j$ le transfert de la configuration i vers la configuration j se fait toujours avec une probabilité variable, tandis que le transfert de j vers i se fait toujours avec une probabilité de i .

Deuxième partie

Expériences numériques

Chapitre 3

Expériences numériques

3.1 Introduction

Le domaine des simulations moléculaires est relativement vaste [Frenkel and Smit, 2002]. À l'heure actuelle, deux avenues principales existent pour l'étude du phénomène d'adsorption d'hydrogène. La première méthode, conventionnelle, est expérimentale. La seconde consiste à simuler numériquement le système en question. La méthode conventionnelle est autosuffisante car si ses résultats sont reproductibles et en nombre suffisant, les résultats des simulations numériques devront s'y conformer.

Actuellement, le coût limite les expérimentateurs à des échantillons de l'ordre du gramme. Il n'est donc pas aisé d'obtenir des résultats en nombre suffisant. De plus, la prise de mesure est une tâche relativement difficile. Bien que la mise au point d'une simulation moléculaire soit elle aussi complexe, les résultats qu'elle fournit proviennent de la force de travail des ordinateurs. La vitesse à laquelle est effectuée la prise de mesures sur le système simulé est donc potentiellement plus élevée. Ceci constitue l'un des principaux avantages des simulations moléculaires sur l'expérimentation directe.

Autre avantage, les méthodes numériques nous permettent de visualiser la physique à l'oeuvre. Le phénomène d'adsorption se déroulant à l'échelle nanométrique, il est impossible pour l'expérimentateur d'observer la physique du phénomène. Les simulations offrent donc une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption.

3.2 Cadre théorique optimal du problème

Au cours de notre simulation, nous étudierons un système composé de carbone en contact avec un gaz d'hydrogène, les propriétés physiques de ces deux espèces sont décrites à la section suivante. Le volume de l'adsorbant est V et le nombre de molécules d'hydrogène à l'intérieur est N . L'adsorbant est lui-même inclus dans un réservoir isolé. Nous nous intéressons à la valeur moyenne de N , dénotée $\langle N \rangle$, en fonction des conditions imposées par le réservoir. Nous supposons que le réservoir est **suffisamment grand** pour que les échanges de chaleur et de particules avec l'adsorbant ne modifient ni sa température, ni son potentiel chimique.

Au regard des considérations que nous venons d'énumérer, l'ensemble statistique qui nous permettra de modéliser adéquatement notre système est l'**ensemble grand canonique**. Le **gaz adsorbé** est **en équilibre** avec le **gaz du réservoir**.

La température et le potentiel chimique du gaz dans l'adsorbant et à l'extérieur de celui-ci sont respectivement égaux. Nous allons donc déterminer $\langle N \rangle$ en fonction de la température, du potentiel chimique et du volume de l'adsorbant.

3.3 Propriétés physiques de l'hydrogène et du carbone

L'hydrogène gazeux est la plus simple des molécules. Elle est composée de deux atomes d'hydrogène atomique. Le lien entre ces deux atomes est covalent. Il provient de la superposition des fonctions d'onde de chacun des deux électrons. L'interaction d'échange, un effet purement quantique, lié fortement les deux atomes d'hydrogène. L'énergie de dissociation est maximale pour une séparation de $0.05 [nm]$. De par sa forme, la molécule d'hydrogène ne possède aucun **moment dipolaire**. Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes, ce sont les matériaux les plus résistants et durs ; la théorie leur prédit une conductivité électrique et une conductivité thermique remarquablement élevées. La structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles. Cette interaction de faible intensité est appelée Force de Van der Waals. Tout comme l'hydrogène, les charbonnes ne possèdent pas de **moment dipolaire net** mais seulement un moment quadripolaire.

Pour une discussion plus détaillée sur les propriétés de ce matériau, on a un fichier `input.dat`, où ces propriétés sont bien détaillées dans l'Annexe C [Shingeo and Tatsuto, 2000].

TABLE 3.1 – Paramètres du champ de forces utilisé.

Paramètres	Valeurs des paramètres utilisés
ϵ_{H_2-C}	$30.945 [K]$
σ_{H_2-C}	$3.18 [Å]$
$\epsilon_{H_2-H_2}$	$34.2 [K]$
$\sigma_{H_2-H_2}$	$2.96 [K]$
r_C	$15 [Å]$

Les données de propriétés physiques ainsi que les paramètres de simulation, sont écrit dans un fichier appelé `input.dat`. Ainsi les coordonnées des atomes de carbone qui fait d'absorbant, sont données dans un fichier `host.dat`, et finalement on a la taille de la boîte de simulation de $L_x = 51.408 [Å]$, $L_y = 51.408 [Å]$ et $L_z = 491.90 [Å]$.

3.4 Représentation des interactions entre les espèces

Ici, nous allons représenter l'énergie potentielle de notre système de N molécules d'hydrogène en contact avec les atomes de carbone. Dans ce système, trois types d'interaction sont possible : H_2-H_2 , H_2-C et $C-C$. Nous allons négliger les interactions entre les atomes de carbone constituant le nanotubes de carbone. Les deux autres types d'interaction seront modéliser à l'aide du **potentiel**

de **Lennard-Jones** mentionné au auparavant :

$$U^{ij}(r^{ij}) = 4\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

où $U^{ij}(r^{ij})$ est le potentiel entre les éléments i et j du système. les paramètres ϵ^{ij} et σ^{ij} . Ainsi, ils prennent des valeurs distinctes selon que le type d'interaction est $\text{H}_2\text{-H}_2$ (ϵ^H, σ^H) $\text{H}_2\text{-C}$ (ϵ^C, σ^C). Nous devons trouver un moyen pour que les dimensions du système simulé n'influencent pas nos résultats : nous désirons modéliser les propriétés de son volume et non de sa surface. Si le système simulé a un faible volume, plusieurs de ses éléments se retrouveront près de la surface. Ces derniers ne auront pas le même potentiel que les éléments au centre puisqu'ils ont un nombre voisins inférieur. Pour remédier à cette situation, nous utiliserons des conditions frontières périodiques. Cependant, puisque les interactions que nous allons traiter ont une faible portée, il n'est pas nécessaire d'effectuer une sommation sur l'infinité d'éléments images du système pour calculer l'énergie potentielle totale. Nous allons volontairement nous placer dans la situation où les interactions sont négligeables pour une distance r_C supérieure à $\frac{L}{2}$, avec $L = \min\{L_x, L_y, L_z\}$. Ce cas est illustré en 2 dimensions à la Figure 3.1.

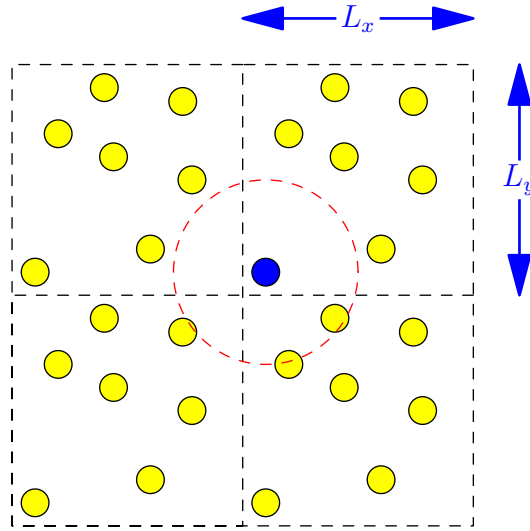


FIGURE 3.1 – Condition aux limites périodiques.

Seuls les éléments contenus dans le cercle de rayon r_C pourront interagir avec la molécule mise en évidence.

Ainsi, les interactions de chaque élément du système sont calculées en positionnant l'élément au centre de système. Le potentiel entre les éléments i et j tel que défini à l'Équation 3.1 doit être calculé pour la distance de séparation minimale entre i et l'image j . Nous utiliseront donc un potentiel tronqué :

$$U^{\text{tronqué}}(r) = \begin{cases} U^{ij}(r) & r \leq r_C \\ 0 & r > r_C \end{cases} \quad (3.2)$$

L'énergie potentielle totale du système peut être évaluée :

$$\begin{aligned}
U(r^N) = \sum_i \sum_{j>i} U^{\text{tronqué}}(r) &= \overbrace{\sum_{\text{H}_2-\text{H}_2} 4\epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{H}_2}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{H}_2}}{r} \right)^6 \right]}^{\text{H}_2-\text{H}_2} \\
&+ \overbrace{\sum_{\text{H}_2-\text{C}} 4\epsilon_{\text{H}_2-\text{C}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{C}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{C}}}{r} \right)^6 \right]}^{\text{H}_2-\text{C}} \\
&+ \overbrace{\sum_{\text{C}-\text{C}} 4\epsilon_{\text{C}-\text{C}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{C}-\text{C}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{C}-\text{C}}}{r} \right)^6 \right]}^{\text{C}-\text{C}\approx 0}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Dans le dernier terme de l'Équation 3.3, les sommations s'effectuent sur l'ensemble des paires en prenant garde de ne pas compter deux fois la même paire. Nous avons négligé la contribution à l'énergie potentielle des paires d'éléments tels que $r > r_C$. Le viriel est une quantité importante en physique statistique, sa valeur est liée à l'énergie cinétique totale du système. Le viriel est lié aux interactions entre les espèces dans l'adsorbant. Nous notons $\vec{f}^{ij} = -\vec{f}^{ji}$ la force exercée par l'élément i sur l'élément j . Elle dépend de la distance relative r^{ij} entre les éléments.

$$f^{ji} = -\nabla_r^{ij} U(r^{ij}) \tag{3.4}$$

et alors le viriel sera défini par :

$$W(r^{ji}) = -r^{ij} f^{ij} \tag{3.5}$$

finalemt pour Équation 3.1, le viriel est :

$$W(r^{ji}) = 4\epsilon \left[12 \left(\frac{\sigma}{r^{ij}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{\sigma}{r^{ij}} \right)^6 \right] \tag{3.6}$$

Finalemt le viriel total est :

$$\begin{aligned}
U(r^N) &= \frac{1}{3} \sum_{\text{H}_2-\text{H}_2} 4\epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2} \left[12 \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{H}_2}}{r} \right)^{12} - 6 \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{H}_2}}{r} \right)^6 \right] \\
&+ \frac{1}{3} \sum_{\text{H}_2-\text{C}} 4\epsilon_{\text{H}_2-\text{C}} \left[12 \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{C}}}{r} \right)^{12} - 6 \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2-\text{C}}}{r} \right)^6 \right]
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Le numéro 3, il s'agit de nombre de dimensions qu'on utilise par la simulation.

3.5 Espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique

Un algorithme simple nous permet de préparer notre système dans une configuration \vec{r}^N . Trois types de modifications peuvent être apportées à cette configuration : la translation de l'une des molécules du système, l'insertion d'une nouvelle molécule ou la suppression de l'une des molécules. Tous ces types de déplacement dans l'espace configurationnel sont illustrés à la Figure 3.2

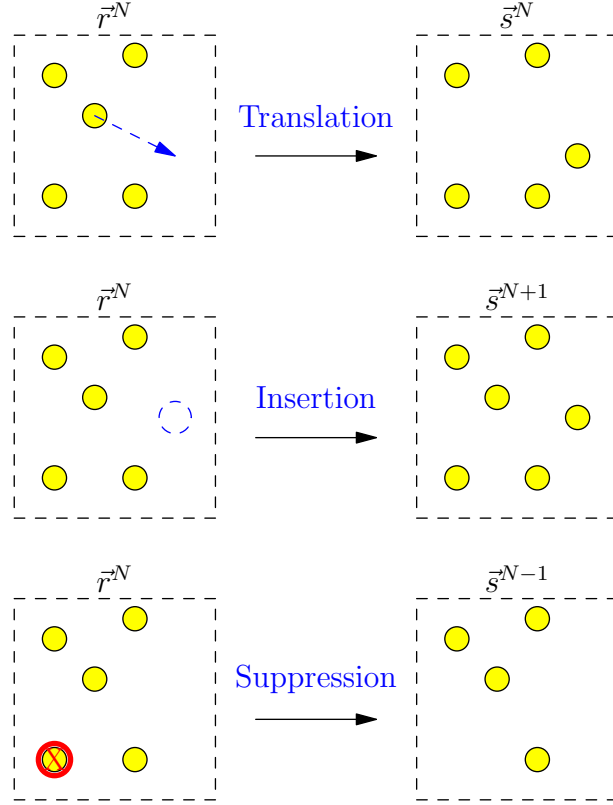


FIGURE 3.2 – Types de déplacements possibles.

3.5.1 Mouvement

En utilisant l'algorithme de Metropolis, on fait une tentative de passage de l'état i à l'état j . Avec la condition de que le nombre d'atomes bougeant soit inférieur ou égal au nombre d'atomes existant dans ce moment. on calcule la variation d'énergie ΔE_{ij} associée à ce passage.

- Si $\Delta E_{ij} \leq 0$, on accepte toujours P_{ij} (probabilité de passage de l'état i à l'état j) est égale à 1.
- Si $\Delta E_{ij} > 0$, la tentative doit être acceptée avec la probabilité :

$$P_{\text{move}} = \min \left\{ 1, \exp \left[\frac{-\Delta E_{ij}(r)}{K_B T} \right] \right\} \quad (3.8)$$

où $\Delta E_c(r)$ est la variation d'énergie de la configuration résultant du mouvement. On génère alors un nombre aléatoire ξ_i dans l'intervalle $[0,1]$. Si $\xi_i \leq P_{ij}$ le passage est accepté, sinon le passage est refusé. La variation d'énergie ΔE_{ij} et le facteur de Boltzmann β gouvernent dans ce cas l'acceptation ou le refus entre le passage de l'état i à l'état j . Le passage de la configuration $[r^N]_i$ à la configuration $[r^N]_{i+1}$ est obtenu en effectuant un déplacement au hasard d'un ou de tous les atomes ou molécules, où $[r^N]_i$ est l'ensemble de positions des N atomes ou molécules du système. Pour chaque atome ou molécule, le déplacement maximal est δr :

$$x_{i+1} = x_i + (2\xi_x - 1)\delta r \quad (3.9a)$$

$$y_{i+1} = y_i + (2\xi_y - 1)\delta r \quad (3.9b)$$

$$z_{i+1} = z_i + (2\xi_z - 1)\delta r \quad (3.9c)$$

où ξ_x, ξ_y, ξ_z sont trois nombres aléatoires compris entre 0 et 1. Le choix de δr détermine la qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases. Une valeur trop grande de δr conduit à un échantillonnage médiocre et interdit la localisation précise des minima d'énergie libre. En revanche une valeur trop faible de δr conduit à un échantillonnage plus précis mais très lent. En pratique δr est choisie empiriquement afin que le taux d'acceptation des configurations proposées soit de l'ordre de 50 %. Un critère plus rigoureux consiste à choisir δr telle que la variance de la grandeur dont on détermine la moyenne soit minimale. A chaque pas de simulation de Monte Carlo, un déplacement d'atome est tenté ainsi que la création d'un atome ou la destruction d'un atome déjà existant.

3.5.2 Création

La condition de symétrie de réversibilité microscopique impose que la probabilité de créer un nouvel atome ou molécule soit identique à la probabilité d'éliminer un atome ou une molécule.

Supposons une tentative de passage d'un état i à N atomes ou molécules à un état j à $N + 1$ atomes ou molécules correspondant à une variation de l'énergie ΔE_{ij} du système. La probabilité d'accepter la nouvelle configuration est [Nguyen et al., 2008] :

$$P_{\text{create}} = \min \left\{ 1, \frac{1}{(N + 1)} \exp \left[B - \frac{\Delta E_{ij}(r)}{K_B T} \right] \right\} \quad (3.10)$$

où $B = \mu/K_B T + \ln \langle N \rangle = \ln(fV/K_B T)$ est la constante d'Adams, μ est le potentiel chimique en excès par rapport à un gaz parfait à la même densité, $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de particules, V est le volume du système et f est la fugacité de la phase gazeuse en vrac [M.P. Allen, 1991]. Avec la condition de que probabilité de création soit supérieur aux nombres aléatoires compris entre 0 et 1.

3.5.3 Suppression

La dernière analogue, la probabilité d'acceptation d'une tentative de destruction ($N+1 \rightarrow N$) est :

$$P_{\text{delete}} = \min \left\{ 1, N \exp \left[\frac{\Delta E_c(r)}{KT} - B \right] \right\} \quad (3.11)$$

Avec la condition logique de que le nombre d'atomes à supprimer doit être inférieur ou égal au nombre d'atomes existant dans ce moment, et aussi que la probabilité de suppression soit toujours supérieur aux nombres aléatoires compris entre 0 et 1.

3.5.4 Monte Carlo

Pour la simulation Monte Carlo, d'abord on crée des nombres aléatoires ξ entre 0 et 1. À partir de là, on réalise des décisions suivantes :

$$\text{Décision} = \begin{cases} \text{Création} & \text{si } \xi \leq P_{\text{create}} \\ \text{Suppression} & \text{si } P_{\text{create}} \leq \xi \leq P_{\text{create}} + P_{\text{delete}} \\ \text{Mouvement} & \text{si } \xi > P_{\text{create}} \end{cases} \quad (3.12)$$

3.6 Calculs et logiciels utilisés

3.6.1 Geany

Pour mon travail de stage, on a utilisé un logiciel appelé Geany, un **éditeur de texte/ Environnement de Développement Intégré** qui se veut simple, léger (donc rapide) et efficace, et les plus importants, **opensource**, **multiplatform** et **compatible avec MPI**¹.

Geany est un IDE, qui se veut léger et qui donc propose uniquement les fonctionnalités de base, afin d'être indépendant des autres logiciels :

- Auto-complétion
- Multiple document interface
- Gestion des projets
- Coloration syntaxique
- Pliage de code
- Liste de symboles
- Émulateur de terminal intégré.

3.6.2 Discovery Studio Viewer

Discovery Studio est une suite bien connue de logiciel de simulation de petites molécules et des systèmes macromoléculaires. Il est développé et distribué par Accelrys, une entreprise qui se spécialise dans les produits de logiciels scientifiques couvrant la chimie computationnelle, la bio-informatique, simulations moléculaires et la mécanique quantique. La visualisation des simulations réalisées dans ce mémoire a été réalisées par Discover Studio Viewer.

3.6.3 Calculs

Avec Geany et les langages C/C++ (OPEN MPI) , on va créer un fichier `output.txt`, pour imprimer et calculer les taux d'acceptation pour le déplacement, la création et la suppression, ainsi comme sous certaines conditions imprimer le nombre d'essais, le nombre d'atomes existant, l'énergie, le viriel, la pression et etc. On va créer un autre fichier `monit.txt`, pour calculer et imprimer l'**énergie potentielle moyenne**, le **nombre moyen de particules**, la **fugacité**, la **pression** et la **densité**. Et finalement, on va crée un autre fichier `mc-config.txt`, pour imprimer tous les coordonnées x, y et z, des atomes obtenus durant la simulation Monte Carlo.

3.6.4 Description des calculs

Pour la présent simulation Monte Carlo d'interaction des atomes d'hydrogène sur nano-tube de carbone, elle se base sur la structure suivant :

- On lit les fichiers `input.dat` (voir Annexe C) et `host.dat` (voir Annexe D) pour obtenir tous les données dont on a besoin.

1. Geany est un éditeur de texte léger utilisant GTK+ et Scintilla et incluant les fonctions élémentaires d'un environnement de développement intégré. Il est pensé pour avoir peu de dépendances et démarrer rapidement, il est disponible pour plusieurs systèmes d'exploitation tel que Windows, Linux, Mac OS X3, BSD et Solaris. Il supporte, entre autres, les langages C/C++, Java, JavaScript, PHP, HTML, CSS, Python, Perl, Ruby, Pascal et Haskell.

- On crée un subroutine pour obtenir des nombres aléatoire compris entre 0 et 1.
- On crée un subroutine pour calculer l'énergie d'un atome.
- On crée un subroutine pour calculer l'énergie d'un atome créé a partir d'un nombre aléatoire.
- On crée un subroutine pour calculer l'énergie d'un atome bougé a partir d'un nombre aléatoire.
- On crée un subroutine pour calculer l'énergie d'un atome supprimé a partir d'un nombre aléatoire.
- On crée un subroutine pour calculer la configuration Monte Carlo à partir de l'énergie de l'atome créé, bougé ou supprimé.
- Finalement, On imprime nos résultats.

La présente description, nous allons le voir en détail sur le diagramme de flux que s'affiche à la Figure 3.3 :

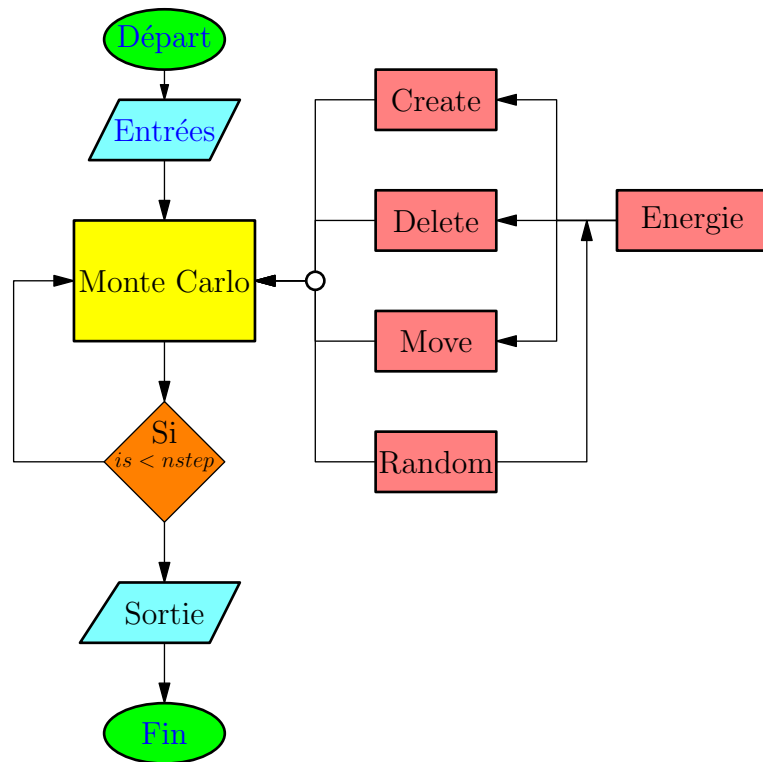


FIGURE 3.3 – Diagramme de flux de modélisation Monte Carlo

Nous allons étudier la simulation Grand Canonical Monte Carlo d'adsorption d'un molécule d'hydrogène dans le nano-tube de carbone à partir d'un nombre aléatoire et la probabilité de création et suppression d'une particule. Nous allons calculer l'énergie d'un ensemble de particules sous l'action de leurs forces mutuelles, si on numérote les particules de 1 à N , la force F_i est responsable du mouvement de la i^{eme} particule, est donnée par la somme des attractions ou répulsions provenant des $N - 1$ autres particules. Ces contributions sont généralement dépendantes des propriétés de chaque particule (masse, charge électrique et etc.) et surtout des distances qui séparent les particules les une des autres. une fois que toutes les forces F_i sont connues, on peut calculer l'énergie total et les nouvelles positions que vont occuper les particules après un court laps de temps.

Dans un fichier *monitor.dat*, nous allons calculer et imprimer le potentiel moyenne d'interactions de molécules de gaz avec le nanotube de carbone, dans notre on a l'énergie potentielle moyenne calculée E_{av} égale à l'énergie totale divisée par le nombre de essais dans la simulation, calculé à

partir de $eq = 100000$ essais.

$$E_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i \quad \text{en} \quad \left[\frac{KJ}{mol} \right] \quad (3.13)$$

On va calculer, aussi, le nombre moyen de particules $avnum$

$$avnum = \frac{1}{nstep - eq} \sum_{i=eq+1}^{nstep} num_i \quad (3.14)$$

Avec $nstep$ nombre total d'itérations, eq nombre d'itérations à partir duquel on tient compte le nombre d'atomes.

3.7 Résultats

La simulation qu'on a fait, elle a eu une durée de 34.3752 *min*, avec un seul processeur, Nous avons obtenu une énergie potentielle moyenne de -3.1037 $\left[\frac{KJ}{mol} \right]$, un nombre moyen de particules de $ng = 4528.37$, la fugacité de 150.127 $[bar]$, une pression de 34.5835 $[bar]$, la chaleur isostérique d'adsorption de 9.02108 $\left[\frac{KJ}{mol} \right]$ et une densité de 0.00578433 $\left[\frac{mols}{cc} \right]$. La position des atomes des nanotubes de carbone Figure 3.4, et des atomes d'hydrogène est présentée dans la Figure 3.5



FIGURE 3.4 – Position des atomes des nanotubes de carbones.

Les coordonnées de la position de chaque atome existant dans la boîte après de simulation sont imprimés dans une fichier appelé `mc-configuration.txt` (voir Annexe E et Annexe F).

Nous avons préparé aussi une courbe pour calculer le rapport entre nombre d'itérations (10^7 d'itérations) fait et le nombre d'atomes présents, et on peut voir que la courbe monte quand augmente le nombre d'itérations, jusqu'à atteindre résultats stables (Figure 3.7).

A partir de la Figure 3.7 on a calculer la différence de nombre moyen des atomes pendant la parallélisation d'environ 53,28 atomes, qui représente le 1,19 % du total de nombre moyen des atomes obtenu sans les fonctions MPI.

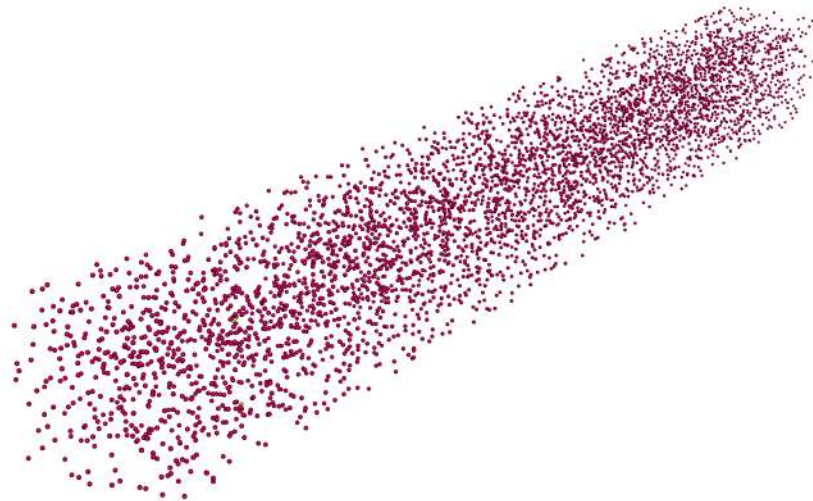


FIGURE 3.5 – Position des atomes d'hydrogène.

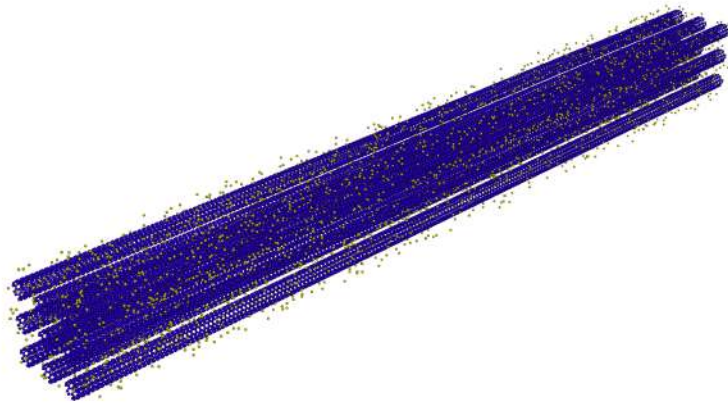


FIGURE 3.6 – Position des "host & guest"

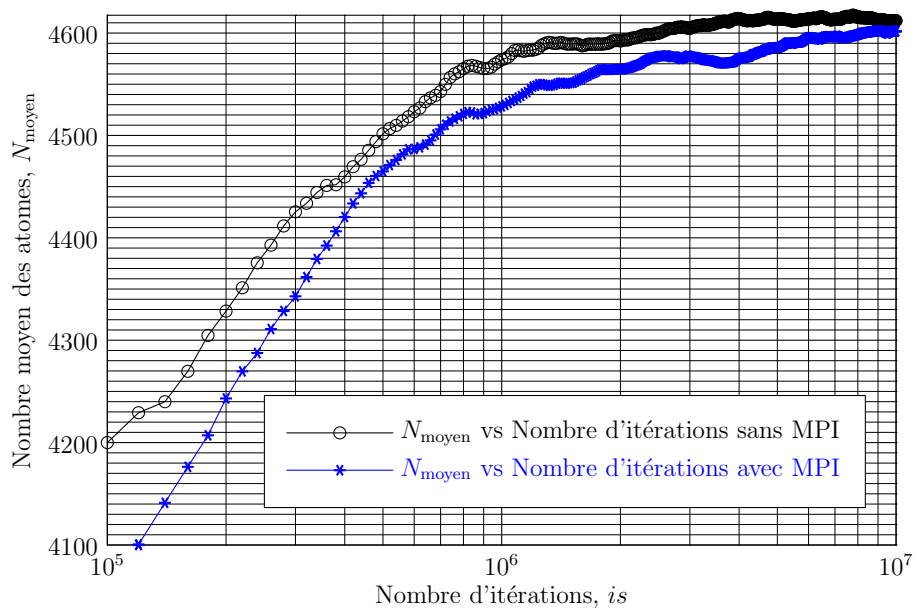


FIGURE 3.7 – Nombre moyen des atomes vs nombre d'itérations avec MPI.

3.8 Travaux en cours

Le processus de parallélisation se fait lorsque les processeurs ont commencé avec la première itération, une fois terminée l'itération, on récupère ses informations dans le processeur 0, avec les fonctions `MPI_REDUCE`, `MPI_SEND` et `MPI_RECV`, une fois récupéré les informations, nous allons faire les opérations correspondantes pour calculer l'énergie totale, le viriel total, le nombre moyen d'atomes et etc., ensuite, toutes ces informations calculées sont renvoyées vers tous les processeurs avec `MPI_Bcast`, pour à nouveau commencer avec une autre itération, et ainsi de suite, jusqu'à atteindre les 1000000 itérations prévues dans le programme. Jusqu'à présent on a réalisé avec succès un programme pour faire la simulation Monte-Carlo d'adsorption d'un gaz simple sans polarité et pour un seul processeur, il reste à réaliser la même simulation mais avec plusieurs processeurs, ce que nous aidera à diminuer le temps de calcul dans nos prochains calculs, une fois parallélisé le programme, on peut ajouter une sous-routine pour faire une simulation avec des atomes ou molécules de plus en plus complexes et avec polarisation, pour l'instant on est en train de continuer avec la démarche présentée et pouvoir finalement obtenir un programme qui puisse marcher avec plusieurs processeurs.

Troisième partie

Conclusion et perspective

Chapitre 4

Synthèse

Le travail décrit dans ce rapport apporte une contribution à la recherche menée au sein de l'équipe "Carbones, Énergie et Environnement" à CRMD concernant l'étude de l'adsorption physique par les solides microporeux.

Pour comprendre le phénomène d'adsorption au niveau moléculaire, il est utile de confronter les résultats obtenus expérimentalement par des simulations numériques par la méthode de Monte Carlo. C'est ainsi que nous avons consacré une partie théorique pour expliquer les bases de cette technique et son application dans le cas de l'adsorption. Nous avons également tenté d'expliquer le mécanisme de l'adsorption des gaz dans les adsorbants microporeux en citant les différentes théories de la littérature. D'un point de vue général ce travail est divisé en trois parties principales :

Dans un premier temps nous avons fait une recherche bibliographique sur l'adsorption physique et chimique et expliquer le choix de cette molécule. Nous avons ensuite expliqué comment calculer des isothermes d'adsorption dans des pores idéaux par la technique de Monte Carlo. Avant de calculer l'adsorption dans les pores, nous avons validé les paramètres d'interaction gaz-gaz et gaz-solide en utilisant le mélange de Lorentz-Berthelot, pour valider le potentiel de Lennard-Jones. Nous avons décrit de manière générale les types d'adsorbants le plus couramment utilisés dans l'industrie, et finalement, nous avons décrit la simulation numérique par la méthode de Monte-Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide. Une deuxième partie a été consacrée aux expériences numériques, à partir des données écrites sur le fichier `input.dat`, ainsi que les coordonnées des atomes de nanotubes de carbone obtenus par la méthode Monte-Carlo reverse (RMC) (fichier `host.dat`). Pour faire la simulation Monte-Carlo nous avons utilisé une boîte de simulation ($L_x = 51.408$ [Å], $L_y = 51.408$ [Å] et $L_z = 491.90$ [Å]) à laquelle on a appliqué les interactions de Lennard-Jones et les conditions aux frontières périodiques. Ainsi que pour les configurations r^N pour les trois types de modifications : la translation de l'une des molécules du système, l'insertion d'une nouvelle molécule ou la suppression de l'une des molécules. On précise les logiciels utilisés et les résultats obtenus, Finalement on a fait une simulation avec 10000000 itérations par la méthode de Monte-Carlo d'interaction des atomes d'hydrogène sur nanotubes de carbone à une pression de 34.5835 [bar] durant 34.3752 min. avec un seul processeur.

En perspectives, des bons résultats obtenus pour l'adsorption de H_2 à 298.15 [K] par les nanotubes de carbone ainsi que les résultats de l'adsorption laisse penser l'importance de vérifier l'adsorption de molécules avec polarité, et de savoir le degré de validité de l'expérimentation numérique avec l'expérience.

Chapitre 5

Perspective

Pour les prochains calculs on prévoit à faire :

1. Parallélisation des entrées,
2. Parallélisation des sorties,
3. Inclusion de la polarité,
4. Interaction des atomes différents,
5. Inclusion des surfaces solides différentes,

Appendices

Annexe A

Calcul parallèle avec MPI

A.1 Simulation numériques

Aujourd'hui, la simulation numérique est utilisée dans de nombreux domaines de recherche et développement : mécanique, mécanique des fluides, science des matériaux, astrophysique, physique nucléaire, aéronautique, climatologie, météorologie, physique théorique, mécanique quantique, biologie, chimie, etc, ainsi qu'en sciences humaines : démographie, sociologie. Elle intervient aussi dans des secteurs comme celui de la banque et des finances. Dans la logique de faire plus vite, mieux et moins cher, la simulation numérique présente tous les atouts. De nouveaux enjeux sont apparus, d'ordre économique : réactivité, anticipation et compétitivité (gains de productivité). Mais aussi des enjeux de sûreté ou de sécurité par une meilleure compréhension des situations accidentelles dans des domaines aussi variés que le nucléaire, l'automobile ou l'aéronautique. La simulation numérique est un outil précieux dans le cadre des programmes Défense et Énergie. Les études relatives aux technologies pour l'information et la santé s'appuient sur les recherches fondamentales. La réalité virtuelle, bien qu'elle mette en œuvre des méthodes de simulation, a pour objectif de reproduire une apparence, de produire une image qui paraisse réelle. C'est assez éloigné de la simulation numérique qui tente de restituer le fonctionnement interne d'un système complexe. La simulation numérique (ou expérience numérique) permet de reproduire sur un ordinateur un phénomène physique complexe dont on souhaite étudier l'évolution. Elle repose sur la programmation de modèles théoriques ou mathématique (intégration des équations du mouvement, d'équations différentielles, etc.) qui sont adaptés aux moyens numériques. Ces simulations informatiques sont devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimique et biologie, mais également des systèmes humains en économie et en science sociale pour lesquels les expériences sont difficiles, coûteuses voire impossibles.

A.2 Parallélisation

Ensemble de techniques logicielles et matérielles permettant l'exécution simultanée de séquences d'instructions indépendantes, sur des processeurs différents.

Bénéfice de la parallélisation :

- Exécution plus rapide du programme (gain en temps de restitution) en distribuant le travail.
- Résolution de problèmes plus gros (plus de ressource matérielle accessible, notamment la mémoire)

A.2.1 Niveaux de parallélisme et granularité

Le parallélisme correspond à l'exécution simultanée de plusieurs tâches ou actions sur des processeurs interconnectés. Il est présent dans tout processeur moderne, mais de façon souvent cachée à l'utilisateur et dans des proportions assez faibles.

Ici, on s'intéresse seulement aux systèmes comprennent beaucoup de processeurs interconnectés. Le parallélisme intervient à des niveaux différents selon les problèmes considérés. Il se situe typiquement aux niveaux suivants :

1. des jobs ou programmes
2. des tâches(à l'intérieur d'un même programme)
3. des variables (à l'intérieur d'une même tâche)

Ces différents niveaux correspondent à ce qu'on appelle le grain ou la granularité du parallélisme. La granularité peut être grossière (parallélisme entre jobs différents) ou très fine (parallélisme au niveau des variables). Le concept de granularité est important car il est souhaitable que le grain d'une application soit de même niveau que le grain de l'ordinateur sur lequel elle sera exécutée : peu de processeurs puissants pour exécuter des tâches importantes et beaucoup de processeurs simples pour des problèmes avec beaucoup de calculs élémentaires sur un grand nombre de variables.

Il existe deux principales catégories de parallélisme : le **parallélisme de données** et le **parallélisme de contrôle où de tâches**. Le parallélisme de données partage les données entre les processeurs de telle sorte qu'un processeur ne traite qu'une partie des données.

Le parallélisme de contrôle consiste à diviser le travail séquentiel en un ensemble de tâches qui sont réparties et exécutées entre les processeurs. En réalité, pour de nombreuses classes de problèmes, la décomposition du travail et celle des données sont si fortement liées qu'il est impossible, voire inutile, de les distinguer. Parallélisme de données où beaucoup de valeurs différentes sont traitées en même temps par des processeurs différents et le parallélisme de contrôle où des tâches différentes sont exécutées simultanément.

A.2.2 Programmes parallèles

Le programme séquentiel que nous allons paralléliser nous est donné, soit sous forme de description, soit sous forme d'un programme séquentiel. Dans le nombreux cas, le meilleur algorithme séquentiel pour un problème donné est facilement parallélisable ; dans d'autres, il se peut qu'il ne présente pas assez concurrence, et qu'il faille se tourner vers un algorithme complètement différent. Cependant, quel que soit l'algorithme séquentiel sous-jacent, une part significative du processus de création d'un bon programme parallèle reste la même. A un haut niveau d'abstraction, le processus de parallélisation consiste à identifier le travail qui peut être effectué en parallèle, à déterminer comment distribuer le travail et parfois les données entre les noeuds de calcul, et à gérer les accès nécessaire aux données, la communication et la synchronisation. Ici, le travail à effectuer inclut les calculs, les accès aux données et les entrées/sorties. L'objectif est d'obtenir un **niveau de performance élevé**, tout en gardant l'effort de programmation et le besoin en ressources le plus faible possible. En Particulier, il s'agit d'obtenir une bonne accélération par rapport au meilleur algorithme séquentiel capable de résoudre le même problème. Ceci implique de garantir une distribution équitable du travail entre les processus, de déduire le volume de communication inter-processeurs, et de minimiser se surcoût de communication, de synchronisation et de gestion du parallélisme.

A.2.3 Étapes de la parallélisation

D'abord on va définir les trois concepts importants : Une tâche [task] est une partie définie arbitrairement du travail effectué par le programme. C'est la plus petite unité de concurrence que peut exploiter le programme parallèle ; ainsi une tâche donnée est exécutée par un seul processeur, et la concurrence entre les différents processeurs est seulement exploitée entre ces tâches. Par exemple, dans le cas du calcul sur une grille, on peut imaginer une tâche comme étant un calcul sur un simple point de la grille, ou sur une ligne de points de la grille, ou sur tout sous-ensemble de points de la grille. En règle générale, la composition exacte d'une tâche n'est pas prescrite par le programme séquentiel sous-jacent ; c'est un choix délibéré dans le processus de programmation, bien que parfois une tâche puisse correspondre à une granularité naturelle de travail dans la structure du programme séquentiel (par exemple, une itération d'une boucle). Si la taille du travail effectué par une tâche est faible, on parle de parallélisation à grain fin [fine grain]. Si la taille du travail effectué par une tâche est faible, on parle de parallélisation à gros grain [coarse grain]. Un processus [procès] est une entité abstraite qui réalise des tâches. Un programme parallèle est composé de multiples processus coopérant, chacun d'eux étant en charge d'un sous-ensemble des tâches du programme. Les tâches sont assignées aux processus par un mécanisme d'assignation. Par exemple, si le calcul d'une ligne de points dans un calcul sur une grille est défini comme une tâche, alors un mécanisme d'assignation simple peut être de donner un nombre égal de lignes adjacentes à chaque processus, divisant ainsi les sections de la grille en autant de tranches qu'il y a de processus. Les processus peuvent être amenés à communiquer et à se synchroniser pour réaliser les tâches qui leur sont assignées. Enfin, la manière dont les processus réalisent les tâches qui leur sont assignées est définie par leur exécution sur les processeurs [processors] physique de la machine.

Les processeurs sont une ressource physique, alors que les processus sont un concept pratique pour construire une abstraction d'un multi-processeur : un programme parallèle est écrit en termes de processus, et non de processeurs physiques ; assigner les processus aux processeurs constitue l'étape suivante. Le nombre de processus n'est pas nécessairement égal au nombre de processeurs disponibles pour le programme lors d'une exécution donnée. S'il y a plus de processus, ils sont multiplexés sur les différents processeurs ; s'il y a plus de processeurs, alors certains d'entre eux restent inactifs. Un programme parallèle séquentiel connue consiste en quatre étapes :

1. Décomposition des calculs en tâches.
2. Assignation des tâches aux processus.
3. Orchestration des accès nécessaires aux données de la communication et de la synchronisation entre processus.
4. Affectation [mapping] des processus sur les processeurs.

Ensemble, la décomposition et l'assignation sont appelés partitionnement [partitioning] dans la mesure où elles divisent le travail réalisé par le programme entre les processus coopérant. L'orchestration et l'affectation constituent ce que l'on appelle l'ordonnancement [scheduling].

A.2.4 Objectifs du processus de parallélisation

L'objectif principal de l'utilisation d'une machine parallèle est d'améliorer les performances en obtenant une accélération comparé à la meilleure exécution mono-processeur possible. Chacune des étapes de la création d'un programme parallèle a un rôle à jouer pour atteindre ce but général, et chaque étape a son sous-ensemble d'objectifs de performance. Créer un programme parallèle efficace nécessite d'évaluer aussi bien son coût que sa performance. En plus du coût financier de la machine

elle-même, il faut considérer les besoins en ressources du programme sur l'architecture (par exemple, son utilisation mémoire) et l'effort qu'il faut fournir pour développer un programme satisfaisant. Si les coûts et leur impact sont souvent plus difficiles à quantifier que la performance brute, ils sont néanmoins très importants, et il convient de les garder à l'esprit ; en fait, il arrive souvent de décider de sacrifier la performance dans le but de les réduire. Lors de la conception d'un algorithme parallèle, il faut donc favoriser les solutions haute-performance qui minimisent les besoins en ressources de l'algorithme et qui ne requièrent pas un effort de programmation inhabituel. Lors du choix d'une architecture, il convient de privilégier les systèmes haute-performance qui facilitent les algorithmes peu gourmands en ressources et qui réduisent l'effort de programmation, en plus d'être peu onéreux. Par exemple, une architecture sur laquelle la performance s'améliore graduellement plus l'effort de programmation s'accroît est largement préférable à celle qui est capable de délivrer la meilleure performance finale, mais qui nécessite un effort de programmation hors du commun pour obtenir ne serait qu'une performance acceptable

A.3 Présentation d'environnement MPI

Message Passing Interface : bibliothèque de passage de messages.

A.3.1 Description

Pour utiliser la bibliothèque MPI, le programme source doit impérativement contenir [Snir, 1998] :

1. l'appel au module MPI : `include mpif.h` en `fortran77`, `use MPI` en `fortran90`, `include mpi.h` en `C/C++`
2. l'initialisation de l'environnement via l'appel à la subroutine `MPI_INIT(code)`. Cette fonction retourne une valeur dans la variable `code`.
3. la désactivation de l'environnement via l'appel à la subroutine `MPI_FINALIZE (code)`. L'oubli de cette subroutine provoque une erreur.

Une fois l'environnement MPI initialisé, on dispose d'un ensemble de processus actifs et d'un espace de communication au sein duquel on va pouvoir effectuer des opérations MPI. Ce couple (processus actifs, espace de communication) est appelé communicateur.

Le communicateur par défaut est `MPI_COMM_WORLD` et comprend tous les processus actifs. Il est initialisé lors de l'appel à la fonction `MPI_INIT()` et désactivé par l'appel à la fonction `MPI_FINALIZE()`.

On peut connaître le nombre de processus actifs gérés par un communicateur avec la fonction `MPI_COMM_SIZE(comm, nb_procs, code)` ainsi que le rang (ou numéro) d'un processus avec la fonction `MPI_COMM_RANK(comm, rang, code)` [Pacheco, 1997, Snir, 1998, Gropp et al., 1999, Karniadakis and Kirby, 2003, Quinn, 2004].

- `comm (in)` est en entier désignant le communicateur,
- `nb_procs (out)` est en entier donnant le nombre de processus,
- `rang (out)` est un entier indiquant le rang du processus. Il est important dans le sens où il sert lui identificateur dans un communicateur.
- `code (out)` est un entier retournant un code d'erreur.

Trois étapes sont nécessaires : l'écriture du programme, sa compilation puis son exécution.

A.3.2 Communications point à point

La communication point à point est une communication entre deux processus. L'un d'eux envoie un message (c'est l'émetteur), l'autre le reçoit (c'est le récepteur).

Ce message doit contenir un certain nombre d'informations pour assurer une bonne réception et interprétation par le récepteur, à savoir :

- le rang du processus émetteur (*rang_proc_source*),
- le rang du processus récepteur (*rang_proc_dest*),
- l'étiquette du message (*tag_emis* pour message émis, *tag_recu* pour message reçu),
- le nom du communicateur (*comm*),
- le type des données échangées (*type_emis* pour message émis, *type_recu* pour message reçu),
- le nom données échangées (*val_emis* pour message émis, *val_recu* pour message reçu).
- la taille des données échangées (*taille_emis* pour message émis, *taille_recu* pour message reçu) (scalaire, vecteur, matrice, ...).

Plusieurs modes de transfert sont possibles pour échanger des messages. On décrit ici des fonctions MPI de communication en mode bloquant, qui laisse la main une fois que le message est bien reçu. C'est le mode à utiliser quand on commence à paralléliser un code. On peut ensuite passer à un autre mode de transfert pour optimiser le temps de communication.

MPI_SEND(*val_emis*, *taille_emis*, *type_emis*, *rang_proc_dest*, *tag_emis*, *comm*, *code*) pour l'envoi du message suivi de **MPI_RECV**(*val_recu*, *taille_recu*, *type_recu*, *rang_proc_dest*, *tag_recu*, *comm*) pour la réception. Quand un message est envoyé, il faut être sûr qu'il a été bien reçu.

- *val_emis* (in) : élément envoyé
- *taille_emis* (in) : entier indiquant la taille de l'élément envoyé (scalaire, vecteur),
- *type_emis* (in) : type de l'élément envoyé,
- *rang_proc_dest* (in) : entier indiquant le rang du processus qui reçoit le message
- *tag_emis* (in) : entier désignant l'étiquette du message,
- *comm* (in) : entier désignant le communicateur (MPI_COMM_WORLD par défaut)
- *code* (out) : entier donnant un code d'erreur,
- *val_recu* (in) : élément reçu,
- *taille_recu* (in) : entier indiquant la taille de l'élément reçu (scalaire, vecteur). Il doit correspondre à celui indiqué dans *taille_emis*
- *type_recu* (in) : type de l'élément reçu. Il doit aussi correspondre à celui indiqué dans *type_emis*
- *tag_recu* (in) : entier désignant l'étiquette du message,
- *statut* (out) : tableau d'entiers de taille

MPI_STATUS_SIZE contenant de nombreuses informations sur le message.

A.3.3 Communications collectives

Elles permettent de communiquer en un seul appel avec tous les processus d'un communicateur. Ce sont des fonctions bloquantes, c'est à dire que le système ne rend la main à un processus qu'une fois qu'il a terminé la tâche collective. Pour ce type de communication, les étiquettes sont automatiquement gérées par le système. On détaille quelques fonctions de communication collective (voir Annexe B).

Annexe B

Fonctions de communications collectives sous MPI

B.1 Diffusion générale MPI_BCAST

Cette fonction permet à un processus de diffuser (BCAST pour broadcast) un message à tous les processus du communicateur indiqué, y compris à lui-même figure ..).

`MPI_BCAST(val_emis,taille_emis,type_emis,rang_proc_source,comm,code)`.

B.2 Synchronisation globale : MPI_BARRIER

Cette fonction bloque les processus à l'endroit où elle est appelée dans le programme. Les processus restent en attente au niveau de cette barrière (BARRIER) jusqu'à ce qu'ils y soient tous parvenus. Ensuite, ils sont libérés. `MPI_BARRIER(comm, code)`.

B.3 Réduction collective

Une réduction consiste à appliquer une opération à un ensemble d'éléments pour obtenir un scalaire. Cela peut être la somme des éléments d'un vecteur ou la valeur maximale d'un vecteur (voir tableau). Certaines fonctions MPI permettent de faire des opérations de réductions en plus des communications collectives. c'est le cas des fonctions : `MPI_REDUCE()` qui permet de faire des opérations de réduction sur des données réparties. Le résultat de l'opération de réduction est récupéré sur un seul processus :

`MPI_REDUCE(val_emis,val_recu,taille_emis,type_emis,operation,rang_proc_dest,comm,code)`.

Annexe C

Détaille du fichier entrée

```
1 isimtype  ihost  iquantsf  iquantff
2 1 1 0 0
3 nhost          nhtype  ndim
4 1440          1        3
5 i            sighh[A]    epshh[K]
6 1            3.4        28
7 siggg[A]     epsgg[K]    amass
8 2.96         34.2      2.016
9 rcut[A]      temp[K]     zact[1/A^3]    drmax[A]
10 15.00       298.150    0.003647      0.5
11 nstep       neq        nstore        nsave        nprint
12 1000000     100000    200          100         20000
13 blx[A]      bly[A]      blz[A]
14 17.1360    17.1360    147.57
15 pcreate    pdelete
16 0.3        0.3
17
```

Annexe D

Détaille du fichier host

1		43200	491.9000		
2	1	12.6360	8.5680	0.0000	
3	2	12.3907	9.9593	0.0000	
4	3	12.0910	10.6020	1.2298	
5	4	11.1829	11.6843	1.2298	
6	5	10.6020	12.0910	0.0000	
7	6	9.2744	12.5742	0.0000	
8	7	8.5680	12.6360	1.2298	
9	8	7.1767	12.3907	1.2298	
10	9	6.5340	12.0910	0.0000	
11	10	5.4517	11.1829	0.0000	
12	11	5.0450	10.6020	1.2298	
13	12	4.5618	9.2744	1.2298	
14	13	4.5000	8.5680	0.0000	
15	14	4.7453	7.1767	0.0000	
16	15	5.0450	6.5340	1.2298	
17	16	5.9531	5.4517	1.2298	
18	17	6.5340	5.0450	0.0000	
19	18	7.8616	4.5618	0.0000	
20	19	8.5680	4.5000	1.2298	
21	20	9.9593	4.7453	1.2298	
22	21	10.6020	5.0450	0.0000	
23	22	11.6843	5.9531	0.0000	
24	23	12.0910	6.5340	1.2298	
25	24	12.5742	7.8616	1.2298	
26	25	12.6360	8.5680	2.4595	
27	26	12.3907	9.9593	2.4595	
28	27	12.0910	10.6020	3.6893	
29	28	11.1829	11.6843	3.6893	
30	29	10.6020	12.0910	2.4595	
31	.				
32	.				
33	.				
34	43194	42.1336	38.8338	489.4429	
35	43195	42.8400	38.7720	490.6727	
36	43196	44.2313	39.0173	490.6727	
37	43197	44.8740	39.3170	489.4429	
38	43198	45.9563	40.2251	489.4429	
39	43199	46.3630	40.8060	490.6727	
40	43200	46.8462	42.1336	490.6727	
41	51.40800	51.40800	491.9000		

Annexe E

Détaille du fichier mc-config

```
1 i xgcom[A] ygcom[A] zgcom[A]
2 1 26.0498 26.5702 238.36
3 2 8.94545 25.2464 386.273
4 3 8.05305 8.58591 48.476
5 4 26.0372 25.7533 53.778
6 5 9.20638 8.4018 476.757
7 6 25.1136 43.3662 1.09523
8 7 25.2554 41.907 279.153
9 8 8.12793 25.0072 41.2907
10 9 25.9501 26.8018 135.927
11 10 8.60672 25.2432 175.677
12 11 43.2993 42.67 436.506
13 12 25.4375 9.30994 316.406
14 13 25.6018 41.8777 112.091
15 14 24.7721 26.2653 342.406
16 15 42.9715 43.2027 469.005
17 .
18 .
19 .
20 4611 37.6432 48.2066 260.352
21 4612 37.1629 18.4131 106.301
22 4613 32.9364 29.7763 189.612
23 4614 49.6697 33.6121 419.078
24 4615 43.7698 33.5177 103.372
25 4616 14.9297 51.2397 51.53
26 4617 0.611961 17.2722 101.055
27 4618 20.1235 18.7311 228.168
28 4619 31.3308 46.9645 193.075
29 4620 32.3691 5.79979 230.384
30 4621 16.7949 47.2512 405.496
31 4622 44.9434 0.978717 411.666
32 4623 14.5057 29.115 274.243
33 4624 18.793 28.1851 300.875
34 4625 49.6974 50.0775 127.303
35 4626 17.3019 48.7171 103.888
36 4627 25.5252 34.899 185.975
37 4628 0.381965 32.9562 386.413
38 4629 29.8947 33.5104 285.423
39 4630 24.399 15.5087 159.132
40 4631 1.37017 20.263 482.587
41 4632 32.0037 17.074 125.088
```

Annexe F

Détaille du fichier output

```
1 is ng etot wtot avnum eav*gconst/avnum pres qst*gconst
2 120000 4285 -1.41013e+06 -699391 4229.18 -2.70142 59.6229 9.85426
3 140000 4270 -1.45594e+06 -874248 4239.97 -2.75016 55.7215 8.97715
4 160000 4409 -1.51295e+06 -919951 4269.65 -2.77896 52.4531 8.53268
5 180000 4416 -1.53134e+06 -866426 4304.67 -2.79897 51.1689 7.96106
6 200000 4457 -1.58015e+06 -968565 4328.43 -2.82464 49.8453 8.54181
7 220000 4509 -1.59578e+06 -876920 4351.21 -2.84798 48.3056 8.89233
8 240000 4475 -1.60727e+06 -921641 4375.63 -2.86587 47.8254 8.70508
9 260000 4531 -1.64831e+06 -1.02182e+06 4392.85 -2.88288 46.9402 8.86031
10 280000 4573 -1.68019e+06 -1.03989e+06 4411.59 -2.89988 45.6596 8.96153
11 300000 4476 -1.67208e+06 -1.02145e+06 4425.39 -2.91713 44.7595 9.17645
12 320000 4579 -1.7126e+06 -1.05418e+06 4433.73 -2.93462 43.9 9.43503
13 340000 4511 -1.70031e+06 -1.11424e+06 4444.28 -2.95017 42.7778 9.65208
14 360000 4479 -1.69194e+06 -1.08442e+06 4451.19 -2.96392 41.5656 9.84379
15 380000 4475 -1.70885e+06 -1.08188e+06 4451.81 -2.97786 40.5353 9.86613
16 400000 4644 -1.75345e+06 -1.10576e+06 4459.53 -2.98952 39.8301 9.92381
17 420000 4611 -1.75593e+06 -1.08931e+06 4469.45 -3.00054 39.2608 9.96847
18 440000 4606 -1.75247e+06 -1.05789e+06 4476.66 -3.01128 38.6099 10.0954
19 460000 4627 -1.76392e+06 -1.00541e+06 4485.48 -3.01958 38.5691 10.0481
20 480000 4630 -1.7655e+06 -1.03003e+06 4493.94 -3.02725 38.4897 9.99705
21 500000 4662 -1.78064e+06 -1.00053e+06 4501.58 -3.03412 38.7055 9.9601
22 520000 4546 -1.7612e+06 -1.02953e+06 4506.72 -3.04293 38.4482 10.0558
23 540000 4600 -1.77368e+06 -1.12804e+06 4509.8 -3.05132 37.9494 10.1531
24 560000 4577 -1.76291e+06 -1.05518e+06 4514.02 -3.05778 37.6544 10.2138
25 580000 4646 -1.79913e+06 -1.07389e+06 4518.24 -3.064 37.6609 10.2648
26 600000 4641 -1.78746e+06 -1.06384e+06 4523.15 -3.07043 37.4879 10.3108
27 620000 4658 -1.80272e+06 -1.15277e+06 4526.75 -3.07613 37.1579 10.3595
28 640000 4688 -1.80503e+06 -1.08335e+06 4532.96 -3.08119 36.9299 10.2689
29 660000 4645 -1.80177e+06 -1.10337e+06 4536.72 -3.08622 36.7653 10.2981
30 680000 4581 -1.78662e+06 -1.15544e+06 4539.18 -3.09161 36.3473 10.3572
31 700000 4704 -1.80769e+06 -1.12973e+06 4542.88 -3.09608 35.9975 10.3574
32 720000 4829 -1.80348e+06 -1.03945e+06 4549.85 -3.09787 35.9973 9.97771
33 740000 4732 -1.7764e+06 -1.03097e+06 4556.6 -3.09884 36.0135 9.63651
34 760000 4636 -1.77736e+06 -1.14709e+06 4560.13 -3.10091 35.8212 9.588
35 780000 4655 -1.77061e+06 -1.13299e+06 4562.21 -3.10307 35.5891 9.58859
36 800000 4671 -1.7579e+06 -1.10412e+06 4565.25 -3.10414 35.4605 9.53861
37 820000 4642 -1.76966e+06 -1.12482e+06 4567.52 -3.10566 35.2532 9.51848
38 840000 4575 -1.7498e+06 -1.02967e+06 4568.37 -3.10767 35.1495 9.52234
39 860000 4543 -1.74904e+06 -1.05611e+06 4567.54 -3.11005 35.1005 9.48908
40 880000 4535 -1.7524e+06 -1.06842e+06 4566.36 -3.11227 35.0222 9.43896
41 900000 4536 -1.78015e+06 -1.15431e+06 4565.3 -3.11532 34.7893 9.382
42 920000 4570 -1.78083e+06 -1.11697e+06 4565.29 -3.11871 34.5236 9.37941
43 940000 4674 -1.79817e+06 -1.10298e+06 4566.7 -3.12072 34.4361 9.38472
```

```
44 960000 4655 -1.77965e+06 -1.09071e+06 4569.61 -3.12224 34.3432 9.34486
45 980000 4638 -1.79811e+06 -1.10302e+06 4571.83 -3.12369 34.3451 9.32943
46 1000000 4632 -1.80543e+06 -1.0936e+06 4573.92 -3.12579 34.3499 9.33796
47 taux d'acceptation pour déplacement= 0.837341
48 taux d'acceptation pour création= 0.377468
49 taux d'acceptation pour suppression= 0.363078
```

Bibliographie

- Stephen Brunauer. The adsorption of gases and vapors. volume i : Physical adsorption. Journal of Chemical Education, 21(1) :52, 1944. doi : 10.1021/ed021p52.1. URL <http://www.archive.org/details/adsorptionofgase031704mbp>.
- Dapeng Cao and Jianzhong Wu. Modeling the selectivity of activated carbons for efficient separation of hydrogen and carbon dioxide. Carbon, 43(7) :1364 – 1370, 2005. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/j.carbon.2005.01.004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000369>.
- B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega, and R.J.M. Pellenq. Physisorption in nanopores of various sizes and shapes : A grand canonical monte carlo simulation study. 144 :35 – 42, 2002. ISSN 0167-2991. doi : 10.1016/S0167-2991(02)80217-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299102802178>.
- D. Frenkel and B. Smit. Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. Computational science. Academic Press, 2002. ISBN 9780122673511. URL <http://books.google.fr/books?id=5qTzldS9R0IC>.
- M. Griebel, S. Knapek, and G.W. Zumbusch. Numerical simulation in molecular dynamics : numerics, algorithms, parallelization. Texts in computational science and engineering. Springer, 2007. ISBN 9783540680949. URL <http://books.google.fr/books?id=nyGuEuf3hdoC>.
- W. Gropp, E. Lusk, and A. Skjellum. Using MPI : Portable Parallel Programming With the Message-Passing Interface. Number v. 1 in Scientific and engineering computation series. University Press Group Limited, 1999. ISBN 9780262571326. URL <http://books.google.fr/books?id=xpBZ0RyRb-oC>.
- J Haber. Manual on catalyst characterization. IUPAC, 63 :20, 1991.
- G. Karniadakis and R.M. Kirby. Parallel scientific computing in C++ and MPI : a seamless approach to parallel algorithms and their implementation. Cambridge University Press, 2003. ISBN 9780521817547. URL <http://books.google.fr/books?id=EnqgXI1AXAQC>.
- D.J. Tildesley M.P. Allen. computer simulation of liquids. 1991.
- Thanh X. Nguyen, Nathalie Cohaut, Jun-Seok Bae, and Suresh K. Bhatia. New method for atomistic modeling of the microstructure of activated carbons using hybrid reverse monte carlo simulation. Langmuir, 24(15) :7912–7922, 2008. doi : 10.1021/la800351d. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la800351d>. PMID : 18590287.
- P.S. Pacheco. Parallel Programming With MPI. MORGAN KAUFMAN PUBL Incorporated, 1997. ISBN 9781558603394. URL <http://books.google.fr/books?id=GufgfWSHt28C>.
- M.J. Quinn. Parallel programming in C with MPI and OpenMP. McGraw-Hill Higher Education. McGraw-Hill Higher Education, 2004. ISBN 9780072822564. URL <http://books.google.fr/books?id=YrgZAQAAIAAJ>.
- D.C. Rapaport. The art of molecular dynamics simulation. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521825689. URL <http://books.google.fr/books?id=iqDJ2hjQBMEC>.
- Maruyama Shingeo and Kimuru Tatsuto. Molecular dynamics simulation of hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. In ASME International Mechanical Engineering Congress and Exhibit, Orland, November 5-11 2000. ASME. URL http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/00/tube_asme.pdf.
- M. Snir. MPI the Complete Reference : The MPI Core. MPI the Complete Reference. MIT Press, 1998. ISBN 9780262692151. URL <http://books.google.fr/books?id=x79puJ2YkroC>.

M. B. Sweatman and N. Quirke. Modelling gas adsorption in slit-pores using monte carlo simulation. Molecular Simulation, 27(5-6) :295–321, 2001. doi : 10.1080/08927020108031355. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020108031355>.

Paul A. Webb. Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. micromeritics, 2003.



Rapport de stage
Master 2 : Énergie et Matériaux

Titre :
**Etude du phénomène de la carbonatation de
 CO_2 sur le mortier : Approche expérimentale et
numérique**

Edgar CHUTA

Encadrante : Mme. **Jena JEONG**
Enseignant-Chercheur de l'ESTP

Institut de Recherche en Constructibilité (IRC)-ESTP
94234 Cachan Cedex, France

12 Septiembre 2014

Table des matières

1	RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	1
1.1	Introduction	1
1.2	Principaux composants d'un matériau cimentaire	2
1.3	Clinker	2
1.4	Hydratation du ciment	2
1.5	Processus de carbonatation	3
1.5.1	Diffusion de CO_2 dans le matériau	4
1.5.2	Dissolution de CO_2 et CH dans la phase liquide des pores	4
1.5.3	Réactions chimiques de carbonatation	5
1.6	Principaux facteurs affectant la carbonatation	6
1.6.1	Rapport eau/ciment (E/C)	6
1.6.2	Paramètres de formulation	6
1.6.3	Humidité relative	7
1.6.4	Influence des conditions de cure	7
1.6.5	Effet de la température	7
1.6.6	Effet du taux de CO_2	7
1.7	Conséquences de la carbonatation	8
1.7.1	Le retrait de carbonatation	8
1.7.2	Evolution de la microstructure	8
1.7.3	Evolution des paramètres mécaniques	9
1.7.4	Conclusions	9
2	PARTIE EXPERIMENTALE	10
2.1	Préparation du mortier [NF EN 196-1]	10
2.1.1	Composition du mortier	10
2.1.2	Préparation et conditionnement des éprouvettes	10

2.2	Détermination du retrait et du gonflement [NF P15-433]	11
2.2.1	Principe de l'essai	11
2.2.2	Appareillage	11
2.2.3	Conduite de l'essai	11
2.3	Détermination de la perte de masse d'éprouvettes de mortier	12
2.3.1	Principe de l'essai	12
2.3.2	Appareillage	12
2.3.3	Conduite de l'essai	12
2.4	Détermination de la porosité et de masse volumique [NF P18-459]	12
2.4.1	Principe de l'essai	12
2.4.2	Appareillage	12
2.4.3	Mode opératoire	13
2.4.4	Expression des résultats	13
2.5	Détermination de la profondeur de carbonatation [XP P18-458, NF EN 14630]	13
2.5.1	Principe de l'essai	13
2.5.2	Appareillage	13
2.5.3	Mode Opératoire	13
2.6	Analyse thermogravimétrie (ATG)	14
2.7	Premier démarche expérimentale	15
2.7.1	Rétrécissement et variation de masse avec 75% CO_2	15
2.7.2	Détermination de la porosité et de masse volumique	16
2.7.3	Détermination de front de carbonatation	16
2.7.4	ATG de CEM I carbonaté à 75% de CO_2	17
2.8	Deuxième démarche expérimentale	19
2.8.1	Rétrécissement et variation de masse avec 100% CO_2	21
2.8.2	Détermination de la porosité et de masse volumique	21
2.8.3	Détermination de front de carbonatation	21
2.9	Comparaison entre la premier et deuxième démarche expérimentales	21
2.10	Conclusions	23
3	MODELISATION ANALYTIQUE DU PROCESSUS DE CARBONATA-	
	TION	24
3.1	Introduction	24
3.1.1	Le modèle de Ying-Yu et al.(1987)	24

3.1.2	Le modèle de Van Balen et al.(1994)	25
3.1.3	Le modèle d'Al Akchar et al.(1998)	25
3.2	Le modèle de Papadakis et al. (1989)	25
3.3	Modélisation de processus d'hydratation	26
3.3.1	Concentration molaire initiale $[i]_0$	26
3.3.2	Fraction d'hydratation du composant i (F_i)	27
3.3.3	Concentration molaire par hydratation $[i]$.	27
3.4	Taux formation par hydratation $[r_{H,i}]$	29
3.5	Modélisation de processus de carbonatation	30
3.6	Porosité	31
3.6.1	Calcul de la porosité initiale ε_0	31
3.6.2	Calcul de la porosité par hydratation $\Delta\varepsilon_H(t)$	31
3.6.3	Calcul de la porosité par carbonatation $\Delta\varepsilon_c(t)$	32
3.7	Coefficient de diffusion de CO_2 dans le béton	32
3.8	Equations d'équilibre de la masse	33
3.8.1	Equation d'équilibre de la masse de CO_2	33
3.8.2	Equation d'équilibre de la masse de CH	33
3.8.3	Equation d'équilibre de la masse de CSH	33
3.8.4	Equation d'équilibre de la masse de C_3S	34
3.8.5	Equation d'équilibre de la masse de C_2S	34
4	Modélisation numérique par la méthode des éléments finis	35
4.1	COMSOL Multiphysics	35
4.2	Géométrie	35
4.3	conditions aux limites	36
4.3.1	Condition Initiale	36
4.3.2	Condition limite	36
4.4	Paramètres	36
4.5	Résultats	37
4.5.1	20 % de CO_2	37
4.6	75 % de CO_2	39
4.7	Conclusions	40

Table des figures

1.1	Etapes du stockage géologique de CO_2 (gauche), puits d'injection (droite) . . .	1
1.2	Concentration des ions selon leur pH [Thiery.2005]	4
1.3	Mécanismes du processus de carbonatation de la portlandite	5
2.1	Eprouvettes de mortier de ciment de type I	10
2.2	Appareillage pour la mesure du retrait	11
2.3	Etuve de carbonatation	14
2.4	Front de carbonatation : profondeur moyenne (A) et profondeur maximale (B)	14
2.5	Rétrécissement et variation de la masse avec 75 % de CO_2 pendant 2 et 14 <i>jours</i>	16
2.6	Front de carbonatation de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 2 <i>jours</i>	16
2.7	Front de carbonatation de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 14 <i>jours</i> . . .	17
2.8	Echantillons avec 2 jours (gauche) et 14 jours (droite) de carbonatation . . .	17
2.9	ATD par zones de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 14 <i>jours</i>	18
2.10	Pourcentage de perte de masse avec l'ATG par carbonatation ; 2 jours (gauche) et 14 jours (droite)	18
2.11	Pourcentage de Portlandite et de la Calcite ; 2 jours (gauche) et 14 jours (droite)	19
2.12	Pourcentage de Portlandite et de la Calcite par zones	20
2.13	Rétrécissement et variation de la masse avec 100 % de CO_2 pendant 2 et 14 <i>jours</i>	20
2.14	Front de carbonatation de mortier avec 100 % de CO_2 pendant 1, 2, 3, 7 et 14 <i>jours</i>	21
2.15	Porosité des éprouvettes soumises à 75 % et 100 % de CO_2	22
2.16	Variation de la masse et de la longueur des éprouvettes	22
3.1	Variation de la fraction molaire des composants	27
3.2	Variation de la concentration molaire de C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF	28
3.3	Variation de la concentration molaire de CH et CSH	29
3.4	Variation de la porosité totale	32

4.1	Géométrie de l'échantillon soumis à la carbonatation	36
4.2	Simulation de diffusion de CO_2 avec 20 % de concentration	37
4.3	Diffusion de 20 % de concentration du CO_2 [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).	37
4.4	Diffusion de CH [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).	38
4.5	Diffusion de C_2S [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).	38
4.6	Diffusion de C_3S [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).	38
4.7	Simulation de diffusion de C_2S et C_3S avec 75 % de CO_2	39
4.8	Simulation de diffusion de CSH et CH avec 75 % de CO_2	39
4.9	Diffusion de CO_2 avec 75 % de CO_2	39

Liste des tableaux

1.1	Composants des ciments	3
1.2	Composants du clinker	3
1.3	Polymorphes pour de carbonate de calcium	9
2.1	Temperature de décomposition des constituants du béton	15
2.2	variation de masses volumiques et de la porosité entre les mortiers carbonatés de 2 jours et 14 jours, soumis à 75% de CO ₂	16
2.3	Pourcentage de perte de masse avec l'ATG	18
2.4	Pourcentage de Portlandite et de Calcite	19
2.5	variation de masses volumiques et de la porosité entre les mortiers carbonatés de 1, 2, 3, 7 et 14 jours, soumis à 100% de CO ₂	21
3.1	Composition chimique de ciment de type I	26
3.2	Paramètres	26
3.3	Concentration initiale	26
3.4	paramètres des principaux constituants du ciment portland ordinaire	27
3.5	Concentration des composants par hydratation[Figure 3.5,Figure 3.3]	29
4.1	Paramètres de la simulation COMSOL Multiphysics	37

Résumé

Le CO_2 est un Gaz à Effet de Serre (GES) qui participe au réchauffement climatique de la Terre, et pour limiter l'augmentation de la température de la Terre, on envisage le captage, transport et stockage du CO_2 dans un site géologique. Le CO_2 stocké est en contact direct avec le puits d'injection de gaz de CO_2 , un puits d'injection est constitué d'un tube métallique en contact direct avec le gaz, une deuxième barrière cimentaire qui est en contact avec la roche de réservoir, le phénomène qui a lieu entre le CO_2 et la barrière cimentaire s'appelle le phénomène de **carbonatation**. La carbonatation est un phénomène physico chimique de dégradation affectant les matériaux cimentaires.

L'objectif du travail est d'étudier la dégradation de matériaux cimentaires utilisés dans un puits d'injection de gaz CO_2 , sur un site géologique. Le phénomène de la carbonatation du béton sous un CO_2 accéléré est un phénomène de combinaisons de CO_2 avec les espèces hydrates de béton durci, tels que la Portlandite (CH) et les Silicates de Calcium Hydraté (CSH), ce phénomène a été bien étudié à travers plusieurs travaux de recherche. A partir de ces résultats, le béton soumis à un CO_2 accéléré conduit à une réorganisation de la micro-structure, à une diminution de la porosité, mais paradoxalement à une diminution du volume total impliquant un retrait différentiel entre la surface et le volume du matériau cimentaire qui peut conduire à la fissuration [Houst, 1997]. Les facteurs affectant la carbonatation sont, le rapport E/C , le type de ciment à utiliser, l'humidité relative, le temps de cure de ciment, la température, le taux de CO_2 dans la chambre de carbonatation, etc.

Les essais de carbonatation de gaz CO_2 ont été réalisés à partir d'échantillons de mortier classique de ciment de type 1 (CEMI) soumis à un taux de CO_2 de 75% et 100%. Après la carbonatation, les échantillons ont été mesurés pour calculer la variation de masse et la longueur, la profondeur de carbonatation (en utilisant une solution de phénolphthaléine à 1%), la variation de la porosité et l'analyse thermogravimétrie (ATG).

Pour la partie numérique, nous avons utilisé le modèle de Papadakis et al (1991), qui est un modèle semi-analytique en se basant sur les paramètres obtenus à partir des essais expérimentaux. Cette approche permet de prendre en compte la carbonatation de phases hydratées comme la Portlandite (CH), les Silicates de Calcium Hydratés (CSH), les anhydres comme Silicate Tricalcique (C_3S), Silicate Bicalcique (C_2S). Ensuite, il intègre la diffusion du dioxyde de carbone CO_2 dans la phase gazeuse de la solution interstitielle, la dissolution progressive des hydrates de la pâte de ciment et le transport des ions Calcium dans la phase liquide de la solution interstitielle. Ce modèle propose également les réactions chimiques du matériel carbonatable avec la phase aqueuse. Le système des équations différentielles partielles de conservation de masse, a été résolu à partir de Matlab et simulé sur *COMSOL Multiphysics*. À partir de ce système, nous obtenons les courbes des variations des phases dans le matériau comme le dioxyde carbone (CO_2), CH, CSH, C_3S et C_2S en fonction du temps et la distance.

Chapitre 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

L'atmosphère de la Terre contient naturellement des Gaz à Effet de Serre (GES) qui participent au maintien d'une température de 18 °C, compatible avec la vie sur notre planète. Il est actuellement reconnu que les activités humaines produisent un excès de GES qui s'accumule dans l'atmosphère avec des conséquences diverses tels que le réchauffement climatique, mais le stockage géologique de CO_2 pourrait permettre d'éviter la concentration de gaz dans l'atmosphère.

La mise en oeuvre d'une chaîne de captage, transport et stockage géologique de CO_2 soulève deux problèmes : d'abord un problème économique (50-100 €/t)[SOCECO2, 2006], ensuite la possibilité de garantir la sécurité et la pérennité de ce stockage. Le stockage peut se faire dans des gisements de pétrole et de gaz épuisés, dans des veines de houille inexploitées ou dans les aquifères salins profonds. Dans tous les cas, le gaz va être injecté par un puits d'injection. Un puits d'injection est constitué d'une couche d'acier qui est en contact direct avec le CO_2 , ensuite une couche cimentaire et finalement le site géologique lui-même. Notre travail a comme l'objectif d'étudier le phénomène de la dégradation des matériaux cimentaires utilisé comme deuxième barrière dans le puits d'injection de gaz CO_2 [Figure 1.1].

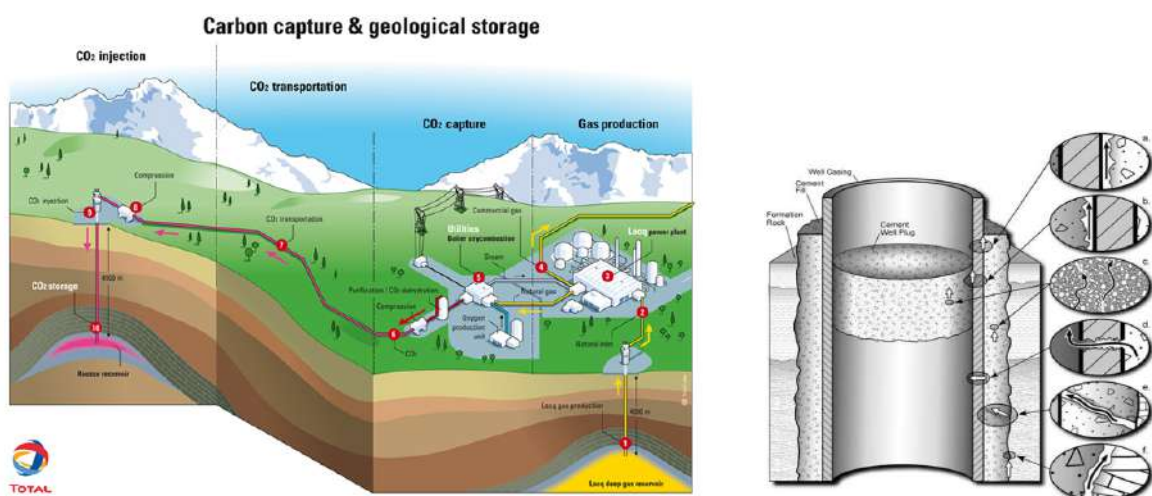


FIGURE 1.1 – Etapes du stockage géologique de CO_2 (gauche), puits d'injection (droite)

Le processus de carbonatation des bétons, est un ensemble de mécanismes physiques et chimiques de dégradation des phases CH et CSH de la matrice cimentaire sous l'action du dioxyde de carbone (CO_2). La conséquence directe de la carbonatation est la consommation de la portlandite, une baisse de pH de la solution interstitielle, qui détruit la couche de passivation des aciers et provoque leur corrosion dans le béton armé. Le phénomène de carbonatation engendre des modifications chimiques, physiques et mécaniques.

1.2 Principaux composants d'un matériau cimentaire

Les ciments sont des liants hydrauliques, constitués de minéraux anhydres cristallisés contenant essentiellement des oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO_2), de fer (Fe_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3) finement moulu, qui gâchés avec de l'eau, forment une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation, et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [EN, 2012].

Un matériau cimentaire est tout mélange contenant du ciment. La forme plus simple d'un matériau cimentaire est la **pâte de ciment**, constituée uniquement de ciment et d'eau. Les ciments avec de l'eau et du sable forment des **mortiers**, et avec de l'eau et de graviers créent des **bétons**.

Pour simplifier l'écriture, des composants des ciments sont utilisés les lettres simples. Les notations sont résumées dans le Tableau 1.1 :

1.3 Clinker

La production de clinker est un processus industriel énergivore et très émetteur de gaz à effet de serre (**GES**). En effet, on chauffe à 1450 °C un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Lors de la chauffe, le calcaire se décarbonate, libérant ainsi du dioxyde de carbone dans l'atmosphère (équivalent à 44% de la masse de calcaire introduite, Équation 1.1). Suite à cette décarbonatation, les minéraux se réarrangent au sein du cru pour former du clinker, constitué des quatre phases principales décrites par [Bogue, 1947], Alite (C_3S), Belite (C_2S), ainsi que deux phases métalliques, (C_3A) et (C_4AF).



Les quatre phases solides principales du clinker sont présentés dans le Tableau 1.2

1.4 Hydratation du ciment

Les principaux hydrates formés par réaction entre l'eau et les constituants du ciment sont les silicates de calcium hydratés (**CSH**), la portlandite (**CH**), l'ettringite (**AFt**) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (**AFm**). Les principales réactions d'hydratation des ciments sont résumées dans la liste suivante [Papadakis et al., 1991a] :

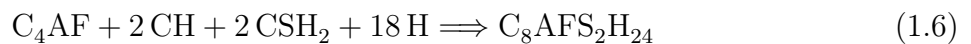
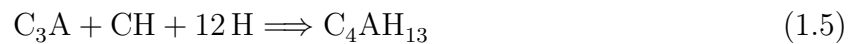


Nom	Oxides	Nomenclature
Chaux	CaO	C
Silice	SiO ₂	S
Alumine	Al ₂ O ₃	A
Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₂	F
Eau	H ₂ O	H
Anhydride sulfurique	H ₂ SO ₄	S
Oxyde de Magnésium	MgO	M
Oxyde de sodium	Na ₂ O	N
Potasse	K ₂ O	K

TABLE 1.1 – Composants des ciments

Nom	Formule	Notation	Proportion masse
Silicate bicalcique	2 CaO·SiO ₂	C ₂ S	50-70 %
Silicate tricalcique	3 CaO·SiO ₂	C ₃ S	15-30 %
Aluminate tricalcique	3 CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	5-15 %
Alumino-ferrite tétracalcique	4 CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5-15 %

TABLE 1.2 – Composants du clinker



Avec :

\overline{CSH}_2	: CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Gypse
CH	: Ca(OH) ₂	Portlandite
CSH	: 3 CaO · 2 SiO ₂ · 3 H ₂ O	Silicate de calcium hydraté
C ₄ AS ₃ H ₃₂	: 3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O	Ettringite
C ₄ ASH ₁₂	: 3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O	Monosulfoaluminate de calcium

1.5 Processus de carbonatation

La carbonatation d'un matériau cimentaire correspond à un ensemble de mécanismes physiques et chimiques qui résulte de la dissolution des phases Ca(OH)₂ et silicates de calcium

hydratés CSH de la matrice cimentaire sous la pénétration de dioxyde de carbone CO_2 par le réseau poreux ou par les fractures.

1.5.1 Diffusion de CO_2 dans le matériau

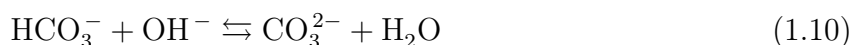
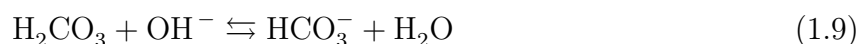
Le dioxyde de carbone, naturellement présent dans l'air a un taux de 0,03 % en volume (300 ppm), diffuse dans l'espace poreux des matériau cimentaire sous l'effet d'un gradient de concentration de dioxyde de carbone CO_2 et se dissout dans la solution interstitielle.

1.5.2 Dissolution de CO_2 et CH dans la phase liquide des pores

Le gaz de CO_2 se dissout et s'hydrate sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 , selon l'Équation 1.8 :



Dans l'eau, la dissociation de l'acide carbonique a lieu en deux phases :



L'ion bicarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-} ont des domaines de prédominance à 20 °C [Figure 1.2], pour un pH supérieur à 10,3 c'est l'ion CO_3^{2-} qui prédomine et pour un pH compris entre 6,3 et 10,3 c'est l'ion HCO_3^- . Durant la carbonatation le pH de la solution interstitielle du béton passe d'une valeur très basique de 13, à une valeur inférieur à 9.

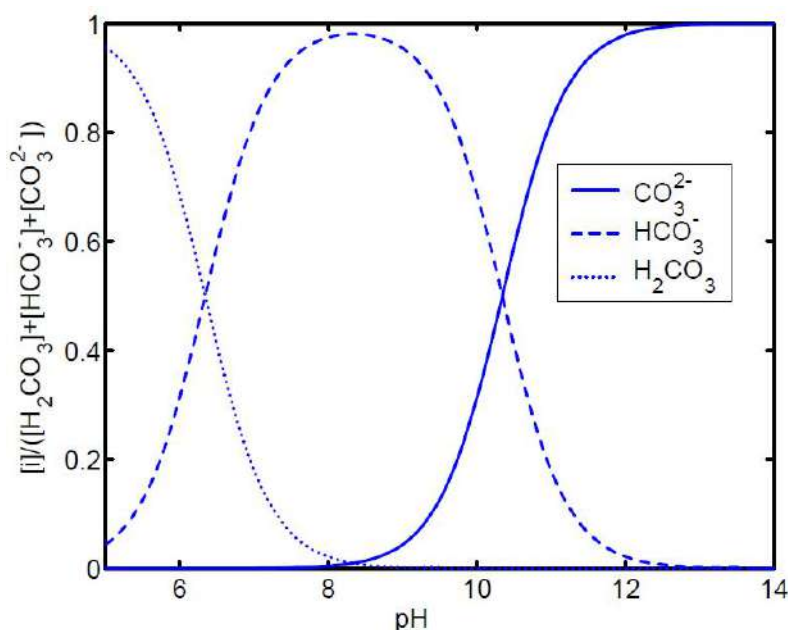


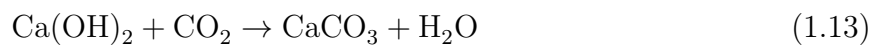
FIGURE 1.2 – Concentration des ions selon leur pH [Thierry.2005]

La Portlandite (CH) cristallise sous la forme de plaquettes hexagonales empilées dans les pores le plus larges laissés entre les grains de ciment en cours d'hydratation. La dissolution de la portlandite (Équation 1.11) rétablit la basicité du milieu.



1.5.3 Réactions chimiques de carbonatation

La réaction conduit à la carbonatation complète de CH en calcite [Équation 1.12] et se réduit à une seule réaction chimique [Équation 1.13]. :



La phase la plus soluble est le CH et il sera donc le premier à se dissoudre et former du carbonate. Si des ions CO_3^{2-} se déplacent plus vite que les ions Ca^{2+} , le CaCO_3 précipite sur la surface du CH, il forme une coque de CaCO_3 autour du CH qui va entraver ou ralentir la carbonatation. Il semble, cependant, que le produit soit poreux et donc il ne fera que retarder quelque peu le processus. Si le Ca^{2+} se déplace plus rapidement que les ions carbonate, le CaCO_3 va précipiter sous forme instantanée de cristaux dans le système capillaire. Dans ce cas, le changement de volume va se traduire par une densification et une diminution de la porosité. Quand la CH est consommée la carbonatation commencera à consommer des CSH. Le CSH va se dissoudre dans un autre mode que le CH.

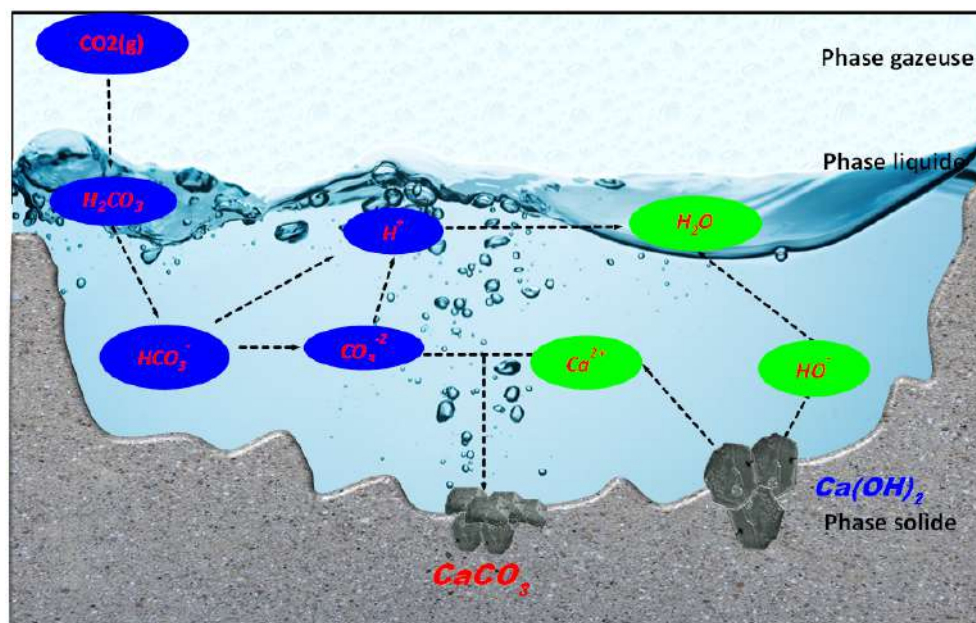
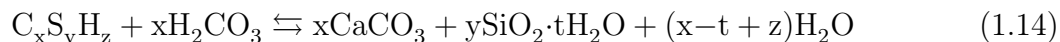


FIGURE 1.3 – Mécanismes du processus de carbonatation de la portlandite

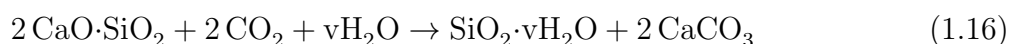
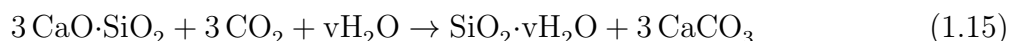
La carbonatation des CSH donne naissance à des carbonates de calcium et à un matériau siliceux hydraté qualifié de *gel de silice*, et éventuellement de l'eau libre [Thiery, 2005]. Ces

CSH , qui représentent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, confèrent au matériau cimentaire l'essentielle de sa résistance mécanique.



Où x , y , z et t sont des paramètres du matériau, qui dépendent du rapport Ca/Si .

Les silicates C_3S et C_2S ne se carbonatent que s'il y a suffisamment d'eau libre dans les pores. La carbonatation se fait en concomitance avec leur hydratation [Papadakis et al., 1991b].



Au début de la carbonatation, la vaterite et l'aragonite peuvent être formées, mais ces polymorphes de carbonate de calcium ($CaCO_3$) finalement reviennent à la calcite. Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) amorphe peut être trouvé dans le produit final.

1.6 Principaux facteurs affectant la carbonatation

1.6.1 Rapport eau/ciment (E/C)

Le rapport E/C a une grande importance sur l'interconnexion du réseau poreux et, par conséquent sur la perméabilité du béton et sur la diffusivité du dioxyde de carbone au sein du béton. Plus E/C est élevé, plus la quantité d'eau libre susceptible de s'évaporer est grande, l'eau laisse des vides qui favorisent la diffusion du CO_2 à travers des pores interconnectés. Si le rapport E/C est élevé, les grains de ciment seront donc très éloignés les uns des autres et, après avoir été complètement hydratés, il restera un surplus d'eau important, donc, une porosité capillaire très importante. La perméabilité du béton sera très grande et ses propriétés seront très faibles. Inversement, si E/C est très faible, les grains de ciments sont très près les uns des autres. Toute l'eau pourra réagir avec de ciment et il ne restera que très peu de porosité capillaire. La perméabilité du béton sera très faible et les propriétés du béton seront très élevées. Par ailleurs, l'augmentation de la perméabilité ne signifie pas que le pourcentage des pores dans le béton augmente. En fait, les pores sont interconnectés entre eux, ce qui va former un espace continu. La profondeur de carbonatation croît de façon linéaire en fonction du rapport E/C [Dakhmouche, 2009].

1.6.2 Paramètres de formulation

D'après Grandet et al [Dakhmouche, 2009]. La vitesse de carbonatation varie à l'inverse du dosage en ciment entre 300 et 420 Kg/m^3 . Si le dosage en ciment est réduit en-deçà de 300 Kg/m^3 , la vitesse de carbonatation augmente plus rapidement. Cette propriété est la conséquence de la diminution de la compacité, mais sa porosité et perméabilité augmente, rendant la diffusion du CO_2 plus aisée. Donc, pour un matériau bien curé, quand la quantité

de ciment dans le matériau est élevée, la quantité d'hydrates à carbonater le sera aussi, donc la progression du front de carbonatation sera lente.

D'un point de vue chimique, les additions minérales dans la fabrication de ciments, engendrent des matériaux à faible teneur en portlandite, donc, une petite quantité de CO_2 sera nécessaire pour consommer toute la portlandite.

1.6.3 Humidité relative

Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permette la diffusion du CO_2 gazeux et suffisamment élevée pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse.

Beaucoup d'études ont montré que la profondeur de carbonatation pour une échéance fixée, est maximale lorsque l'humidité relative est comprise entre 50 % et 70 % [Hyvert, 2009].

1.6.4 Influence des conditions de cure

La cure a pour but de maintenir des conditions de température et d'humidité propices à une meilleure hydratation du ciment, l'hydratation rend le béton plus compact, mais moins perméable au CO_2 . Par conséquent, la profondeur de carbonatation évolue en fonction de la racine carrée du temps de cure. En effet, plus la cure est longue et plus la quantité d'hydrates susceptibles d'être carbonatés est importante.

Une cure humide permet une meilleure hydratation du matériau cimentaire et favorise aussi la réduction de la porosité et la diminution du coefficient de diffusion du CO_2 . Par conséquent, à temps de cure égal, les échantillons curés sous eau présentent des profondeurs carbonatées moins importantes que ceux curés à l'air libre [Dinh, 2012].

1.6.5 Effet de la température

D'après [DELMI.2004], il existe deux avis concernant l'effet de la température sur la vitesse de carbonatation. D'après les résultats des expériences réalisées par Dheilly et al, ils ont conclu que la carbonatation du $Ca(OH)_2$ dépendait de la température, quel que soit l'humidité et la concentration de CO_2 . La carbonatation est d'autant plus rapide que la température est basse, et que la solubilité du CO_2 diminue quand la température augmente.

Au contraire, d'autres auteurs constatent qu'une augmentation de la température accélère le processus de carbonatation. Finalement, on trouve que l'effet de la température sur la vitesse de carbonatation est assez incertain.

1.6.6 Effet du taux de CO_2

De manière générale, l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone accroît la possibilité de détection des cinétiques de carbonatation. Aussi on observe que la masse

volumique ainsi que la chute de la porosité totale des échantillons carbonatés augmente avec la concentration en CO_2 . L'augmentation du dioxyde de carbone accélère la carbonatation.

1.7 Conséquences de la carbonatation

1.7.1 Le retrait de carbonatation

La carbonatation entraîne une augmentation de volume des solides de 3% à 19% selon que le produit de la réaction est de l'aragonite, de la calcite ou de la vaterite. Il paraît donc à première vue que cette réaction entraîne un retrait et non un gonflement, pourtant toutes les expériences mettent en évidence un retrait. Les causes à l'origine de ce phénomène sont variées et complexes.

La portlandite présente dans la matrice cimentaire ne se dégrade pas sur place, les cristaux de portlandite commencent par se dissoudre dans l'eau, sous l'effet de contraintes hydrauliques et diffusifs, les ions Ca^{2+} se déplacent et se déposent dans les espaces partiellement désaturés du milieu poreux. C'est dans ces vides que la portlandite dissoute pourra ensuite se dégrader sous l'action du CO_2 et prendre une expansion libre sans exercer de contraintes dans la pâte. Un retrait aura lieu du fait des espaces libres laissés par le transport de la portlandite. Globalement, c'est donc le réarrangement de la microstructure qui occasionne du retrait. Le retrait de carbonatation à humidité constante, est proportionnel à l'augmentation temporaire de compressibilité de la pâte de ciment durcie résultant du transfert de la portlandite des régions sous contraintes et du dépôt de carbonate de calcium dans des régions où celui-ci n'est pas sous contraintes.

La diminution de la quantité d'eau chimiquement liée aux CSH est aussi avancée comme cause de retrait. Le retrait de carbonatation ne serait pas uniquement dû à la carbonatation de $Ca(OH)_2$, mais s'expliquerait également par la déshydratation et la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des CSH . Enfin le retrait de carbonatation par dessiccation associée à la production d'eau. Cette explication est basée sur l'observation qu'il y a moins d'une molécule d'eau libérée lors de la réaction d'une molécule de CO_2 avec la pâte de ciment durcie, alors que lors de la carbonatation de l'hydroxyde de calcium, une molécule de CO_2 libère une molécule d'eau [Dakhmouche, 2009].

1.7.2 Evolution de la microstructure

La carbonatation s'accompagne d'un réarrangement des phases solides. Ainsi, la microstructure sera modifiée par la dissolution de CH , la décalcification des CSH et la formation de $CaCO_3$. Si CH se carbonate, le bilan volumique de cette réaction est fortement favorable à une réduction de la porosité étant donné que le volume molaire de la portlandite est de $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et que celui de la calcite est de $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le Tableau 1.3 fournit les valeurs de volume molaire de la portlandite à comparer avec celles des trois formes de calcites. La distribution de la taille de pores s'en trouve modifiée et on enregistre une réduction du volume poreux et de la surface spécifique du matériau. Le $CaCO_3$ formé obture certains pores, donc la porosité totale diminue et le mode poreux des capillaires est déplacé vers les plus grands rayons (la porosité capillaire augmente) [Morandeau, 2013].

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire($cm^3.mol^{-1}$)	35	34	38
Origine probable	<i>CH</i>	<i>CSH</i> de faible <i>C/S</i>	<i>CSH</i> de <i>C/S</i> élevé
Effet de <i>T</i> et <i>HR</i>	Majoritaire à 20°C	Majoritaire à 50°C	

TABLE 1.3 – Polymorphes pour de carbonate de calcium

1.7.3 Evolution des paramètres mécaniques

La réduction de porosité induite par la carbonatation entraîne une amélioration des performances mécaniques du matériau. La calcite formée consolide la microstructure, le carbonate de calcium étant reconnu comme un excellent liant. [Dakhmouche, 2009] signale que les résistances à la compression et à la flexion de béton carbonatés à base de *CEMI* peuvent augmenter jusqu'à 30 %. En effet, il est souvent mentionné dans la littérature scientifique que la résistance mécanique et le module d'élasticité augmentent après carbonatation dans le cas des formulations courantes.

1.7.4 Conclusions

Dans le chapitre, nous avons traité de la carbonatation comme un phénomène de dégradation des matériaux cimentaires, qui améliore les paramètres mécaniques des bétons. La carbonatation entraîne la diminution de *pH* de la solution interstitielle dans le pore, d'une valeur d'environ 13 à une valeur inférieure à 9. La diminution du rapport *E/C* et la cure prolongée, permet d'accroître la résistance du béton à la carbonatation.

La carbonatation est maximale pour des humidités relatives entre 50% et 70%, et l'utilisation d'un CEM I, ralentit la vitesse de carbonatation par rapport aux ciments composés.

Chapitre 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation du mortier [NF EN 196-1]

2.1.1 Composition du mortier

Les proportions en masse doivent être les suivants : une partie de ciment, trois parties de sable normalisé (*CEN*) et une demi partie d'eau. (Rapport eau/ciment = 0,5).

Ciment	: 450 ± 2 g
Sable	: 1350 ± 5 g
Eau	: 225 ± 1 g

2.1.2 Préparation et conditionnement des éprouvettes

Les éprouvettes doivent être de forme prismatique et mesurer : 40 X 40 X 160 mm^3 (Figure 2.1). On moule les éprouvettes immédiatement après la préparation du mortier. Un jour après le processus de moulage, tous les échantillons sont démoulés et mis en place dans un dessiccateur pour maintenir l'humidité relative de 100 %, pendant 28 jours de l'hydratation. Ensuite les échantillons sont conservés à une humidité relative de 70%. On utilise le nitrate d'ammonium pour assurer 70% de HR pendant un mois.



FIGURE 2.1 – Eprouvettes de mortier de ciment de type I

2.2 Détermination du retrait et du gonflement [NF P15-433]

2.2.1 Principe de l'essai

Mesurer en fonction du temps t , la variation de longueur d'éprouvettes de mortier soumis à une atmosphère riche en CO_2 .

2.2.2 Appareillage

Un déformètre (Figure 2.2) équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une exactitude inférieure ou égale à $0,005\text{ mm}$. Une tige de 160 mm de longueur doit permettre de régler le zéro du déformètre. Cette tige est en Invar de façon à ce que les variations de température qu'elle peut connaître au cours de la manipulation n'entraînent pas de modification appréciable de sa longueur.



FIGURE 2.2 – Appareillage pour la mesure du retrait

2.2.3 Conduite de l'essai

Au moment de la mesure, le comparateur est mis au zéro sur la tige étalon en Invar de longueur $L = 160\text{ mm}$. Soit $dl(t)$ la valeur lue sur le comparateur au temps t ; l'éprouvette a une longueur au temps considéré :

$$l = L + dl(t) \quad (2.1)$$

Soit $l(t_0)$ la longueur de l'éprouvette au temps t_0 choisi d'origine. La variation de longueur au temps t sera :

$$\Delta l(t) = l(t) - l(t_0) \quad (2.2)$$

La variation relative de longueur est généralement désignée par ε et a pour expression :

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l(t)}{L} \quad (2.3)$$

$\Delta l(t)$ est obtenu en faisant la moyenne sur les 3 éprouvettes issues du même moule. Lorsque les éprouvettes sont soumises à la carbonatation, $\Delta l(t)$ est généralement négatif et l'on parle alors de retrait de l'éprouvette.

2.3 Détermination de la perte de masse d'éprouvettes de mortier

2.3.1 Principe de l'essai

Mesurer la variation de la masse d'une éprouvette $4X4X16\text{ cm}^3$, soumise à différents taux de CO_2 et pendant différents temps.

2.3.2 Appareillage

On a utilisé une balance avec une précision de $0,01\text{ g}$ et une valeur maximale de 1000 g

2.3.3 Conduite de l'essai

On a une valeur initiale m_0 avant carbonatation, et la valeur m_t à un moment t . Donc la variation de la masse est calculée pour :

$$\Delta m\% = \frac{\Delta m}{m_0} * 100 = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (2.4)$$

2.4 Détermination de la porosité et de masse volumique [NF P18-459]

2.4.1 Principe de l'essai

La mesure de la porosité accessible à l'eau du béton durci implique la détermination par pesées de :

- Masse apparente dans l'eau après immersion dans l'eau (pesée hydrostatique) d'un corps d'épreuve de béton préalablement imprégné à l'eau sous vide (M_{eau}).
- Masse dans l'air libre du même corps d'épreuve imbibé (M_{air}).
- Masse à l'état sec (M_{sec}).

2.4.2 Appareillage

- Etuve ventilée dans la température peut être réglée à $(105 \pm 5)\text{ °C}$.
- Balance hydrostatique permettant les pesées dans l'eau.
- Etuve à vide, capable de réduire et maintenir la pression à une valeur \leq à 25 mbar .

2.4.3 Mode opératoire

- Placer l'éprouvette dans un récipient et introduire de l'eau de façon que les corps d'épreuve soient recouverts d'environ 20 mm d'eau.
- Placer le récipient dans l'appareillage à vide. Faire le vide et maintenir jusqu'à une pression \leq à 25 mbar pendant (24 ± 1) h.
- Extraire le corps d'épreuve de l'eau et l'essuyer rapidement et soigneusement, à l'aide d'une éponge ou d'un linge humide, afin d'éliminer l'eau superficielle, sans toutefois retirer l'eau des pores.
- Peser immédiatement le corps d'épreuve dans l'air (M_{air}).
- Placer le corps d'épreuve dans le système de suspension de la balance hydrostatique et le peser complètement immergé (M_{eau}).
- Sécher le corps d'épreuve à $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ dans l'étuve pendant 24 h et peser après refroidissement à 20 ± 2 °C (M_{sec}).

2.4.4 Expression des résultats

- **La masse volumique apparente** ρ_d , exprimé en kilogramme par mètre cube, est donnée par :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} * \rho_{eau} \quad (2.5)$$

- **La porosité accessible à l'eau** ε exprimée en pourcentage volumétrique, est donnée par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} * \rho_{eau} \quad (2.6)$$

2.5 Détermination de la profondeur de carbonatation [XP P18-458, NF EN 14630]

2.5.1 Principe de l'essai

Mesurer l'évolution de l'épaisseur de mortier carbonaté d'éprouvettes de mortier conservées dans une atmosphère riche en CO_2 (75% et 100%).

2.5.2 Appareillage

- Enceinte de carbonatation dont l'hydrométrie relative peut être réglée à (65 ± 5) % et la température de (20 ± 3) °C. L'enceinte est alimentée d'un mélange gazeux composé de 75% de CO_2 et 25% d'air. La teneur en CO_2 doit pouvoir être contrôlée (Figure 2.3).
- Solution de phénolphthaléine en flacon pulvérisateur dosée à 1 % en masse dans une solution composée à 70% d'éthanol et de 30% d'eau distillée ou déminéralisée.

2.5.3 Mode Opératoire

- La carbonatation pourra être suivie de manière multidirectionnelle (toutes les faces des éprouvettes sont exposées au dioxyde de carbone) sur des éprouvettes prismatiques.



FIGURE 2.3 – Etuve de carbonatation

- Les échéances de mesures de l'épaisseur de mortier carbonaté sont : 3 jours, 7 jours, 14 jours et 28 jours.
- Les facies destinés à la mesure de l'épaisseur de mortier carbonaté des éprouvettes dont la carbonatation est suivie de manière multidirectionnelle sont obtenus par fendage dans le sens transversal (*fig.*). L'épaisseur minimale des échantillons ainsi prélevés est de 50 mm. Les éprouvettes résiduelles sont replacées immédiatement dans l'enceinte de carbonatation si des mesures d'épaisseur de carbonatation complémentaire sont envisagées.
- Les mesures de l'épaisseur de mortier carbonaté sont réalisées après humidification à l'aide d'une éponge ou d'un linge et pulvérisation de la solution de phénolphthaléine sur les facies de rupture des échantillons considérés.
- La solution de phénolphthaléine révèle, par différence de teinte, l'interface entre la zone saine et la zone carbonatée.
- Les mesures correspondent aux distances (en millimètres) entre la surface externe du mortier et le front de coloration (Figure 2.4).

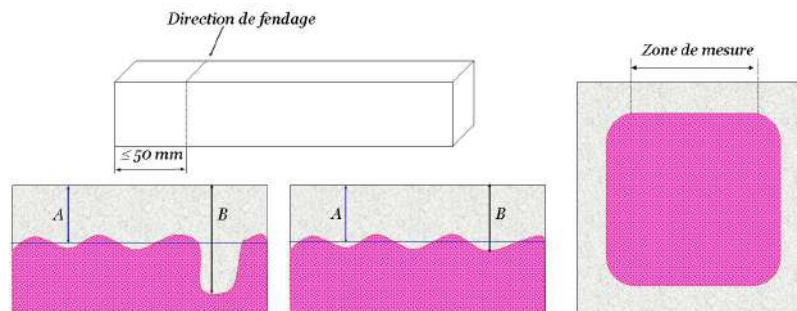


FIGURE 2.4 – Front de carbonatation : profondeur moyenne (A) et profondeur maximale (B)

2.6 Analyse thermogravimétrie (ATG)

Cette technique, basée sur la mesure continue du poids d'un échantillon maintenu dans une atmosphère déterminée et soumis à une variation régulière de température, peut être utilisée pour évaluer la carbonatation d'un béton. Cette technique permet même de distinguer la carbonatation de la portlandite et celle des *CSH*. L'appareil utilisé à l'IRC est de marque **METTLER TOLEDO** ; cette technique est connectée à un ordinateur avec un logiciel **STARe V9.1** pour contrôler l'ensemble et d'enregistrer tous les données.

On utilise un creuset en alumine pour mettre notre échantillon, l'échantillon est chauffé

à partir d'une température à l'ambiante de 25°C jusqu'au 1100°C (température maximal fournie pour la machine), avec une vitesse de chauffe de 10°C/min qui reste constante tout au long de l'essai. On utilise le gaz de diazote pour faire la mesure.

La courbe d'analyse thermique différentielle (**ATD**), permet d'identifier les phases ayant provoqué des pics endothermique ou exothermiques, par la température maximale de ces pics, les constituants du béton se décomposent aux températures référencées dans le tableau suivant [Lepc, 2002] :

Temperature	Constituants décomposant
110-130 °C	CSH et ettringite
175-190 °C	Monocarboaluminate de calcium hydraté
230-240 °C	Aluminate de calcium hydraté
460-510 °C	Portlandite
575-579 °C	Quartz
650-750 °C	Calcite de carbonatation
850-920 °C	Calcite

TABLE 2.1 – Temperature de décomposition des constituants du béton

La perte de masse résultant de la perte d'eau libre et de la déshydratation des *CSH* et de l'ettringite débute à 90°C et peut se poursuivre jusqu'au 400°C. La perte entre 450-550°C correspond à la décomposition de la portlandite :



Et enfin sur une plage de 600-1000°C, la perte de masse est due à la decarbonation du CaCO_3 (perte de CO_2) des granulats et/ou produit par carbonatation. correspond à la décomposition de la portlandite :



L'une des difficultés de cette technique reste l'interprétation des résultats, c'est-à-dire la distinction entre la décomposition des différentes phases.

2.7 Premier démarche expérimentale

Pour notre premier essai on a utilisé 6 éprouvettes de mortier de ciment de type I, *CEMI*, conçu le 08/12/11, et conservés à une humidité relative de 70%. les éprouvettes ont été soumis à un taux de dioxyde de carbone de 75%.

2.7.1 Rétrécissement et variation de masse avec 75% CO_2

D'après les résultats obtenus, on a un léger gonflement au premier 2 jours, et après, les mortiers rétrécissent, par rapport à la masse, l'augmentation de la masse au premier 2 jours est rapide, et après ça commence à augmente légèrement.

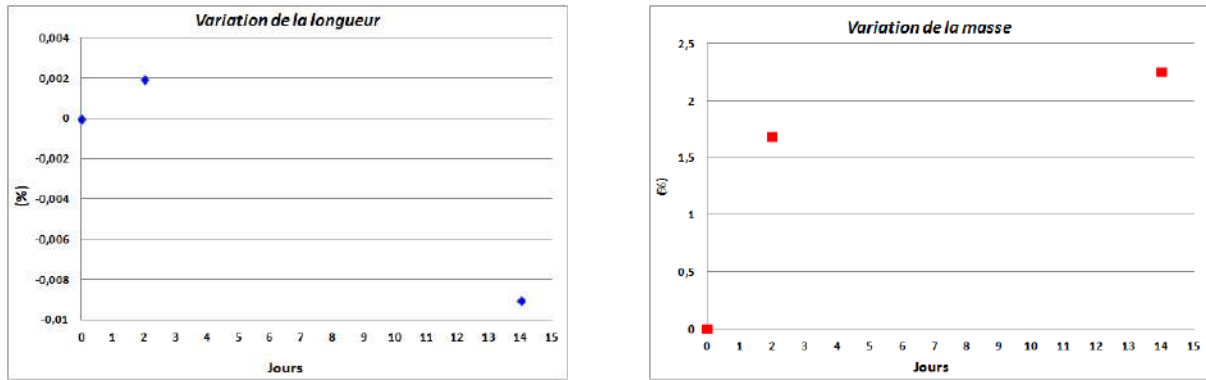


FIGURE 2.5 – Rétrécissement et variation de la masse avec 75 % de CO_2 pendant 2 et 14 jours

2.7.2 Détermination de la porosité et de masse volumique

<i>CEMI</i>	$\rho_d(Kg/m^3)$	ε (porosité)
2 Jours	1967	8,38
14 Jours	2015	7,63

TABLE 2.2 – variation de masses volumiques et de la porosité entre les mortiers carbonatés de 2 jours et 14 jours, soumis à 75% de CO_2 .

A partir de ce tableau, on voit une diminution de la porosité des éprouvettes de mortier *CEMI*, à cause de la carbonatation. Cette diminution est due à la précipitation de la Calcite dans la surface des pores, donc la taille de pores sont diminués, c'est pourquoi la porosité diminue.

La variation de masse est due l'action physico-chimie liés à la carbonatation avec l'augmentation de la quantité de précipitation de Calcite produite et l'eau libre après les réactions de carbonatation. Si la quantité de Calcite précipité est supérieure à l'eau évaporée après la réaction de carbonatation, la masse va augmenter, au cas contraire la masse diminue.

2.7.3 Détermination de front de carbonatation



FIGURE 2.6 – Front de carbonatation de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 2 jours

A partir des figures ci-dessus, on peut voir l'augmentation de front de carbonatation de 2 jours [Figure 2.6] à 14 jours [Figure 2.7], de 3,7 à 7 mm, à partir de la zone colorée. On a utilisé la phénolphtaléine, pour détecter le milieu basique, la zone colorée à un pH supérieur à 9, et la zone blanche avec un pH inférieur de 9. Il faut remarquer que la carbonatation des éprouvettes de 2 jours, sont peu facile à distinguer. A la surface des éprouvettes, il y a une zone d'environ 1 mm qui ne change pas le pH, elle reste toujours colorée comme une zone non



FIGURE 2.7 – Front de carbonatation de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 14 *jours*

carbonatée, à ce phénomène on l'appelle l'effet de paroi. L'effet de paroi [Miragliotta.2000], durant la mise en place des éprouvettes de mortier, une partie des sables (granulats) vient s'immobiliser contre les parois du coffrage (moule), au cours de la vibration pour compacter les éprouvettes, le contre de gros granulats ne peut pas s'approcher plus près des parois du coffrage que de leur rayon. Le volume occupé par le vide entre les gros granulats est donc plus important que dans le béton de masse. Ce phénomène conditionne en partie la microstructure du béton de peau qui est plus riche en particules fines et en pâtes de ciment. Cette zone est plus poreuse, ce qui contribue à faciliter la pénétration du dioxyde de carbone, mais aussi plus riche en hydrates, ce qui tend à ralentir la progression de la carbonatation et permet de maintenir un pH élevé plus longtemps.

2.7.4 ATG de CEM I carbonaté à 75% de CO_2

Pour l'essai nous avons fait, l'ATG de des échantillons par zones pour déterminer la variation de la concentration de la portlandite et de la calcite, après 2 et 14 jours de carbonatation selon la Figure 2.8.

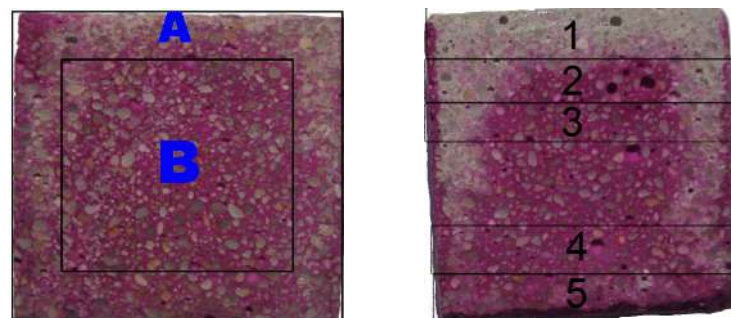


FIGURE 2.8 – Echantillons avec 2 jours (gauche) et 14 jours (droite) de carbonatation

L'analyse thermodifférentielle (ATD), donne la Figure 2.9, et on peut distinguer trois zones

$T < 200 \text{ } ^\circ\text{C}$	Déshydratation de CSH et l'ettringite
$410 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 470 \text{ } ^\circ\text{C}$	Déshydratation de la portlandite [Gabrovsek et al, 2006]
$650 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 750 \text{ } ^\circ\text{C}$	perte de masse par décarbonatation du $CaCO_3$

A partir de l'ATG nous avons obtenu la variation de la masse en fonction de la température (perte de masse) Tableau 2.3.

A partir de Tableau 2.3 on voit clairement la distribution de chaque composants dans l'échantillon .

A partir de la Figure 2.10, nous pouvons voir clairement que dans la surface on a plus de

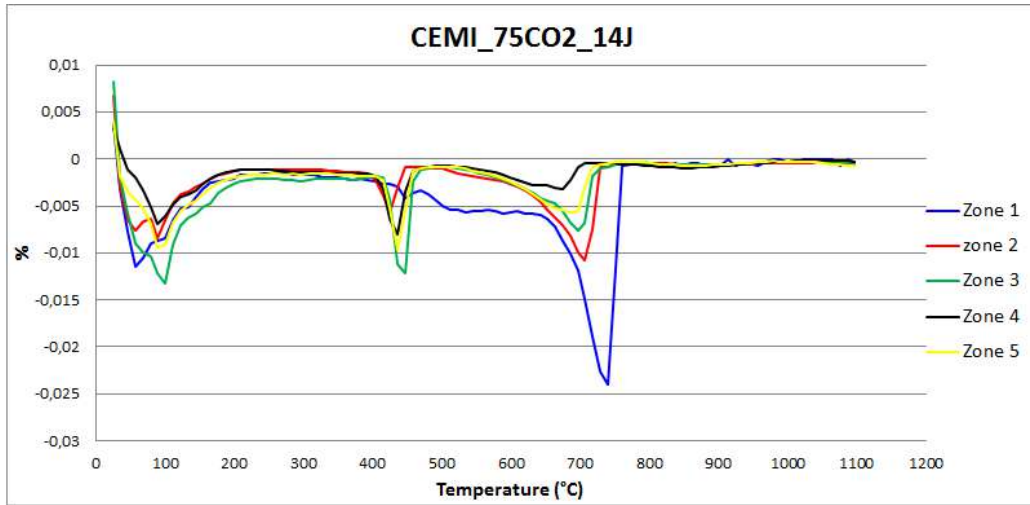


FIGURE 2.9 – ATD par zones de mortier avec 75 % de CO_2 pendant 14 *jours*

Zone	2 Jours		14 Jours				
	A	B	1	2	3	4	5
CSH (%)	2,886	3,212	3,562	3,076	2,536	2,011	1,981
CH (%)	0,954	1,963	0,768	0,773	1,339	1,104	0,860
$CaCO_3$ (%)	2,9357	0,515	4,744	2,778	0,884	0,704	3,181

TABLE 2.3 – Pourcentage de perte de masse avec l'ATG

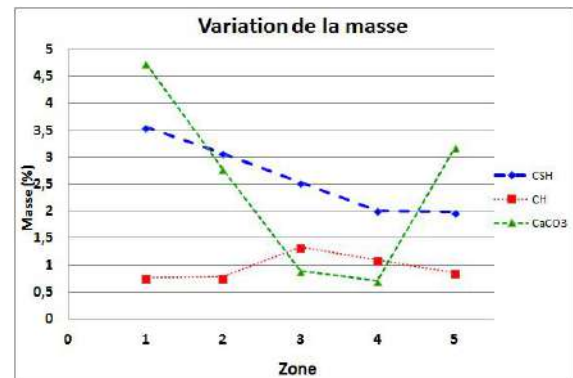
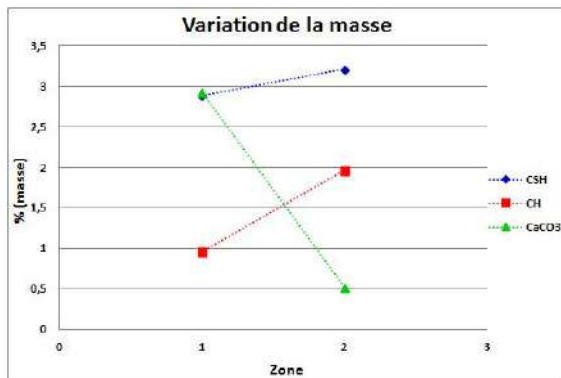


FIGURE 2.10 – Pourcentage de perte de masse avec l'ATG par carbonatation ; 2 jours (gauche) et 14 jours (droite)

$CaCO_3$ qu'intérieur de l'échantillon, au contraire, au centre de l'échantillon, on a plus de la portlandite, de l'ettringite et de CSH.

A partir des équations (2.9) et (2.10), on peut déterminer le pourcentage en masse de Portlandite et de la Calcite présente dans chaque zone [Tableau 2.4, Figure 2.11].

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{\%H_2O}{M(H_2O)} * M(Ca(OH)_2) \quad (2.9)$$

$$\%CaCO_3 = \frac{\%CO_2}{M(CO_2)} * M(CaCO_3) \quad (2.10)$$

avec :

% : Pourcentage en masse du composant

M : Masse molaire du composant

Zone	2 Jours		14 Jours				
	A	B	1	2	3	4	5
$Ca(OH)_2$ (%)	3,926	8,082	3,162	3,183	5,514	4,542	3,539
$CaCO_3$ (%)	6,674	1,171	10,784	6,315	2,010	1,600	7,232

TABLE 2.4 – Pourcentage de Portlandite et de Calcite

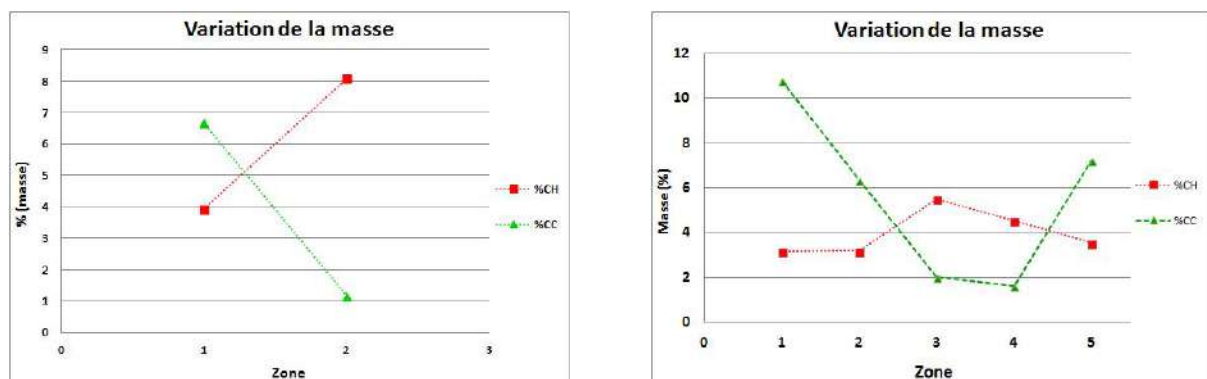


FIGURE 2.11 – Pourcentage de Portlandite et de la Calcite; 2 jours (gauche) et 14 jours (droite)

A partir de ces résultats, nous pouvons aussi tracer les courbes de variation de masse de la Portlandite et de la Calcite dans chaque zone en fonction du temps Figure 2.12.

2.8 Deuxième démarche expérimentale

Pour notre premier essai on a utilisé 9 éprouvettes de mortier de ciment de type I, *CEMI*, conçu le 08/12/11, et conservés à une humidité relative de 70%. Les éprouvettes ont été soumises à un taux de dioxyde de carbone de 100%.

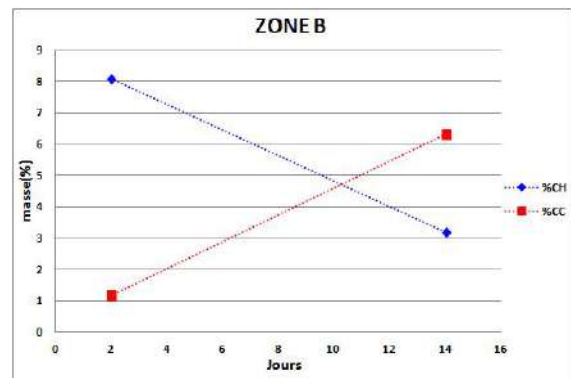
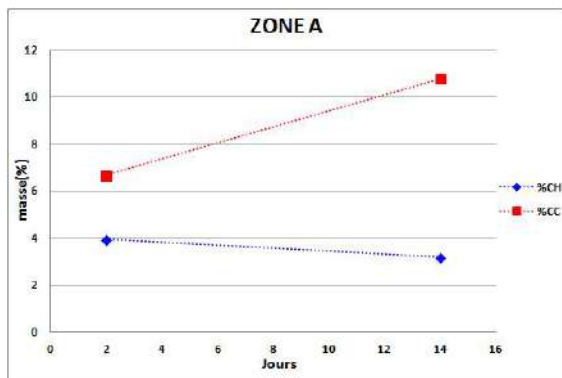


FIGURE 2.12 – Pourcentage de Portlandite et de la Calcite par zones

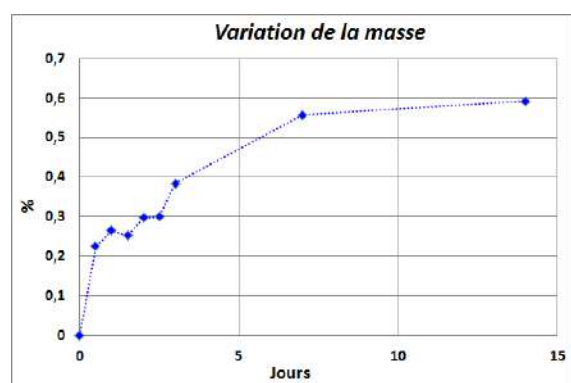
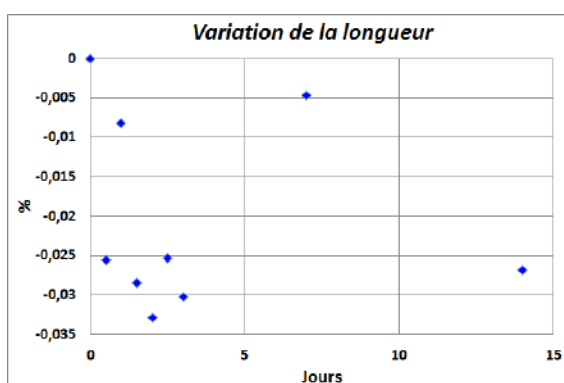


FIGURE 2.13 – Rétrécissement et variation de la masse avec 100 % de CO_2 pendant 2 et 14 jours

2.8.1 Rétrécissement et variation de masse avec 100% CO_2

On voit une augmentation de la masse rapide durant les premiers jours de carbonatation, après l'augmentation de la masse ralentit. Mais on observe que les mortiers rétrécissent.

2.8.2 Détermination de la porosité et de masse volumique

<i>CEMI</i>	$\rho_d(Kg/m^3)$	ε (porosité)
0 Jours	1834	12,85
1 Jours	1925	10,45
2 Jours	1909	10,95
3 Jours	1929	10,68
7 Jours	1959	9,07
14 Jours	1931	9,87

TABLE 2.5 – variation de masses volumiques et de la porosité entre les mortiers carbonatés de 1, 2, 3, 7 et 14 jours, soumis à 100% de CO_2 .

A partir de ce tableau, on voit de manière global une diminution de la porosité des éprouvettes de mortier *CEMI*, à cause de la carbonatation; et une augmentation de la masse volumique.

2.8.3 Détermination de front de carbonatation



FIGURE 2.14 – Front de carbonatation de mortier avec 100 % de CO_2 pendant 1, 2, 3, 7 et 14 *jours*

A partir des figures ci-dessus, on peut voir la difficulté d'identifier clairement le front de carbonatation. L'analyse Thermogravimétrie va nous aider à calculer exactement la quantité de portlandite calcite présente dans le mortier carbonaté.

2.9 Comparaison entre la premier et deuxième démarche expérimentales

D'après la Figure 2.15, on voit que la porosité dans le deux cas diminue.

D'après de la Figure 2.16, on voit une augmentation de la masse plus important dans les éprouvettes à 75% de CO_2 , et au même temps on voit un rétrécissent plus important dans les éprouvettes soumises à 100% de CO_2 .

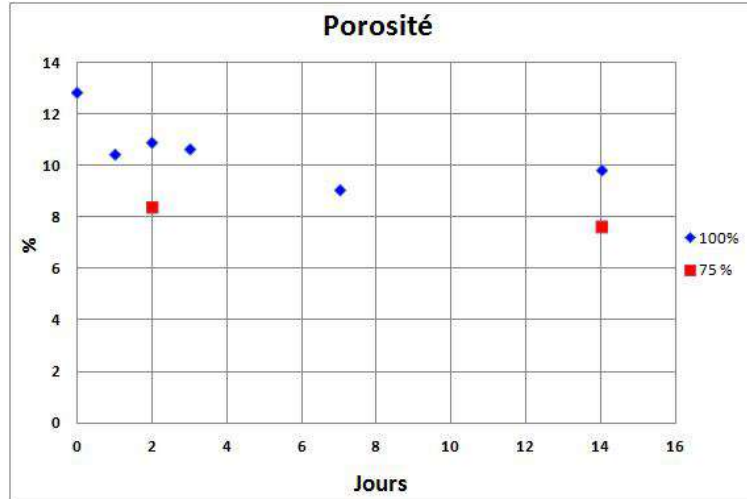


FIGURE 2.15 – Porosité des éprouvettes soumises à 75 % et 100 % de CO_2

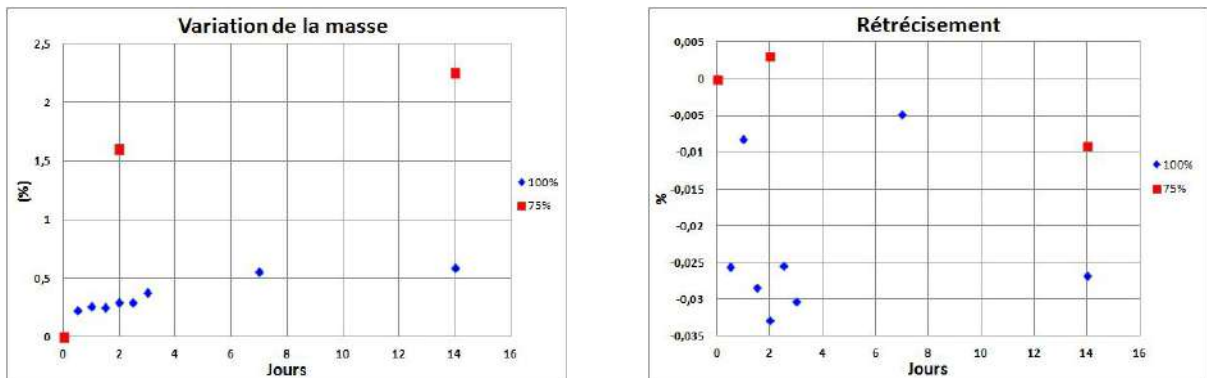


FIGURE 2.16 – Variation de la masse et de la longueur des éprouvettes

2.10 Conclusions

D'après les résultats, on a vu, l'augmentation de la masse et un rétrécissement dans les deux cas, ainsi la diminution de la porosité. Dans le cas de front de carbonatation on voit qu'avec 100 % de CO_2 , selon la solution de la phénolphthaléine, les échantillons de mortier n'ont pas été carbonatés, c'est qui est contraire à la littérature, qu'avec l'augmentation de CO_2 le front de carbonatation augmente aussi, dans notre cas, on peut expliquer de la manière suivante : La carbonatation à un taux plus important de CO_2 produisent une grande quantité d'eau, comme l'enceinte de carbonatation est fermée, on voit l'augmentation de la humidité relative jusqu'à 100%, ce qui a empêché la carbonatation de mortier. A 100% de HR la diffusion de CO_2 est ralenti.

Chapitre 3

MODELISATION ANALYTIQUE DU PROCESSUS DE CARBONATATION

3.1 Introduction

Les principaux mécanismes de carbonatation accélère ont fait l'objet d'un grand nombre d'études qui ont abouti à des modèles théoriques ou empiriques. Les modèles de carbonatation le plus publiés dans la littérature sont [Delmi, 2004] :

- π Le modèle de Ying-Yu et al.
- π Le modèle de Papadakis et al.
- π Le modèle de Van Balen et al.
- π Le modèle d'Al Akchar et al.

3.1.1 Le modèle de Ying-Yu et al.(1987)

La carbonatation est principalement gouvernée par la diffusion de CO_2 dans le matériau. Leur modèle s'appuie sur les hypothèses suivants :

1. La progression di front de carbonatation s'effectue dans un matériau homogène
2. La carbonatation correspondent à une ensemble de réactions chimiques contrôlées par les mécanismes de diffusion
3. Les réactions de carbonatation sont amorcées si la concentration du CO_2 dans le matériau atteint une valeur critique.
4. Le matériau carbonatée peut se diviser en trois zones : une zone carbonatée, une zone en cours de carbonatation et une zone saine.

Ying Yu, propose une solution du profondeur de carbonatation du matériau (ξ) sous la forme suivante :

$$\xi = Q\sqrt{t} + b \quad (3.1)$$

avec :

Q :Coefficient de carbonatation [$m/s^{-0,5}$]

b : Paramètre d'ajustement du modele.

3.1.2 Le modèle de Van Balen et al.(1994)

Ce modèle est principalement applicable pour les mortiers de chaux. La cinétique de carbonatation est directement liée à l'état hydrique des pores. Ce modèle décrit les processus de pénétration et la diffusion du CO_2 en fonction de la teneur en eau dans le matériau. Les équations de conservation formant le modèle sont non linéaire et couplées par le biais de la variable teneur en eau. Le coefficient de diffusion est donné par la relation suivante :

$$D = \frac{1}{a + b \left(\frac{w}{w_{cr}} \right)} \quad (3.2)$$

Avec :

D : Coefficient de diffusion du CO_2

w : Teneur en eau

w_{cr} : Teneur critique en eau

a,b : Constants d'ajustement

3.1.3 Le modèle d'Al Akchar et al.(1998)

Le modèle met en évidence la sensibilité de la profondeur de carbonatation aux réactions chimiques entre le CO_2 et les diverses formes dissoutes de la portlandite. Dans ce modèle, la diffusion de CO_2 est décrite en première approximation par la lois de diffusion de Fick avec une diffusivité D variable depuis la phase exposée jusqu'au front de carbonatation.

3.2 Le modèle de Papadakis et al. (1989)

Papadakis considère que les réactions chimiques de carbonatation sont limitées physiquement par la diffusion de CO_2 dans la phase gazeuse du matériau et chimiquement par la disponibilité des réactifs sous forme liquide (CO_2 et Portlandite dissous). La carbonatation se déroule comme suit :

1. Pénétration et diffusion du CO_2 dans le matériau
2. Dissolution du CO_2 dans la solution des pores
3. Dissolution de la Portlandite et sa diffusion dans l'eau interstitielle
4. La réaction de CO_2 dissous avec les produits carbonatables
5. La précipitation des carbonates de calcium provoquant une réduction de la porosité et une chute pH du matériau.

Le modèle de Papadakis, comporte la phase d'hydratation et de la carbonatation et la variation de la porosité basé sur les équations différentielles de conservation de la masse du CO_2 en phase gazeuse, des produits hydratés : la Portlandite et le CSH, et les anhydres : C_3S et C_2S ; dans la solution interstitielle du matériau. Le front de carbonatation est donné par la relation suivante :

$$x = \sqrt{\frac{2D_{eff}[CO_2]}{[CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S]}} \quad (3.3)$$

3.3 Modélisation de processus d'hydratation

3.3.1 Concentration molaire initiale $[i]_0$

La concentration initiale de composants du ciment de type I, est calculée selon la formule suivant :

$$[i]_0 = \frac{m_i m_{cl} \rho_c (1 - \varepsilon_{air})}{MW_i \left(1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a} + \frac{a}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a}\right)} \quad (3.4)$$

$$[C\bar{S}H_2] = \frac{m_{gy} \rho_c (1 - \varepsilon_{air})}{MW_{gy} \left(1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a} + \frac{a}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a}\right)} \quad (3.5)$$

Nom	Fraction massique	
CEM I	Clinker	97%
	Gypse	3%
Clinker	C_2S	22%
	C_3S	62%
	C_3A	8%
	C_4AF	8%

TABLE 3.1 – Composition chimique de ciment de type I

Paramètres	Unité	Symbole	Valeur
Fraction massique du composant i dans le clinker	[%]	m_i	-
Fraction massique de clinker dans le ciment	[%]	m_{cl}	97
Fraction massique de gypse dans le ciment	[%]	m_{gy}	3
Densité de l'agrégat (sable)	$[Kg/m^3]$	ρ_a	2600
Densité de ciment CEM I	$[Kg/m^3]$	ρ_c	3140
Densité de l'eau	$[Kg/m^3]$	ρ_w	1000
Masse molaire de composant i	$[Kg/m^3]$	MW_i	-
Masse molaire de gypse	$[Kg/m^3]$	MW_{gy}	17217
Fraction volumique du materiau qui entraine de l'air	[%]	ε_{air}	10
Rapport d'eau/ciment en masse	-	w/c	0,5
Rapport de sable/ciment en masse	-	a/c	3

TABLE 3.2 – Paramètres

En utilisant l'équation (3.4) et (3.5), on obtient les concentrations initial des composants dans le ciment :

Composants	$[C_3S]_0$	$[C_2S]_0$	$[C_3A]_0$	$[C_4AF]_0$	$[C\bar{S}H]_0$
$[Mol/m^3]$	426,53	1593,48	131,06	72,87	79,51

TABLE 3.3 – Concentration initiale

3.3.2 Fraction d'hydratation du composant i (F_i)

$$F_i = 1 - [1 - k_{H,i}.t.(1 - n)]^{\frac{1}{1-n_i}} \quad (3.6)$$

Avec :

$\Delta\bar{V}_i[m^3/mol]$ Variation du volume molaire après la réaction d'hydratation de i .
 $k_{H,i}[1/s]$ Le coefficient
 n_i L'exposant

Paramètres	C_2S	C_3S	C_3A	C_4AF
n_i	3,1	2,65	2,41	3,81
$k_{H,i} * 10^{-5}$	0,16	1,17	2,46	1
$\Delta\bar{V}_i * 10^{-6}$	39,35	53,28	149,82	220

TABLE 3.4 – paramètres des principaux constituants du ciment portland ordinaire

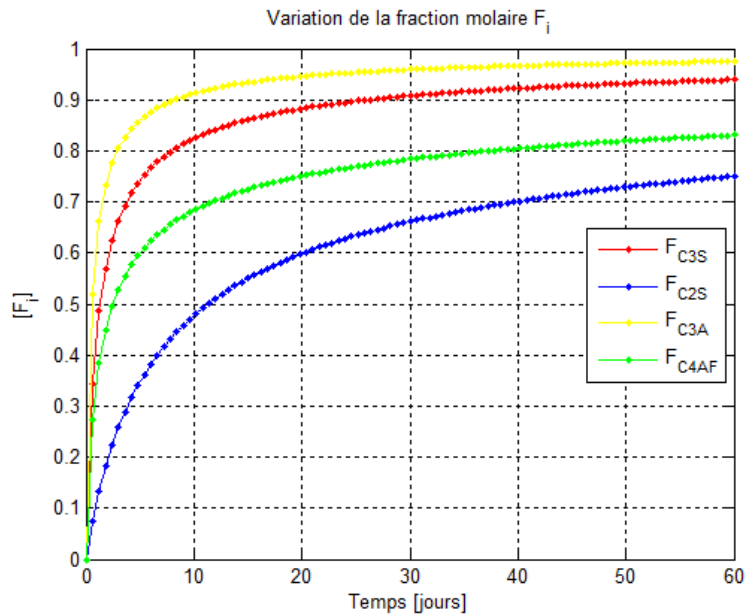


FIGURE 3.1 – Variation de la fraction molaire des composants

3.3.3 Concentration molaire par hydratation $[i]$.

La variation de la concentration molaire après t jours, est donné par :

$$[i] = [i]_0 * (1 - F_i) \quad (3.7)$$

Alors on a :

$$[C_3S] = [C_3S]_0 * (1 - F_{C_3S}) \quad (3.8)$$

$$[C_2S] = [C_2S]_0 * (1 - F_{C_2S}) \quad (3.9)$$

$$[C_3A] = [C_3A]_0 * (1 - F_{C_3A}) \quad (3.10)$$

$$[C_4AF] = [C_4AF]_0 * (1 - F_{C_4AF}) \quad (3.11)$$

La concentration de CSH et CH sont calculé à partir de :

$$[CH] = \frac{3}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} - 2[C_4AF]_0 F_{C_4AF}; t \leq t^* \quad (3.12)$$

$$[CH] = \frac{3}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} - 4[C_4AF]_0 F_{C_4AF} - [C_3A]_0 F_{C_3A} + [C\bar{S}H_2]_0; t^* \leq t \quad (3.13)$$

$$[CSH] = \frac{1}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} \quad (3.14)$$

Avec le temps t^* (Quand le Gypsum a été totalement consommé)

$$t^* = \frac{1}{k_{H,C_3A}} \left[1 - \left(1 - \frac{[C\bar{S}H_2]_0}{[C_3A]_0} \right)^{(1-n_{C_3S})} \right] \quad (3.15)$$

$$t^* = 78629,28[s] \quad (3.16)$$

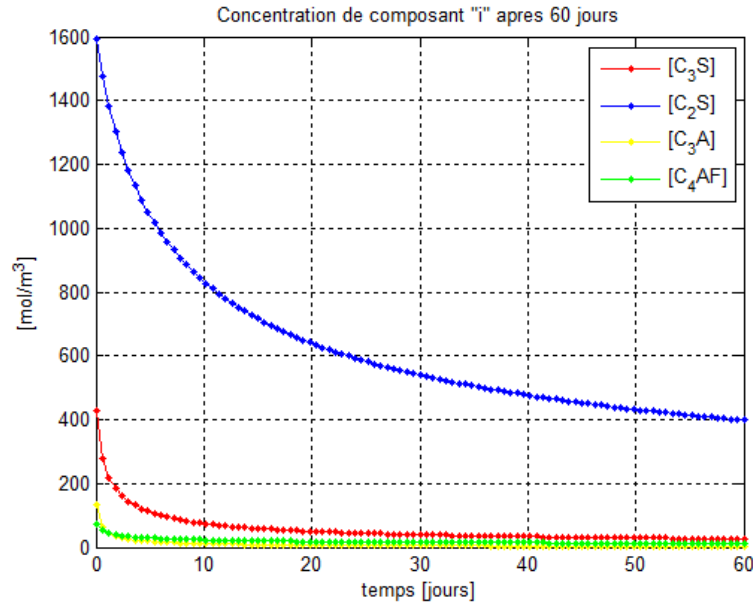


FIGURE 3.2 – Variation de la concentration molaire de C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF

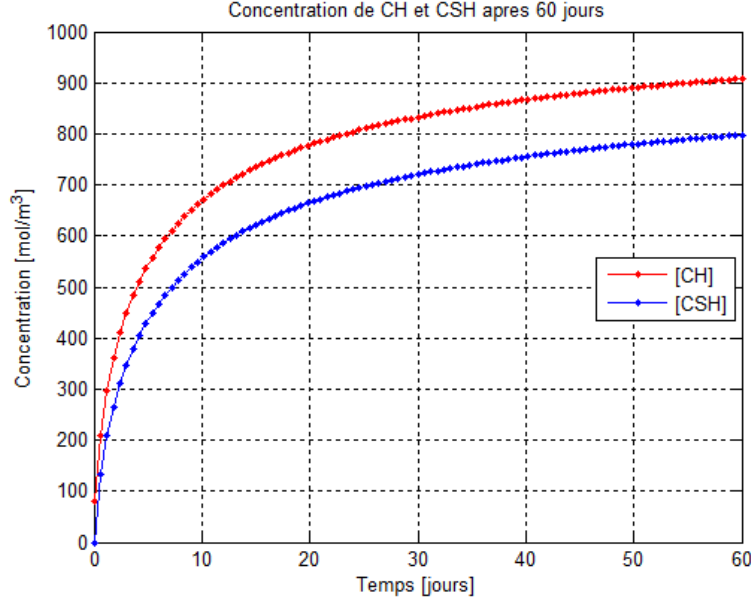


FIGURE 3.3 – Variation de la concentration molaire de CH et CSH

$[mol/m^3]$	$[C_3S]$	$[C_2S]$	$[C_3A]$	$[C_4AF]$	$[CH]$	$[CSH]$
60 Jours	26,001	397,927	3,286	12,348	908,118	797,95
90 Jours	20,377	330,923	2,468	10,697	942,637	834,263

TABLE 3.5 – Concentration des composants par hydratation [Figure 3.5, Figure 3.3]

3.4 Taux formation par hydratation $[r_{H,i}]$

Le taux de formation de CSH ($r_{H,CSH}$) et CH ($r_{H,CH}$) par hydratation sont donnés par :

$$r_{H,CSH} = \frac{1}{2}(r_{H,C_3S} + r_{H,C_2S}) \quad (3.17)$$

$$r_{H,CH} = \frac{3}{2}r_{H,C_3S} + \frac{1}{2}r_{H,C_2S} - 6r_{H,C_4AF} - r_{H,C_3A} \quad (3.18)$$

La production de la portlandite et la calcite sont le résultat des réactions d'hydratation de anhydrides du ciment, pourtant le taux de formation de CH et CSH peuvent être exprimés de la manier suivant :

$$r_{H,i} = k_{H,i} \frac{[i]^{n_i}}{[i]_0^{n_i-1}} \quad (3.19)$$

Avec : $i = C_2S, C_3S, C_3A, C_4AF$.

$$r_{H,C_3S} = 5,41 * 10^{-8} [C_3S]^{2,65} \quad (3.20)$$

$$r_{H,C_2S} = 5,5 * 10^{-12} [C_2S]^{3,1} \quad (3.21)$$

$$r_{H,C_3A} = 4,6 * 10^{-6} [C_3A]^{2,41} \quad (3.22)$$

$$r_{H,C_3A} = 8,563 * 10^{-9} [C_4AF]^{3,81} \quad (3.23)$$

$$r_{H,CH} = 8,12 * 10^{-8} [C_3S]^{2,65} + 2,77 * 10^{-12} [C_2S]^{3,1} - 4,6 * 10^{-6} [C_3A]^{2,41} - 5,138 * 10^{-8} [C_4AF]^{3,81} \quad (3.24)$$

$$r_{H,CSH} = 2,71 * 10^{-8} [C_3S]^{2,65} + 2,77 * 10^{-12} [C_2S]^{3,1} \quad (3.25)$$

3.5 Modélisation de processus de carbonatation

Le taux de la carbonatation de la Portlandite (r_{CH}) dissout avec le Dioxyde de Carbone avec est :

$$r_{CH} = HRTk_2[OH^-]_{eq}[CO_2] \cdot \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right] \quad (3.26)$$

Avec :

H	: 34[mol/m ³ .atm]	Constant d'Henry (dissolution de CO ₂ dans l'eau)
R	: 8,209 * 10 ⁻⁵ [m ³ .atm/mol.K]	Constante gazeuse
T	: 298,15 [K]	Temperature absolue
k ₂	: 8,3 [m ³ /mol.s]	Constant de taux de réaction de CO ₂ et OH ⁻
[OH ⁻] _{eq}	: 43,2[mol/m ³]	Concentration de OH ⁻ à l'état d'équilibre
[CO ₂]	: 22700 [mol/m ³]	Concentration de CO ₂ au 100 %

En remplacent tout dans la formule on obtient :

$$r_{CH} = 300,02[CO_2] \quad (3.27)$$

Le taux de réaction de carbonatation de : $j = C_2S, C_3S$ et CSH est donné par l'équation :

$$r_j = k_j a_s [j] \bar{V}_j [CO_2] \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right] \quad (3.28)$$

Où :

k _j	: 10 ⁻⁹ [m/s]	Vitesse Constante de j avec le CO ₂
a _s	: 1,099.10 ⁶ [m ² /m ³]	Surface spécifique
\bar{V}_{CSH}	: 150.10 ⁻⁶ [m ³ /mol]	Vitesse de réaction constante de CSH avec le CO ₂
\bar{V}_{C_3S}	: 71,3.10 ⁻⁶ [m ³ /mol]	Vitesse de réaction constante de C ₃ S avec le CO ₂
\bar{V}_{C_2S}	: 52,2.10 ⁻⁶ [m ³ /mol]	Vitesse de réaction constante de C ₂ S avec le CO ₂

Finalement on aura :

$$r_{CSH} = 1,65 * 10^{-7} [CSH][CO_2] \quad (3.29)$$

$$r_{C_3S} = 0,78 * 10^{-7} [C_3S][CO_2] \quad (3.30)$$

$$r_{C_2S} = 0,57 * 10^{-7} [C_2S][CO_2] \quad (3.31)$$

3.6 Porosité

La porosité du béton diminue avec le temps, parce que le volume molaire des produits solides de la réaction chimique de l'hydratation du ciment et de carbonatation est supérieur à celui de la matière solide réagissant.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_H(t) - \Delta\varepsilon_c(t) \quad (3.32)$$

Où ε_0 est la porosité initiale du matériau après mélange (Équation 3.34), $\Delta\varepsilon_H(t)$ et $\Delta\varepsilon_c(t)$ sont les variations de la porosité due à l'hydratation et la carbonatation, respectivement. Chacun de ces deux termes peuvent être calculés par une expression de la forme :

$$\Delta\varepsilon_H(t) = \sum_i (\Delta[i] \cdot \Delta\bar{V}_i) \quad (3.33)$$

Avec : $\Delta[i] = [i]_0(1 - F_i) - [i]_0$

3.6.1 Calcule de la porosité initiale ε_0

$$\varepsilon_0 = \frac{\frac{e}{c} \frac{\rho_c}{\rho_e} (1 - \varepsilon_{air})}{\left(1 + \frac{e}{c} \frac{\rho_c}{\rho_e} + \frac{a}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a}\right)} + \varepsilon_{air} \quad (3.34)$$

Avec tous ces valeurs on aura :

$$\varepsilon_0 = 25,35 \quad (3.35)$$

3.6.2 Calcule de la porosité par hydratation $\Delta\varepsilon_H(t)$

A partir de l'équation (3.33) on a :

$$\Delta\varepsilon_H = \sum ([i]_0 \cdot \Delta\bar{V}_i \cdot F_i) \quad (3.36)$$

$$\Delta\varepsilon_H = 39,35 * 10^{-6} [C_2S] + 53,28 * 10^{-6} [C_3S] + 149,82 * 10^{-6} [C_3AS] + 220 * 10^{-6} [C_4AF] - 0,1211 \quad (3.37)$$

$$\Delta\varepsilon_H = 9,435\% (60 \text{ jours})$$

$$\Delta\varepsilon_H = 9,76\% (90 \text{ jours})$$

3.6.3 Calcule de la porosité par carbonatation $\Delta\varepsilon_c(t)$

$$\Delta\varepsilon_c = [CH]\Delta\overline{V}_{CH} + [CSH]\Delta\overline{V}_{CSH} \quad (3.38)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \Delta\overline{V}_{CH} &= 3,85 * 10^{-6} \quad \text{Variation molaire de CH} \\ \Delta\overline{V}_{CSH} &= 1,54 * 10^{-6} \quad \text{Variation molaire de CSH} \end{aligned}$$

$$\Delta\varepsilon_c = 3,85 * 10^{-6}[CH] + 1,54 * 10^{-6}[CSH] \quad (3.39)$$

Après 30 jours de carbonatation on aura :

$$\Delta\varepsilon_c = 1,64\% \quad (3.40)$$

Finalement on aura la porosité totale (Figure 3.4) après 30 jours de carbonatation :

$$\Delta\varepsilon(t) = 15,915 - (53,28 * 10^{-6}[C_3S] + 39,35 * 10^{-6}[C_2S] + 149,82 * 10^{-6}[C_3A] + 220 * 10^{-6}[C_4AF]) - (3,85 * 10^{-6}[CH] + 1,54 * 10^{-6}[CSH]) - 2,025 \quad (3.41)$$

$$\Delta\varepsilon(t) = 13,95 \quad (3.42)$$

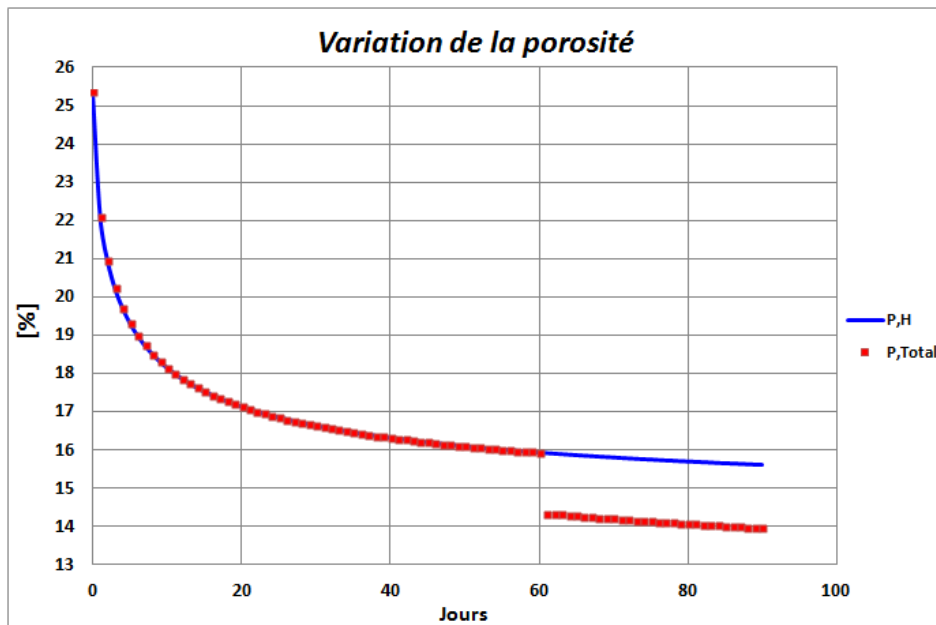


FIGURE 3.4 – Variation de la porosité totale

3.7 Coefficient de diffusion de CO_2 dans le béton

Le coefficient de diffusion dans le béton est difficile à mesurer à travers d'essais de carbonatation accélères, du fait que le CO_2 réagit directement avec le $Ca(OH)_2$ et qu'il est ainsi

consommé au fur et à mesure de sa diffusion, selon Papadakis D_{CO_2} s'exprime :

$$D_{CO_2} = 1,64 * 10^{-6} \varepsilon^{1,8} \left[1 - \frac{HR}{100} \right]^{2,2} \quad (3.43)$$

Avec :

$$\begin{aligned} HR &= 60\% \\ \varepsilon &= 25\% \end{aligned}$$

$$D_{CO_2} = 7,35 * 10^{-5} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (3.44)$$

3.8 Equations d'équilibre de la masse

3.8.1 Equation d'équilibre de la masse de CO_2

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon(1-f)[CO_2]) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{e,CO_2} \frac{\partial[CO_2]}{\partial x} \right) - \varepsilon_0 f_w r_{CH} - 3r_{CSH} - 3r_{C_3S} - 2r_{C_2S} \quad (3.45)$$

Où :

ε	[%]	Porosité du matériau au moment t
ε_0	[%]	Porosité initiale du matériau après mélange
$f_w = 1e - 9$	[%]	Fraction du volume des pores qui est occupé par film d'eau
$1 - f = 0,3$	[%]	Fraction du volume des pores correspond à la phase gazeuse dans les pores
D_{e,CO_2}	$[m^2/s]$	Coefficient effective de diffusion de CO_2

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(0,3\varepsilon[CO_2]) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{e,CO_2} \frac{\partial[CO_2]}{\partial x} \right) - 76,05 * 10^{-9}[CO_2] - 4,95 * 10^{-7}[CSH][CO_2] \\ &\quad - 2,34 * 10^{-7}[C_3S][CO_2] - 1,14 * 10^{-7}[C_2S][CO_2] \end{aligned} \quad (3.46)$$

3.8.2 Equation d'équilibre de la masse de CH

$$\frac{\partial}{\partial t}[CH] = r_{H,CH} - \varepsilon_0 f_w r_{CH} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[CH] &= 8,12 * 10^{-8}[C_3S]^{2,65} + 2,77 * 10^{-12}[C_2S]^{3,1} \\ &\quad - 4,6 * 10^{-6}[C_3A]^{2,41} - 5,138 * 10^{-8}[C_4AF]^{3,81} - 76,05 * 10^{-9} \end{aligned} \quad (3.48)$$

3.8.3 Equation d'équilibre de la masse de CSH

$$\frac{\partial}{\partial t}[CSH] = -r_{CSH} + r_{H,CSH} \quad (3.49)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[CSH] = -1,65 * 10^{-7} + 2,71 * 10^{-8}[C_3S]^{2,65} + 2,77 * 10^{-12}[C_2S]^{3,1} \quad (3.50)$$

3.8.4 Equation d'équilibre de la masse de C_3S

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_3S] = -r_{C_3S} - r_{H,C_3S} \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_3S] = -0,78 * 10^{-7}[C_3S][CO_2] - 5,41 * 10^{-8}[C_3S]^{2,65} \quad (3.52)$$

3.8.5 Equation d'équilibre de la masse de C_2S

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_2S] = -r_{C_2S} - r_{H,C_2S} \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_2S] = -0,57 * 10^{-7}[C_2S][CO_2] - 5,55 * 10^{-12}[C_2S]^{2,65} \quad (3.54)$$

Chapitre 4

Modélisation numérique par la méthode des éléments finis

Pour la partie numérique, nous avons utilisé **COMSOL Multiphysics**, afin de faire la simulation en 2D d'un mortier de ciment de type I (CEM I) carré de $4 * 4\text{cm}^2$.

4.1 COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la résolution d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques, comme l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux.

COMSOL dispose de son propre environnement graphique permettant à la fois le dessin des géométries et l'affichage de résultats en post-traitement. Sa spécificité est également de permettre de coupler différentes équations, de manière à décrire des phénomènes multiphysiques, particulièrement adapté au micromonde.

4.2 Géométrie

La modélisation se fera dans un carré (Figure 4.1) soumis à la carbonatation pour les quatre cotés du carré.

Matériau	:	Mortier CEM I
Taux de CO_2	:	20 %
Echantillon	:	2D symétrique
Longueur	:	$4*4\text{ cm}^2$

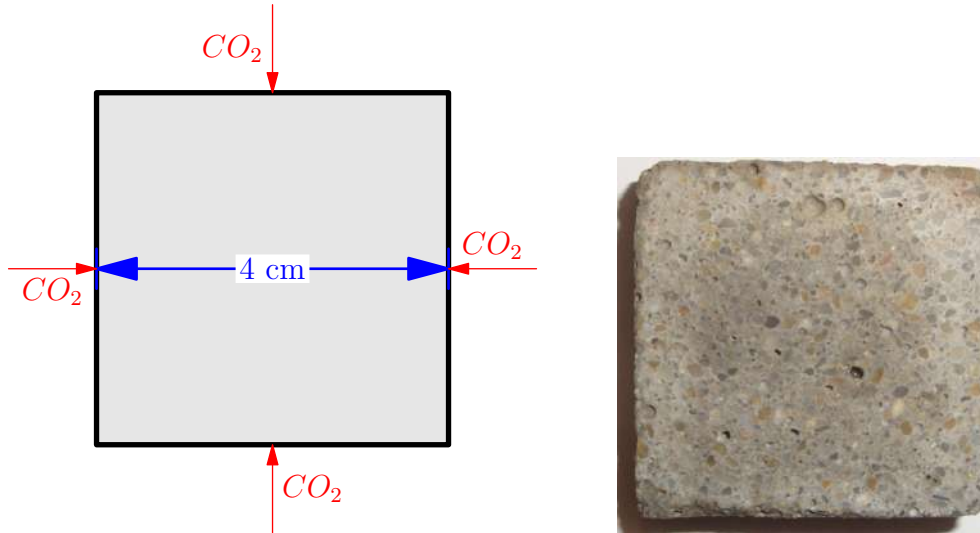


FIGURE 4.1 – Géométrie de l'échantillon soumis à la carbonatation

4.3 conditions aux limites

4.3.1 Condition Initiale

à un temps 0, on a :

$$t = 0 \left\{ \begin{array}{l} [CO_2] = 0 \\ [CH] = [CH]_0 \\ [CSH] = [CSH]_0 \\ [C_2S] = [C_2S]_0 \\ [C_3S] = [C_3S]_0 \\ \varepsilon = \varepsilon_0 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

4.3.2 Condition limite

A la surface :

$$x = 0 \left\{ \begin{array}{l} [CO_2] = [CO_2]_0 \\ \frac{\partial}{\partial x}[Ca(OH)_2] = 0 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Au centre du matériau :

$$x = 2cm \left\{ \begin{array}{l} [CO_2] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}[Ca(OH)_2] = 0 \end{array} \right. \quad (4.3)$$

4.4 Paramètres

Les paramètres sont détaillés dans le Tableau 4.1 :

Paramètres	Valeur	Unité	Nom
$[CO_2]$	17025	$[mol/m^3]$	Concentration molaire de CO_2
$[CH]$	908,118	$[mol/m^3]$	Concentration molaire de CH
$[CSH]$	797,95	$[mol/m^3]$	Concentration molaire de CSH
$[C_3S]$	26,1	$[mol/m^3]$	Concentration molaire de C_3S
$[C_2S]$	397,93	$[mol/m^3]$	Concentration molaire de C_2S
D_{CO_2}	10^{-11}	$[m^2/s]$	Diffusion de CO_2

TABLE 4.1 – Paramètres de la simulation COMSOL Multiphysics

4.5 Résultats

4.5.1 20 % de CO_2

A partir de la géométrie choisi, on fera une comparaison entre la simulation fait par [Thang, 2012]. Thang a réalisé la simulation de carbonatation 1D sur Matlab à 20 % de CO_2 , dans notre cas on fera une simulation 2D avec COMSOL Multiphysics Figure 4.3, toutes les simulations ont été fait avec 1, 2, 3, 7, 14 et 30 jours.

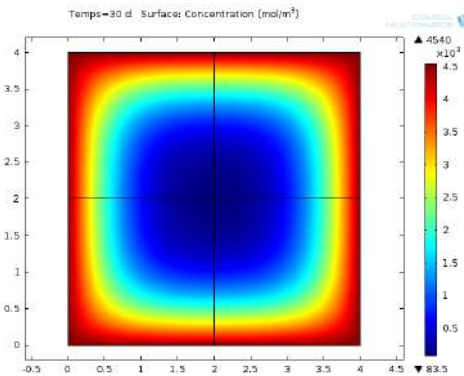


FIGURE 4.2 – Simulation de diffusion de CO_2 avec 20 % de concentration

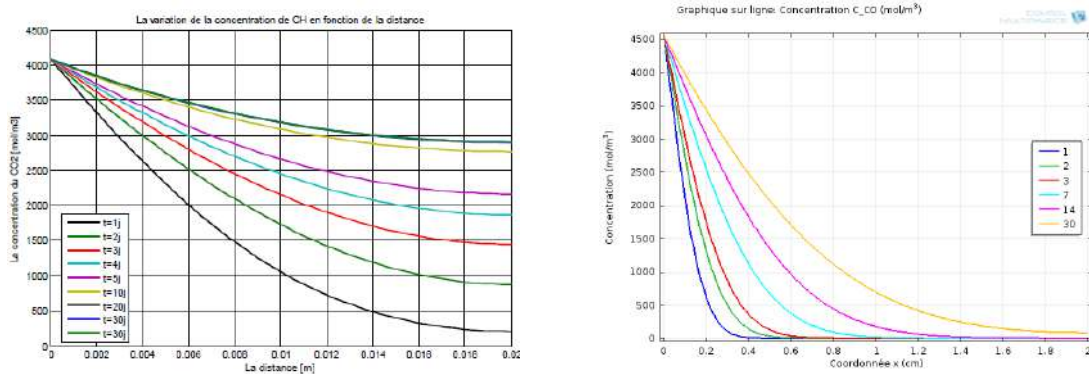


FIGURE 4.3 – Diffusion de 20 % de concentration du CO_2 [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).

D'après la Figure 4.3, on a obtenu la même nature de diminution de la concentration de CO_2 en fonction du temps et le space. Mais dans notre cas, il semble que la diffusion de CO_2 ne atteint pas rapidement au centre de notre échantillon, comme dans le cas de Thang,

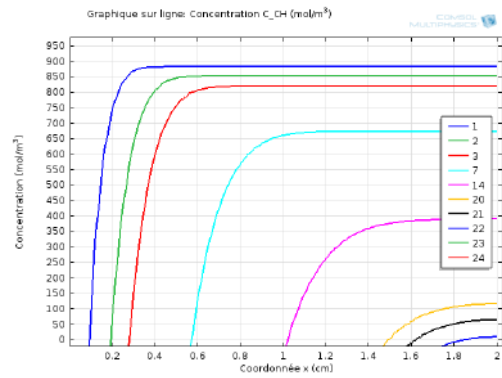
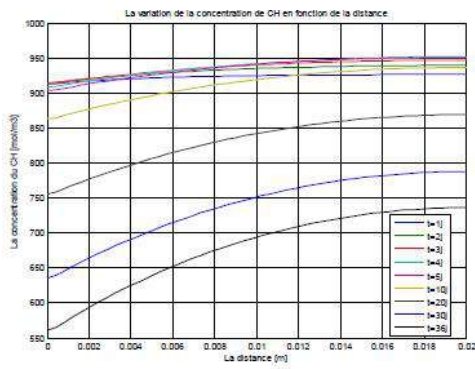


FIGURE 4.4 – Diffusion de CH [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).

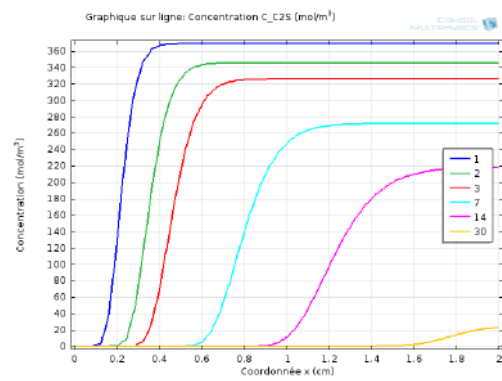
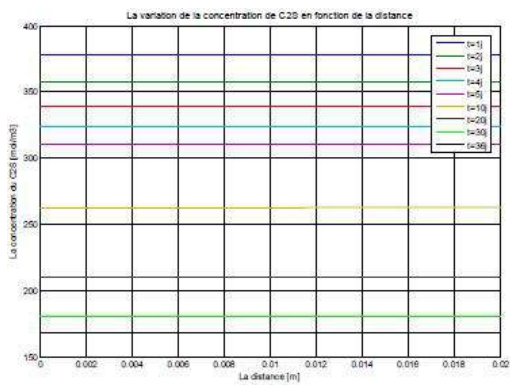


FIGURE 4.5 – Diffusion de C_2S [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).

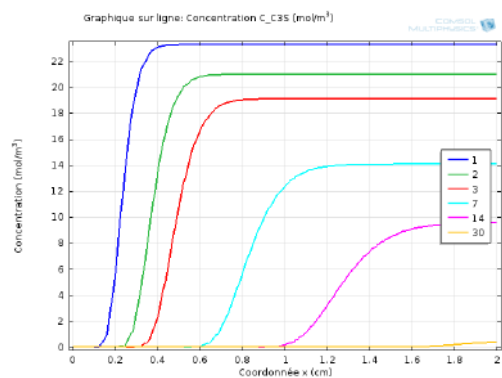
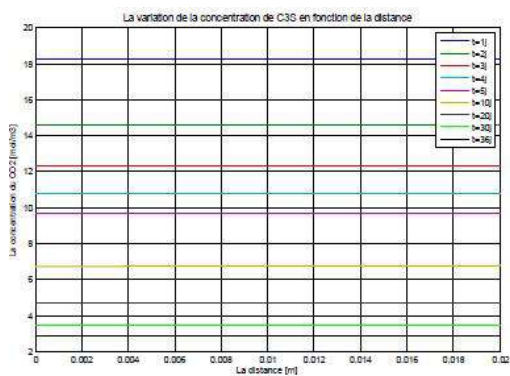


FIGURE 4.6 – Diffusion de C_3S [Thang] (gauche) et COMSOL (droite).

4.6 75 % de CO_2

Maintenant, on fera la simulation pour 75 % de CO_2 .

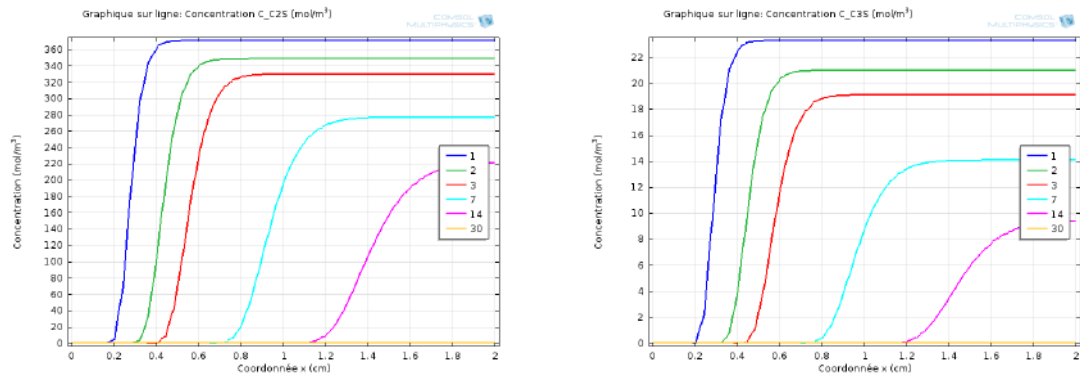


FIGURE 4.7 – Simulation de diffusion de C_2S et C_3S avec 75 % de CO_2

D'après la Figure 4.7, on peut voir comment le C_2S et C_3S varient, on voit la consommation des espèces par carbonatation qui avance vers l'intérieur de l'échantillon et au même temps, on a la diminution de la concentration des espèces par hydratation.

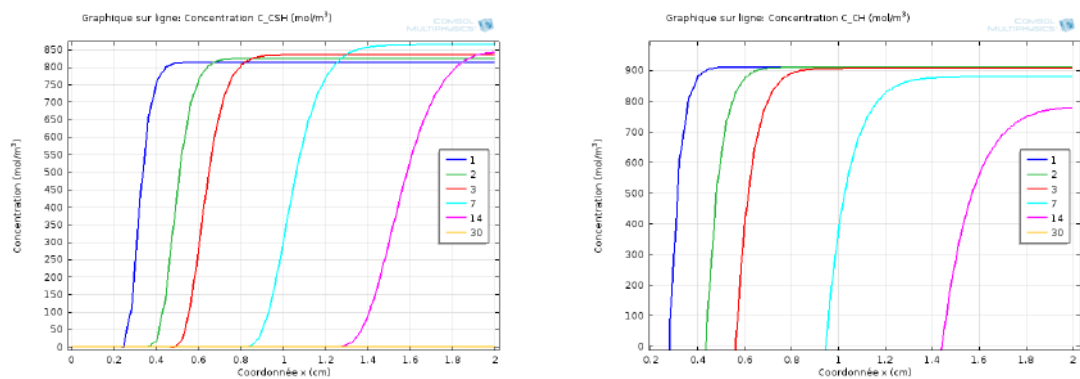


FIGURE 4.8 – Simulation de diffusion de CSH et CH avec 75 % de CO_2

D'après la Figure 4.9, on peut voir comment le CSH et CH varient, on voit la consommation des espèces par carbonatation qui avance vers l'intérieur de l'échantillon et au même temps, on a l'augmentation de la concentration des espèces par hydratation.

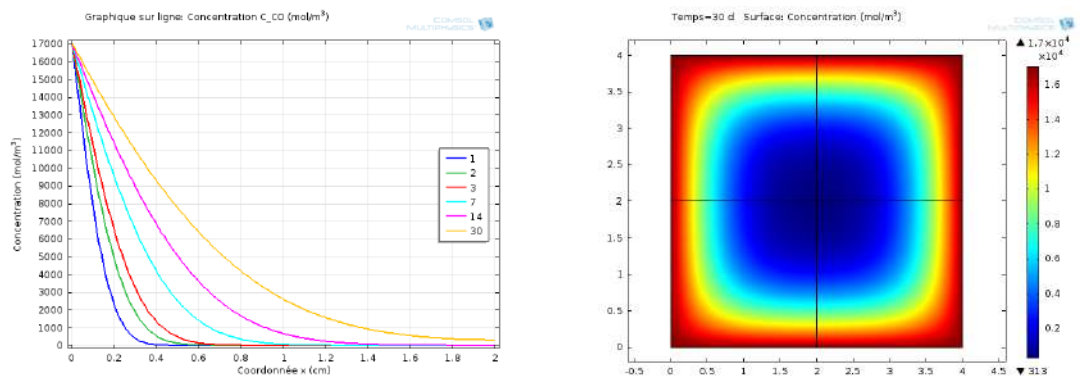


FIGURE 4.9 – Diffusion de CO_2 avec 75 % de CO_2

4.7 Conclusions

Dans la partie bibliographique nous avons vu que le phénomène de carbonatation dans les matériaux cimentaire entraîne le rétrécissement des échantillons, la diminution de la porosité, mais une augmentation de la masse. D'après la littérature, l'augmentation de taux de CO_2 augmente la vitesse de carbonatation dans les matériaux cimentaire, c'est ce que nous avons vu en faisant la comparaison entre les expériences faite par [Thang, 2012] au 10 % et nous avec 75% de CO_2 , mais pour le cas de 100% de CO_2 , ce n'est pas être le cas, même avec l'ATG, on voit une petite quantité de matériau cimentaire carbonaté, au même temps, nous avons vu que la humidité relative dans l'enceinte, pendant l'expérience à augmentée de 50 % jusqu'au 100% de HR . A partir de ces observations, nous pouvons conclure que le fait de gager une molécule d'eau pendant le processus de carbonatation, fait que la HR augmente rapidement, et si l'enceinte est fermé, on aura une saturation important d'eau qui va s'accumuler pendant la carbonatation. Finalement, dans un système fermé, comme dans le stockage de CO_2 dans un site géologique, l'humidité produit pendant la carbonatation va empêché le phénomène de carbonatation.

Dans la Partie numérique, On a mis les équations partielles dans le logiciel COMSOL Multiphysics, afin de faire une simulation de diffusion de CO_2 dans une échantillon de mortier, en faisant la comparaison entre celui de Thang et avec COMSOL, avec 20% de concentration de CO_2 , en fonction de la distance.

Finalement, les simulations sur COMSOL, nous a données une idée claire sur le mécanismes du phénomènes d'hydratation et carbonatation dans un matériau cimentaire, ainsi la variation de concentration de chaque espèce chimique dans un mortier de ciment de type 1 (CEM I).

Bibliographie

- R. H. Bogue. The chemistry of portland cement. Reinhold Publishing, 1947.
- F. Dakhmouche. Carbonatation de betons adjuvantes a base de ressources locales algeriennes. These, September 2009.
- Mohamed Mounir Yazid Delmi. Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons. PhD thesis, Université de la Rochelle, Décembre 2004.
- Thi Thanh Xuan Dinh. Etude expérimentale et numérique de l'approche physico-chimique pour le matériau hétérogène : Application au matériau cimentaire soumis au dioxyde de carbone (CO2). PhD thesis, l'Université d'Evry Val d'Essonne, 2012.
- NF EN. Norme européenne NF EN 197-1, nf en 197-1 edition, Avril 2012.
- Tomaz Vuk Venceslav Kaucic Gabrovsek et al, Roman Gabrovsek. evaluation of the hydration of portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. acta chimica slovenica, 53 :159–165, 2006.
- Nicolas Hyvert. Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton. PhD thesis, Université de Toulouse, Avril 2009.
- Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Lcpc. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, méthodes d'essai 58 edition, Février 2002.
- Antoine Morandeau. Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite. PhD thesis, Université Paris Est, October 2013.
- Vagelis G. Papadakis, Costas G. Vayenas, and Michael N. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. Materials Journal, 88(2) :186–196, March 1991a. URL <http://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/OLJDetails.asp?Home=MJ&ID=1993>. (Document Name : 88-M24).
- V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, and M.N. Fardis. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. ACI Materials Journal, 88(4) :363–373, July 1991b. URL <http://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/OLJDetails.asp?Home=MJ&ID=1863>. (Document Name : 88-M43).
- SOCECO2. Mieux comprendre le captage et stockage du co2. 2006.
- LE Thang. Caractérisation physico-chimique du matériau cimentaire soumis à un co2. Master's thesis, Ecole des Mines d'Alès, October 2012.
- Mickaël Thiery. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons. PhD thesis, LCPC Paris, Septembre 2005. URL https://docs.google.com/viewer?url=http%3A%2F%2Fmedia.lcpc.fr%2Fext%2Fpdf%2Ftheses%2Foa%2Fthoa_thiery.pdf. (In French).