

Éditorial

En qualité de science fondamentale de l'énergie et de ses effets sur le monde matériel, la thermodynamique chimique joue un rôle scientifique essentiel face aux défis que doivent relever nos sociétés modernes ainsi que pour les industries qui proposent des procédés innovants. Le développement de technologies et produits durables n'est possible qu'avec des données et des modèles décrivant le comportement thermodynamique des matériaux.

Bien que ses fondements remontent au tout début de la révolution scientifique, la thermodynamique chimique moderne a connu un rapide développement au cours des dernières années. Cette accélération s'explique par le développement d'un nouvel outil, la simulation numérique, qui vient compléter les champs d'investigation classiques en perpétuelle évolution. Grâce à ces nouveaux développements, la thermodynamique est maintenant en voie de réunir en une seule approche théorique le comportement moléculaire microscopique et les interactions planétaires à grande échelle, voire au-delà. C'est la raison pour laquelle ses applications couvrent un large éventail de secteurs industriels : la biologie avec ses arrangements moléculaires complexes, les nanomatériaux dans lesquels les interactions à courte distance sont significatives, les fluides complexes, tels que les électrolytes ou les fluides ioniques, le comportement critique et les procédés d'extraction, la recherche de nouveaux solvants, le comportement des matériaux dans des conditions extrêmes (haute pression, température élevée).

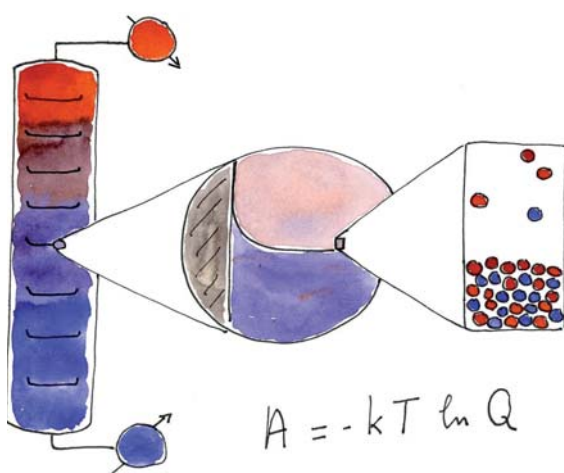
La série de conférences « Thermodynamics » vise à réunir des chercheurs du monde entier passionnés par ces sujets et utilisant à cette fin un des trois principaux outils actuellement disponibles :

- **La recherche expérimentale** a toujours été sous-jacente à la compréhension des phénomènes naturels. Pourtant, l'exigence de précision, dans des conditions plus difficiles et avec des mélanges plus complexes, une collecte des données plus rapide conjuguées à une préoccupation accrue en matière de sécurité multiplient les contraintes qui pèsent sur les chercheurs qui s'attèlent à l'acquisition de données expérimentales.
- **Les équations théoriques classiques** doivent aujourd'hui donner des résultats prédictifs et précis avec très peu de données. Ces modèles constituent la base de la plupart des simulateurs utilisés dans la conception des procédés industriels. Actuellement, sont développées de nouvelles approches prometteuses fondées sur des concepts de mécaniques statistiques.
- Grâce à la puissance informatique toujours croissante, la **simulation moléculaire** est apparue récemment pour venir enrichir la panoplie de méthodes à la disposition du chercheur. À l'aide d'une description très détaillée des interactions atomiques, le thermodynamicien peut visualiser, à l'échelle microscopique, l'effet des forces sur les arrangements moléculaires. En outre, la simulation moléculaire fournit des données « pseudo-expérimentales » précieuses lorsque les recherches classiques sont trop coûteuses ou trop complexes.

Ce numéro spécial de la revue *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* propose une palette représentative des contributions apportées lors de la conférence *Thermodynamics 2007*.

THERMODYNAMICS 2007

La conférence Thermodynamics 2007 s'est tenue à l'IFP à Rueil-Malmaison (France), du 26 au 28 septembre 2007. Cet événement était la 20^e édition d'une série de conférences initiée dans les années 1960 par John Rowlinson et Max McGlashan, et parrainée par la *Royal Society of Chemistry*. Elle a réuni 230 délégués originaires des six continents. Au total, 104 présentations orales ont été organisées, dont 10 étaient des conférences invitées, 52 des communications normales et 42 des communications courtes. Par ailleurs, 96 affiches ont été apposées.



Pour la première fois, un logo a été créé pour la série de conférences à l'initiative de P. Ungerer qui en est l'auteur. Ce logo vise à représenter le lien étroit qui existe en thermodynamique chimique entre l'échelle nanométrique (molécules lourdes-bleues et légères-rouges à l'extrême droite du logo), l'échelle microscopique (phases fluides bleue et rouge ainsi que les interfaces vapeur-liquide, solide-liquide ou vapeur-solide, montrant même le phénomène d'ascension capillaire) et l'échelle macroscopique et appliquée (illustrée par la colonne de distillation). La célèbre relation de Massieu $A = -kT \ln Q$ fait

le lien entre les équations d'état (exprimées à partir de l'énergie de Helmholtz, A) et la mécanique statistique (représentée par la fonction de partition canonique, Q). Dans le même temps, le logo illustre la relation essentielle existant entre la recherche fondamentale (approches moléculaires) et les applications (conception de procédés ou de produits).

La conférence accueille le traditionnel *Lennard Jones Lecture and Award* remis par le *Statistical Mechanics and Thermodynamics Group* de la *Royal Society of Chemistry* (Royaume-Uni). Il récompense un chercheur de talent et lui donne l'opportunité de présenter son travail à l'ensemble de la communauté. Cette année, le Professeur Bob Evans s'est vu décerner le prix et a présenté une communication très actuelle intitulée *Phase transitions of fluids under confinement: some new perspectives* (Transitions de phase des fluides confinés : de nouvelles perspectives).

En outre, le prix *Christopher Wormald* est généralement décerné à un étudiant, nommé par les membres de la communauté, et ayant entrepris un travail remarquable dans le cadre étendu de la conférence. En raison de la grande qualité des propositions, deux étudiants se partagent la récompense cette année :

- Thomas Lafitte (*Université de Pau, France*) : « *A comprehensive description of chemical association effects on second derivative properties of alcohols through a SAFT-VR approach* » (Description complète des effets de l'association chimique sur les propriétés issues des dérivées secondes, des alcools avec un modèle SAFT-VR) et ;
- Éric Santiso (*North Carolina State University*) : *Chemical Reactions in nanoporous materials: The effect of confinement on equilibrium and dynamics* (Réactions chimiques dans les matériaux nanoporeux : effet du confinement sur l'équilibre et la dynamique).



CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

La conférence s'est penchée sur les approches innovantes favorisant une meilleure compréhension de la relation entre la structure atomique des matériaux et leurs propriétés macroscopiques. À cette fin, la simulation moléculaire, les méthodes thermodynamiques classiques (équations d'état) et les outils expérimentaux étaient tous à l'ordre du jour. Les thèmes généraux suivants ont été étudiés :

- Thermodynamique statistique et simulation moléculaire ;
- Mécanique statistique de la matière molle et des fluides complexes ;
- Modélisation thermodynamique et équations d'état ;
- Diagrammes de phase et fluides supercritiques ;
- Thermodynamique du pétrole, du gaz et des fluides industriels ;
- Mélanges et solutions ;
- Thermodynamique expérimentale.

Il va de soi que de nombreux sujets ont trait à plusieurs des thèmes cités. La plupart d'entre eux sont quand même abordés dans ce numéro spécial de *Oil & Gas Science and Technology*. En voici une classification possible.

Thermodynamique statistique et simulation moléculaire

Perez-Pellitero *et al.* donnent un excellent exemple de ce que la simulation moléculaire de l'ensemble de Gibbs Monte Carlo peut apporter à la communauté thermodynamique : grâce à l'analyse d'un certain nombre de paramètres statistiques, ils donnent un nouvel éclairage sur les phénomènes sous-critiques tout en proposant un algorithme amélioré.

Mécanique statistique de la matière molle et des fluides complexes

Utilisant les liquides ioniques comme exemple, Economou *et al.* montrent comment les théories fondamentales, telles que les calculs *ab initio* et la simulation moléculaire atomiste, peuvent participer au développement d'équations macroscopiques.

Une méthode fort intéressante pour mieux comprendre le comportement statistique des sphères dures est décrite dans le travail expérimental proposé par Dullens *et al.* sur les mélanges colloïdaux. Leur approche propose une alternative essentielle pour tester les méthodes numériques et développer de nouveaux modèles théoriques.

Modélisation thermodynamique et équations d'état

Kontogeorgis *et al.* montrent comment un outil théorique peut être utilisé pour décrire des interactions physiques. La théorie de Wertheim, notamment, permet d'expliquer le phénomène de solvation.

Encore plus complexes que les fluides moléculaires : les fluides électrolytiques. Simonin *et al.* donnent un bon exemple de la manière dont l'approximation sphérique moyenne (*mean spherical approximation*) peut permettre de prédire les propriétés thermodynamiques de ces types de mélanges.

Diagrammes de phase et fluides supercritiques

Les phénomènes d'interface sont de plus en plus importants dans l'industrie chimique, à mesure que se développent les procédés d'adsorption ou très confinés. Jimenez *et al.* proposent une manière d'utiliser des théories volumétriques classiques pour les propriétés d'interface. C'est ainsi qu'une nouvelle thermodynamique en 2D est mise au point à l'aide du modèle SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*).

Thermodynamique du pétrole, du gaz et des fluides industriels

La publication de Ferrando *et al.* est une excellente illustration de l'interaction entre le travail expérimental et les modèles théoriques pour l'application pratique du traitement des gaz de queue contenant du soufre.

Mélanges et solutions

Si la simulation moléculaire se révèle un outil très efficace pour comprendre les phénomènes microscopiques, il n'en demeure pas moins que les vraies informations expérimentales sont indispensables. Cela est illustré par Aliotta *et al.*, qui utilisent les mesures de diffusion Brillouin pour expliquer le comportement non idéal des mélanges liquides.

Thermodynamique expérimentale

Les publications expérimentales méritent également une place de choix au sein de la communauté thermodynamique. Blanchon le Bouhelec *et al.* montrent clairement le besoin en matière de données de systèmes qui sont simultanément en équilibre physique et chimique. En outre, le potentiel de capture de CO₂ des solutions d'amine accentue l'urgence de ce problème.

REMERCIEMENTS

La conférence *Thermodynamics 2007* fut un succès et ce, grâce à la collaboration d'un grand nombre de personnes et d'organisations. Cette collaboration est la clé du transfert de connaissances efficace entre les membres de la communauté scientifique, mais est également essentielle pour les entreprises industrielles qui bénéficieront des idées nouvelles pour leur développement dont profitera, à terme, l'humanité toute entière.

Le comité scientifique, et en particulier son président, le Professeur G. Jackson, représentant à la fois l'*Imperial College* et la *Royal Society of Chemistry*, ont largement contribué à la sélection des nombreuses publications de qualité, au choix des intervenants invités. Cela explique le succès de la conférence.

Le comité d'organisation a fait de cet événement un exemple de collaboration, impliquant plusieurs acteurs locaux de la recherche thermodynamique (*Universités Paris 13 et Paris 11, CEA, ENSCP, ENSTA, CNRS, IFP*).

Les sponsors (*CEA, Région Ile-de-France, Materials Design, ProSim et Total*) ont permis, grâce à leur aide financière, de réduire les coûts et de prouver que les efforts scientifiques sont soutenus par des intérêts privés et publics.

Les sociétés scientifiques, telles que l'*EFCE* et l'*IACT*, sous les auspices desquelles s'est tenue la conférence, placent cet événement au cœur d'un réseau de rencontres similaires.

Enfin, la direction de la Communication, et notamment Mme F. Léandri qui n'a pas ménagé ses efforts pour veiller à l'accueil et au confort de chaque participant, mérite une mention toute particulière dans ces remerciements.

Jean-Charles de Hemptinne

Département de thermodynamique et de simulation moléculaire
Direction Chimie et physico-chimie appliquées
IFP

Des recueils de résumés complémentaires sont disponibles sur demande à l'adresse :

j-charles.de-hemptinne@ifp.fr

Editorial

As the fundamental science of energy and its effect on the material world, chemical thermodynamics is an essential scientific contributor to the challenges that face our modern societies, and to the industries that propose innovative processes. The development of sustainable technologies and products is not possible without data and models that describe the thermodynamic behaviour of materials.

Although its basis was laid down in the very early stages of the scientific revolution, modern chemical thermodynamics has followed a fast development path in recent years. The reason for this strong acceleration is the development of a new tool, numerical simulation, that complements the still growing classical investigation fields. Thanks to these new developments, thermodynamics is now on the way to unify in a single theoretical understanding from the microscopic-scale molecular behaviour up to the large scale planetary interactions and even beyond. This is why its applications span a large range of industrial domains: life sciences with its complex molecular arrangements, nano-materials where short-range interactions are significant, complex fluids, such as electrolytes or ionic fluids, critical behaviour and extraction processes, search for new solvents, material behaviour in extreme conditions (high pressure, high temperature), etc.

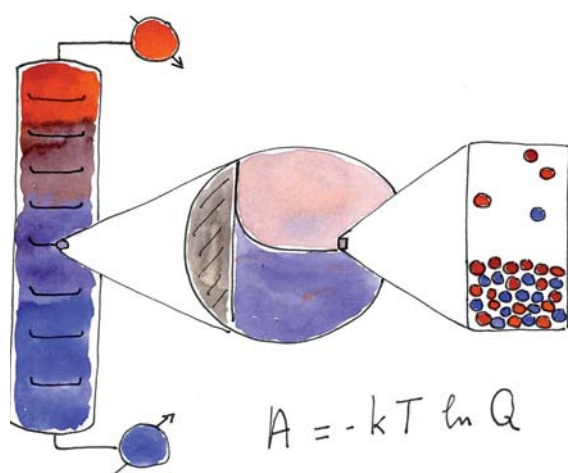
The “Thermodynamics” conference series aims at gathering researchers from all over the world who are interested in any of these topics, using one of the three main tools that exist today for that purpose:

- **Experimental investigation** has always been at the basis of the understanding of natural phenomena. Yet, the demand for more accuracy, more severe and complex conditions, and faster data-gathering, in conjunction with an increased concern for safety put additional constraints on the experimental researchers.
- The **classical theoretical equations** that are used to calculate the material bulk properties must today become both predictive and accurate with very little data. These models are the basic building blocks of most simulators used for designing industrial processes. Today, several promising new approaches based on statistical mechanical concepts are being developed.
- Thanks to the ever increasing computer power, **molecular simulation** has appeared more recently to enrich the panoply of methods available to the researcher. Using a very detailed description of the atomic interactions, it allows the thermodynamicist to visualize the effect of forces on the molecular arrangements, at a microscopic level. In addition, it provides useful ‘pseudo-experimental’ data in conditions where regular experimental investigations are too expensive or too complex.

This special issue of *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* proposes a representative selection of contributions that were presented at *Thermodynamics 2007*.

THERMODYNAMICS 2007

The Thermodynamics 2007 meeting was held this year at IFP in Rueil-Malmaison, in France, from September 26 to 28, 2007. This conference is the 20th meeting in a series of conferences founded in the 1960s by John Rowlinson and Max McGlashan, and sponsored by the *Royal Society of Chemistry*. It has gathered a total of 230 delegates coming from the six continents.



even showing the capillary rise phenomenon) and the macro-scale (illustrated with a distillation column). The well-known Massieu relation $A = -kT \ln Q$ makes the link between the equations of state (expressed from the Helmholtz energy, A), and statistical mechanics (represented by the canonical partition function, Q). At the same time, it illustrates the essential relationship between fundamental research (molecular approaches) and applications (process or product design).

The conference traditionally features the *Lennard Jones Lecture and Award* awarded by the *Statistical Mechanics and Thermodynamics Group* of the *Royal Society of Chemistry*, UK. It recognizes an outstanding scientist and gives him or her the opportunity to present his or her research work to the full community. This year, Professor Bob Evans was presented with the award, and he proposed a very up-to date communication entitled “*Phase Transitions of Fluids under Confinement: some new perspectives*”.

In addition, the *Christopher Wormald Prize* is traditionally awarded to a research student, nominated by members of the community, who has undertaken exceptional research within the broad remit of the conference. Due to the high quality of the proposals, two students shared the honour this year:

- Thomas Lafitte (*University of Pau, France*): “A comprehensive description of chemical association effects on second derivative properties of alcohols through a SAFT-VR approach”, and
- Éric Santiso (*North Carolina State University*): “Chemical Reactions in nanoporous materials: The effect of confinement on equilibrium and dynamics”.



SCIENTIFIC CONTRIBUTIONS

The conference focused on the innovative approaches for a better understanding of the relationship between the atomic structure of materials and their macroscopic properties. For this purpose, molecular simulation, classical thermodynamic approaches (equations of state) and experimental tools were considered with an equal balance. The following general topics were covered:

- Statistical thermodynamics and molecular simulation;
- Statistical mechanics of soft matter and complex fluids;
- Thermodynamic modelling and equations of state;

A total of 104 oral presentations were accommodated, out of which 10 were invited lectures, 52 regular communications and 42 short communications. In addition, 96 posters were presented. For the first time this year, a logo has been developed for the conference series. It is authored by P. Ungerer, and aims to represent the link that strongly exists in chemical thermodynamics between the nano-scale (heavy-blue and light-red molecules on the very right of the logo), the micro-scale (bulk blue and red phases, and vapour-liquid, solid-liquid or vapour-solid interfaces,

- Phase diagrams and supercritical fluids;
- Thermodynamics of oil, gas and industrial fluids;
- Mixtures and solutions;
- Experimental thermodynamics.

Evidently, many subjects may belong to several of the above topics. Yet, in this Special Issue of *Oil & Gas Science and Technology*, almost all of the above items are discussed. It is possible to classify them as follows.

Statistical Thermodynamics and Molecular Simulation

Perez-Pellitero *et al.* provide an excellent example of what Gibbs ensemble Monte Carlo molecular simulation can provide to the thermodynamic community: through the analysis of a number of statistical parameters, they provide a new light on the near-critical phenomena, and thus propose an improved algorithm.

Statistical Mechanics of Soft Matter and Complex Fluids

Using ionic liquid as an example, Economou *et al.* illustrate how fundamental theories, such as *ab initio* calculations and atomistic molecular simulation, can help develop macroscopic equation of state tools.

An extremely interesting approach for better understanding the statistical behaviour of hard spheres is shown in the experimental work proposed by Dullens *et al.* on colloidal mixtures. Their approach provides an essential alternative for testing the numerical methods and develop new theoretical models.

Thermodynamic Modelling and Equations of State

Kontogeorgis *et al.* illustrate how a theoretical tool can be used to describe physical interactions. In particular, the Wertheim association term is used to explain the solvation phenomenon.

Even more complex than molecular fluids are electrolyte fluids. Simonin *et al.* provide a good example of how the Mean Spherical Approximation can be used to predict the thermodynamic properties of these types of mixtures.

Phase Diagrams and Supercritical Fluids

Interface phenomena become of increasing importance in the chemical industry, as adsorption or confined processes are developed. Jimenez *et al.* propose a way to use classical bulk theories for interfacial properties. Thus, a new 2D thermodynamics is developed using the *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT).

Thermodynamics of Oil, Gas and Industrial Fluids

The paper by Ferrando *et al.* is a very good illustration of the interplay between experimental work and theoretical models for the practical application of treating sulfur-containing tail-gases.

Mixtures and Solutions

If molecular simulation is a very efficient tool for understanding microscopic phenomena, true experimental information remains essential. This is illustrated by Aliotta *et al.*, who use Brillouin light-scattering measurements to explain non-ideal behaviour in liquid mixtures.

Experimental Thermodynamics

Truly experimental papers also deserve an important place in the thermodynamic community. Blanchon le Bouhelec *et al.* clearly show the need for data of systems that are simultaneously at physical and chemical equilibrium. In addition, the CO₂ capture potential of amine solutions makes this issue particularly urgent.

ACKNOWLEDGEMENTS

The *Thermodynamics 2007* conference has been a success thanks to the collaboration of a great number of people and organizations. This collaboration is the key to an efficient transfer of knowledge between the members of the scientific community, but also to industrial companies that will benefit from the new ideas for their development and eventually for that of the entire human community.

The scientific committee, and in particular its chairman, Prof. G. Jackson, representing both *Imperial College* and the *Royal Society of Chemistry* have contributed to a great extent to the selection of the numerous high quality papers, the choice of invited speakers and hence to the success of the meeting.

The local organizing committee, who have made of this effort a truly collaborative endeavour, involving several local actors of the thermodynamic research (*Université Paris 13, Université Paris 11, CEA, ENSCP, ENSTA, CNRS, IFP*)

The sponsors (*CEA, Région Ile-de-France, Materials Design, ProSim and Total*), who, with their financial support, have made it possible to keep the cost reasonable, and thereby proven that the scientific endeavours are supported by private and public interests.

The Scientific societies, as *EFCE* and *IACT* under whose auspices the meeting was held, thus introducing this event in a network of other similar meetings.

Last but not least, the IFP Communication Division, and in particular Mrs F. Léandri who has spent endless days making sure that each individual participant would feel as much at home as possible, deserves a very special mention in these acknowledgements.

Jean-Charles de Hemptinne
Thermodynamics and Molecular Simulation Department
Applied Chemistry and Physical Chemistry Division
IFP

Additional Books of Abstracts are available upon request at
j-charles.de-hemptinne@ifp.fr