

Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

AMAURY COSTE

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieux alcalins

Soutenance prévue le **mercredi 13 novembre 2019 à 10h30**

dans l'Auditorium de l'ICSM

Ma thèse porte sur la modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieu alcalin. L'originalité de l'approche est d'appliquer une description classique par dynamique moléculaire (sans rupture ni création de liaisons) pour des systèmes connus pour être réactifs. Le but est de comprendre les interactions ion-ion dans ces solutions d'électrolytes. Pour y parvenir, des champs de force polarisables ont été développés pour décrire les propriétés de solvatation de l'anion hydroxyde et des oligomères de silicates.

Dans un premier temps, les propriétés structurales et thermodynamiques des solutions concentrées d'hydroxyde d'alcalin MOH ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$ et Cs^+) ont été étudiées sur une large gamme de concentrations. Les intensités WAXS théoriques calculées à partir de nos simulations sont en bon accord avec les données expérimentales. De plus, nous avons mis en évidence une faible association des paires MOH même à forte concentration. Cela a été confirmé par le calcul des constantes d'association des paires ioniques ($K_{MOH} \approx 0,1 \text{ L mol}^{-1}$) qui sont en bon accord avec la littérature.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de solutions alcalines contenant des oligomères de silicates, notamment des monomères ($Si(OH)_4$, $SiO(OH)_3^-$) et des dimères ($Si_2O_2(OH)_5^-$, $Si_2O_3(OH)_4^{2-}$). Nous avons donc, dans un premier temps, développé un champ de force « universel » permettant de modéliser un très grand nombre d'oligomères de silicates. Ces simulations ont permis de mettre en évidence une adsorption des cations Na^+ dépendante de la spéciation en silicates et une faible interaction entre les hydroxydes et les silicates.

Enfin, en prenant en compte la connectivité des atomes de silicium (déterminée par RMN du ^{29}Si) et le rayon moyen des oligomères (déterminé par des mesures de diffusion des rayons X), nous avons modélisé le comportement de solutions « réelles » expérimentales et expliqué l'influence de la nature des alcalins sur les propriétés structurales et dynamiques.

Mots clés : Dynamique Moléculaire, Oligomères de silicate, Solutions alcalines, Propriétés d'équilibre

