

**Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf - Mila**  
**Institut des Sciences et de la Technologie**  
**Département Sciences et Techniques**



N°Ref:.....

**Projet de fin d'étude préparé en vue de l'obtention du diplôme de**  
**MASTER en GENIE MECANIQUE**  
**Spécialité : ENERGETIQUE**

**La simulation de l'eau proche de son état  
supercritique**

**Réalisé par :**

- **Rahma Chertioua**
- **Chahra Bouhebel**

**Soutenu devant le jury :**

<b>M.A.Boubeghal</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Président</b>
<b>M. A. Touahria</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. N. Metatla</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Encadreur</b>



## *Dédicace*

*C'est avec une grande gratitude et des mots sincères, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude  
À mon Père Kadeur pour avoir toujours cru en moi  
et pour ses nombreux sacrifices*

*À ma Mère Rabiaa pour son soutien et ses encouragements, J'espère qu'un jour je pourrai leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que dieu leur preste bonheur et longue vie. Je dédie aussi de ce travail*

*À mes très chers oncles: Zouhir, Aïssam,  
Mouhammed.*

*À mes soeurs : Sara, Meriam, Zeyneb, Abir.*

*À mes amis : Siham, Sara, et à tous mes camarades de classe.*

*À mon binôme Rahma qui a partagé avec moi les moments difficiles de ce travail;*

*À mon encadrant, Mr. Noureddine Mitatla, qui m'a apporté soutien, encouragement et conseils*

*À tous les membres de ma promotion, à tous mes enseignants de puis mes premières années d'études*

*Chahra*



## *Dédicace*

*À mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études;*

*À mes chères sœurs Amel et Nassima pour leurs encouragements constants et leur soutien moral;*

*À mes chers frères, fekhreddine, DJamaleeddin et Mahdi pour leur soutien et leurs encouragements;*

*À mon peuple le plus cher Hïlal qui m'a également soutenu à ce stade;*

*À mon binôme Chahra qui a partagé avec moi les moments difficiles de ce travail;*

*À mon encadrant, Mr. Noureddine Mitatla, qui m'a apporté soutien, encouragement et conseils*

*À tous mes amis, chacun en son nom, à mes collègues ;*

*À tous les professeurs avec qui j'ai étudié, chaque professeur travaille avec une conscience*

***Rahma***



## REMERCIEMENTS

*Nous tenons à remercier avant tout ALLAH le toute puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions chaleureusement notre encadreur, **Dr. Noureddine METATLA**, pour son aide et ses conseils éclairants dans la direction de notre travail, ainsi que sa grande disponibilité.*

*Nous remercions également tous les membres de jury qu'ont accepté de juger notre travail, et tous nos enseignants, nos collègues et administrateurs du département de science et technologie. Mes grands remerciements vont aussi à toute notre famille précisément notre **père** et notre **mère** pour ses encouragements qu'ont accompagné durant cette mémoire.*

*Enfin, avec les plus grand mots de remerciement, de gratitude et d'appréciation pour les efforts remarquables et tangibles que vous avez d'éployés.*

## Résumé

L'intérêt pour la chimie fondamentale et appliquée de l'eau proche de son état supercritique (SCW) a récemment augmenté, en particulier en raison de la possibilité de développer une nouvelle génération de réacteurs nucléaires refroidis à l'eau supercritique. Le contrôle de la chimie-physique de l'eau d'un réacteur SCW nécessite la compréhension des différents mécanismes de la radiolyse de l'eau et d'avoir accès à la structure moléculaire de SCW. Comme les expériences à des températures et pressions très élevées, sont difficiles à réaliser, la simulation devient un outil très précieux. Dans ce travail, des simulations de dynamique moléculaire (MD) avec une description complète des interactions atomiques ont été réalisées à  $T = 360\text{ °C}$  et différentes densités ( $\rho = 0,17, 0,31$  et  $0,55\text{ g/cm}^3$ ). Les résultats obtenus ont été comparés avec des systèmes à une température égale à  $400\text{ °C}$  et aux mêmes densités. Ayant accès à une description moléculaire complète de ces systèmes, des fonctions de distribution radiale (RDF) peuvent alors être calculées. L'analyse détaillée de ces RDF révèle la formation de clusters.

## Abstract

Interest in both the fundamental and applied chemistry of sub and supercritical water (SCW) has recently increased, especially because of the possibility of developing a new generation of water-cooled nuclear reactors operating with the coolant at supercritical temperatures. Controlling the water physical-chemistry of an SCW reactor requires the ability to understand and mitigate the effects of water radiolysis and to have access to a detailed picture of the SCW molecular structure. As experiments at very high temperatures and pressures, and especially beyond the critical point of water, are difficult to perform, computer simulation becomes a very valuable alternative tool of investigation. In this work, molecular dynamics (MD) simulations with a full description of the atomic interactions have been carried out on water system at  $T = 360\text{ °C}$  and different densities ( $0.17, 0.31, \text{ and } 0.55\text{ g/cm}^3$ ). Obtained results have been compared with systems at  $T = 400\text{ °C}$  and same densities. Having access to a complete molecular description of those systems, radial distribution functions (RDF) can then be computed. Detailed analysis of these RDF reveals the formation of water clusters.

الملخص :

مؤخرا زاد الاهتمام بالكيمياء الأساسية والتطبيقية للمياه القريبة من حالتها فوق الحرجة بسبب إمكانية تطوير جيل جديد من المفاعلات النووية فوق الحرجة المبردة بالماء. يتطلب التحكم في كيمياء-فيزياء الماء في مفاعل الماء فوق الحرج فهم الآليات المختلفة للتحليل الإشعاعي للماء والوصول إلى التركيب الجزيئي للمياه فوق الحرجة و نظرا لصعوبة إجراء التجارب في درجة حرارة وضغط جد عاليين تصبح المحاكاة أداة قيمة للغاية. في هذا العمل تم إجراء عمليات محاكاة ديناميكا الجزيئية مع وصف كامل للتفاعلات الذرية عند درجة حرارة  $360\text{ °C}$  ودرجة مئوية وكثافات مختلفة ( $\rho = 0,17, 0,31$  و  $0,55\text{ g/cm}^3$ ). ثم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع الأنظمة عند درجة حرارة تساوي  $400\text{ °C}$  ودرجة مئوية بنفس الكثافات. بعد الوصول إلى وصف جزيئي كامل لهذه الأنظمة, يمكن بعد ذلك حساب دالة التوزيع الإشعاعي. يكشف لنا التحليل التفصيلي لدالة التوزيع الإشعاعي عن تكوين مجموعات من جزيئات الماء.

## Table des matières

Table des matières	
Liste Des Figures	
Liste Des Tableaux	
Introduction générale.....	10

### Chapitre I: L'eau à état Supercritique

I.1Introduction.....	12
I.2Caractéristique géométrique de la molécule d'eau .....	12
I.2.1La composition isotopique de l'eau.....	13
I.2.2Propriétés physiques .....	13
I.2.2.aLa masse volumique .....	14
I.2.2.bLa chaleur massique .....	14
I.2.3Les propriétés chimiques de l'eau .....	14
I.2.4Diagramme de phase de l'eau pure .....	15
I.2.5La radiolyse de l'eau .....	17
I.2.5.aEtape physique .....	17
I.2.5.b Etape physico-chimique.....	18
I.2.5.c Etape chimique.....	19
I.2.6Le rendement radicalystique.....	21
I.2.7Enjeux de la radiolyse de l'eau en condition supercritique .....	22

### ChapitreII: Réacteurs nucléaires

II.1Introduction .....	24
II.2Définitions.....	24
II.3 Réacteur nucléaire.....	28
II.3.1 Avantages et inconvénients.....	29
II.3.2 Les principaux composants d'un réacteur nucléaire .....	29
II.3.3Fonctionnement des réacteur nucléaires .....	31
II.4. Réacteur rapide à caloporteur gazeux.....	31
II.5.Réacteur rapide à caloporteur au sodium.....	32
II.6. Réacteurs rapides refroidis au plomb (LFR).....	33
II.7. Réacteur à Sels Fondus (MSR).....	33
II.8. Réacteur à haute température refroidi au gaz (HTGR).....	34
II.9. Réacteur à eau pressurisée.....	35
II.10. Réacteur à eau bouillante.....	35

II.11. Réacteur à eau supercritique.....	36
<b>Chapitre III: dynamique moléculaire</b>	
III.1 Introduction.....	38
III.2 Principe de la dynamique moléculaire.....	39
III.3-Résolution numérique de l'équation du mouvement.....	40
III.4 Champ de forces.....	41
a) Energie d'élongation (liaison).....	41
b) Energie de flexion.....	42
c) Energie de torsion .....	42
d) Energie d'interaction de Van Der Waals .....	43
e) Energie électrostatique.....	43
f) Énergie de liaison hydrogène :.....	44
III.5 Conditions aux limites périodiques .....	44
<b>Chapitre IV: Résultats et discussions</b>	
IV.1 INTRODUCTION.....	46
IV .2 Détails de la simulation.....	47
IV .3 Protocole de génération des configurations initiales.....	48
IV .4 Fonction de distribution radiale.....	51
IV .5 Résultats et discussions.....	52
Conclusion.....	57
Bibliographies.....	58

**Liste des Figures**

FIGURE 1 : GEOMETRIE DE LA MOLECULE D'EAU (2) ..... 12

FIGURE 2 : DIAGRAMME DE PHASE DE L'EAU PURE. .... 16

FIGURE 3 : VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'EAU A DES PRESSIONS SUPERCRITIQUES. .... 17

FIGURE 4 : MECANISME DE LA RADIOLYSE DE L'EAU. .... 21

**FIGURE 5** : LA FISSION D'UN NOYAU LOURD APRES AVOIR CAPTE UN NEUTRON. .... 26

FIGURE 6 : LA FUSION NUCLEAIRE ..... 26

FIGURE 7 : VARIATION DE L'ENERGIE DE LIAISON MOYENNE PAR NUCLEON EN FONCTION DE LEUR NOMBRE DANS LE NOYAU. .... 27

FIGURE 8 : LA GENERATION DE REACTEURS NUCLEAIRE. .... 28

FIGURE 9 : REACTEUR RAPIDE REFROIDIE AU GAZ (GFR) ..... 32

FIGURE 10 : REACTEUR RAPIDES REFROIDIS AU SODIUM (SFR). .... 32

FIGURE 11 : REACTEURS RAPIDES REFROIDIS AU PLOMB. .... 33

FIGURE 12 : REACTEUR A SELS FONDUS (MSR). .... 34

**FIGURE 13** : REACTEUR A HAUTE TEMPERATURE (VHTR). .... 35

**FIGURE 14** : VERSION AMERICAINE D'UN REACTEUR REFROIDI A L'EAU SUPERCRITIQUE. .... 36

FIGURE 15 : LA LIAISON ENTRE DEUX ATOMES. .... 42

FIGURE 16 : L'ANGLE  $\theta_{ijk}$  FORME PAR LES TROIS ATOMES  $i, j, k$ . .... 42

**FIGURE 17** : INTERACTIONS A QUATRE CORPS (ANGLES DIEDRES – TORSION). .... 43

FIGURE 18 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CONDITIONS AUX LIMITES PERIODIQUES. .... 45

FIGURE 19 : PROCEDURE DE SIMULATION. .... 50

**FIGURE 20** : FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE SIMULEE,  $G(r)$ , DES CENTRES DE MASSE DES MOLECULES D'EAU.  $d_{III}$  ET  $d_{IV}$  SONT RESPECTIVEMENT LES VALEURS DE  $r$  POUR LE MINIMUM DE LA ZONE III ET LE MAXIMUM DU PIC DE LA ZONE IV. .... 51

FIGURE 21 : STRUCTURES SIMULEES DE SCW A T 360°C A A)  $\rho = 0.17$ , B)  $\rho = 0.31$ , ET C)  $\rho = 0.55 \text{ g/cm}^3$ . LES ATOMES D'OXYGÈNE SONT REPRÉSENTÉS EN ROUGE ET DE L'HYDROGÈNE SONT EN BLANC. .... 53

**FIGURE 22** : FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE SIMULÉE DES CENTRES DE MASSE DE L'EAU A 360°C. —  $\rho = 0.55$ , —  $\rho = 0.31$  ET —  $\rho = 0.17 \text{ g/cm}^3$ . .... 54

FIGURE 23 : FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE RDF AUX TEMPERATURES T=360°C (NOIR) ET T=400°C (ROUGE) A A)  $\rho = 0.17$ , B)  $\rho = 0.31$ , ET C)  $\rho = 0.55 \text{ g/cm}^3$  ..... 56



### **LISTE DES TABLEAUX**

TABLEAU 1: LES CARACTERISTIQUES DE L'EAU .....	14
TABLEAU 2: LES DIFFERENTS PARAMETRES DES MODELES SPC ET SPC/E. ....	48
TABLEAU 3: LES POSITIONS DES PREMIERS MINIMA ET DES SECONDS PICS A DIFFERENTES DENSITES. ....	55

### Introduction générale

L'eau est d'une grande importance dans notre vie quotidienne, et sans elle, aucune créature ne pourrait survivre, car elle est nécessaire à toutes les créatures vivantes. Le Dieu tout-puissant a dit dans son livre saint : *"Ceux qui ont mécréu, n'ont-ils pas vu que les cieux et la terre formaient une masse compacte ? Ensuite Nous les avons séparés et fait de l'eau toute chose vivante. Ne croiront-ils donc pas"*<sup>1</sup>. En effet, l'eau est un liquide transparent sans goût, sans odeur ni couleur. Elle se répand sur la terre sous ses diverses formes, liquide, solide et gazeux. L'eau couvre la plus grande surface du globe, car elle occupe environ 71% de la superficie terrestre. L'eau salée représente environ 97% du volume total, tandis que l'eau douce représente le reste. Elle représente 80 % de la masse de notre corps. En effet, l'eau est le solvant de la quasi-totalité des transformations chimiques et biologiques naturelle et artificielles. Pour cette raison, elle est le milieu le plus étudié par la science de la matière et rayonnement. Cette dernière étudie les modifications physico-chimiques produites par le passage d'un rayonnement dans la matière. Parmi l'ensemble de ces modifications, celle qui a été les plus étudiée est la radiolyse de l'eau. Ce phénomène se produit dans tous les systèmes où sont présents à la fois l'eau et les rayonnements ionisants tels que : le corps humain lors des expositions aux rayonnements par accidents ou par thérapie ,la radiobiologie, la stérilisation des aliments(2), le management environnemental des déchets radioactifs(3)ainsi que les réacteurs nucléaires(4).

Récemment l'intérêt pour la chimie fondamentale et appliquée de l'eau supercritique a augmenté, en raison de la possibilité de développer une nouvelle génération de réacteurs nucléaires refroidis à l'eau fonctionnant comme liquide de refroidissement à des conditions supercritiques, c'est-à-dire que l'eau se trouve dans des conditions de températures supérieures à 374°C et dans des conditions de pressions supérieures à 22MPa. Le contrôle de la chimie de l'eau dans ces réacteurs nécessite la capacité de comprendre et à atténuer les effets de la radiolyse de l'eau. En raison de la difficulté d'expérimenter à des températures et des pressions très élevées, les simulations informatiques deviennent un outil alternatif très précieux. Les résultats primaires indiquent que l'une des principales exigences pour la prédiction de la dissolution radioactive de l'eau dans le réacteur refroidis à l'eau est d'obtenir une image détaillée de la structure moléculaire hétérogène de l'eau supercritique. Des informations pertinentes relatives aux aspects microscopiques de ce système peuvent être

---

أَوَلَمْ يَرَ الَّذِينَ كَفَرُوا أَنَّ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ كَانَتَا رَتْقًا فَفَتَقْنَاهُمَا وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَفَلَا يُؤْمِنُونَ<sup>1</sup>.

Le Saint Coran, Verset 30.

obtenues à partir de la simulation.

La simulation devient de plus en plus adaptée à des applications industrielles et à la recherche scientifique. Une telle accessibilité émane de différents facteurs : augmentation de la capacité calculatoire des ordinateurs et la disponibilité des codes de calcul dans un environnement attirant. En moyennant l'effet des électrons, les méthodes atomistiques reposent sur une présentation classique du système moléculaire. Ces approches sont souvent utilisées pour modéliser les comportements des polymères compte tenu de leur grand nombre d'atomes. La mécanique moléculaire (MM) et la dynamique moléculaire (DM) comptent parmi ces méthodes qui nécessitent une configuration initiale et la définition d'un champ de forces pour décrire les interactions au sein de la molécule.

Dans ce travail nous utilisons la méthode de dynamique moléculaire, avec une description complète des interactions atomiques, pour modéliser l'eau proche de son point critique. Ce mémoire est composé de quatre chapitres.

Quelques généralités sur la molécule d'eau dans ses états normale et supercritique ont été exposées dans le premier chapitre. Ensuite, la radiolyse de l'eau et son importance dans un réacteur nucléaire ont été présentés.

Le second chapitre définira les différentes générations des réacteurs nucléaires et leurs fonctionnements.

Une description, plus moins détaillée, des différentes méthodes de modélisation a été exposée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre détaillera les résultats obtenus grâce à la simulation par dynamique moléculaire de l'eau proche de son état supercritique.

# **Chapitre I :**

## **L'eau à l'état supercritique**

## I.1 Introduction

L'eau se caractérise par des propriétés physico-chimiques très importantes. En effet, c'est un solvant pour presque toutes les transformations chimiques et biologiques naturelles et artificielles. Pour cela, l'eau est l'une des études les plus importantes de la science.

Historiquement, Cavendish et Lavoisier (Eisenberg and Kauzmann 1968), deux scientifiques du 18<sup>ème</sup> siècle ont été les premiers à donner la composition de l'eau. En 1783, Cavendish, physicien anglais, fit la première expérience sur la composition de l'eau. La véritable nature de l'eau n'a été établie qu'en 1789, par le chimiste français Lavoisier, lorsqu'il montra qu'en brûlant de l'hydrogène en contact de l'oxygène dans un ballon, il produisait de l'eau. En 1805, Gay-Lussac et Humboldt ont pu déterminer la composition exacte de l'eau dont la proportion est d'un volume d'oxygène ( $O_2$ ) pour deux d'hydrogène ( $H_2$ ) (Scott 1887). La composition de l'eau a été établie par deux méthodes, par l'analyse et par la synthèse. L'analyse permet de séparer les éléments de l'eau, et leur combinaison se réalise par la synthèse. L'expérience montre que les deux gaz ( $O_2$  et  $H_2$ ) se combinent dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène et qu'il n'y aurait pas de résidu.

## I.2 Caractéristique géométrique de la molécule d'eau

Une molécule d'eau est constituée d'un groupe oxygène lié à deux liaisons hydrogènes OH. L'angle de valence HOH donne à la molécule d'eau sa forme en V. Les valeurs de l'angle formées par les liaisons hydrogène et la distance OH, respectivement, sont : 104,45 et 0,95811(5).

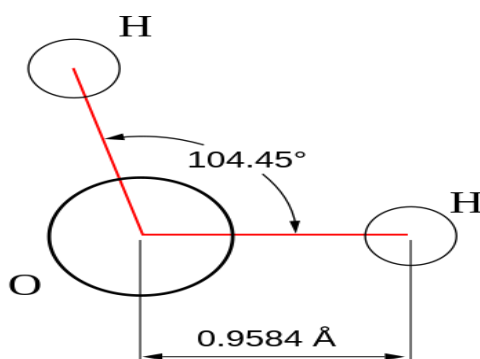


Figure 1 : Géométrie de la molécule d'eau (2)

### I.2.1 La composition isotopique de l'eau

Les atomes sont constitués de noyaux entourés par  $Z$  électrons. Le noyau lui-même est constitué de  $Z$  protons et de  $N$  neutrons de charge neutre. La masse des protons et des neutrons est proche de 1 en unité de masse atomique, et la masse d'un noyau atomique est de l'ordre de  $A = Z + N$ . Le nombre  $Z$  caractérise les éléments chimiques. Étant donné que les réactions chimiques sont principalement contrôlées par les électrons, chaque élément présente un comportement chimique unique. Pour le même élément, le nombre de neutrons est variable. Tous les atomes appartenant au même élément, et donc ayant le même comportement chimique, sont appelés isotopes de cet élément. Les isotopes ont le même numéro atomique  $Z$ , mais des masses différentes. Les propriétés physiques varient selon les isotopes, car l'effet de masse est très important. Certains de ces isotopes sont stables, tandis que d'autres sont instables et se désintègrent en émettant des radiations.

L'eau est composée d'une variété d'isotopes d'oxygène et d'hydrogène qui diffèrent par le nombre de neutrons attachés aux protons du noyau. Les différents isotopes sont(6) :

- $1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  (Deutérium) et  $^3\text{H}$  (Tritium)
- $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ .

### I.2.2 Propriétés physiques

Comparée à d'autres liquides, l'eau a des propriétés physiques particulières. En fait, l'eau est caractérisée par une température de fusion, exceptionnellement élevée, a l'une des constantes diélectriques les plus élevées parmi les fluides non métalliques, une série d'anomalies dans son volume spécifique. Des différentes caractéristiques physiques de l'eau sont représentées au Tableau 1 (M. Amrani 2010).

Propriétés	Valeur
Masse molaire	18.015268g/mol
Température d'ébullition	373.15k
Température de fusion	273.15k
Point triple	P=0.611kPa,T=273.16k
Tension superficielle	0.07198Jm àT=293
Pression de vapeur	0.0125
Enthalpie de fusion	6.00678Kj.mol
Capacité calorifique	.22j/g.k
Constante diélectrique	78.5 à 298k
Viscosité dynamique	1.002centipoise à293k
Masse volumique	0.9997g/cm à298k
Masse volumique max	1.00g/cm à277k
Volume molaire	55.5mol/litre

**Tableau 1:** les caractéristiques de l'eau

### **I.2.2.a La masse volumique**

La masse volumique de l'eau varie avec la température et varie aussi avec sa teneur en solides dissous. La densité a une relation directe avec la pression, elle augmente légèrement et inversement avec la température, lorsque la température augmente, la densité diminue(8, 9).

### **I.2.2.b La chaleur massique**

Dans des conditions normales de température et de pression, la chaleur spécifique de l'eau est de 4 186 (J/kg.K). Dans l'ancien système d'unités, l'eau était utilisée comme critère de chaleur : la quantité de chaleur à ajouter ou à soustraire pour élever et abaisser la température d'un gramme d'eau en degrés Celsius correspondait aux calories (11).

### I.2.3 Les propriétés chimiques de l'eau

L'eau est une substance qui a une forte tendance à dissoudre les autres éléments. De ce fait, il peut s'attaquer aux parois du contenant qui le contient. Il peut également dissoudre les gaz présents dans l'air, tels que le dioxyde de carbone ou l'oxygène (oxygène dissous). L'eau contenue dans le corps humain est le support de nombreuses réactions et échanges nécessaires à la vie.

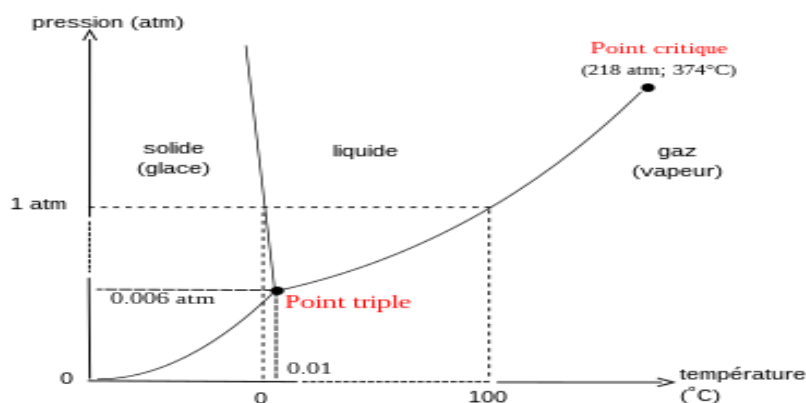
La première manipulation chimique que l'on peut faire avec l'eau est de la décomposer en protons  $H^+$  et en ions  $OH^-$  hydroxyle. La répartition entre les deux est mesurée en pH (potentiel hydrogène). L'échelle va de 0 à 14 : plus l'eau est proche de 0, plus l'eau est acide et plus elle est proche de 14, plus elle est alcaline. L'eau est neutre à pH 7. L'eau joue un rôle très important dans toutes les réactions chimiques impliquant des matériaux chargés.

En plus de ses propres propriétés chimiques, l'eau est un excellent vecteur, en particulier pour les substances corrosives telles que les acides ou le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone dans l'eau est converti en un acide faible, en dissolvant le calcaire, etc. Cependant, les températures élevées ou l'aération de l'eau peuvent provoquer le dépôt de calcaire sous forme de tartre. De même, l'eau de mer régule la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère(13).

### I.2.4 Diagramme de phase de l'eau pure

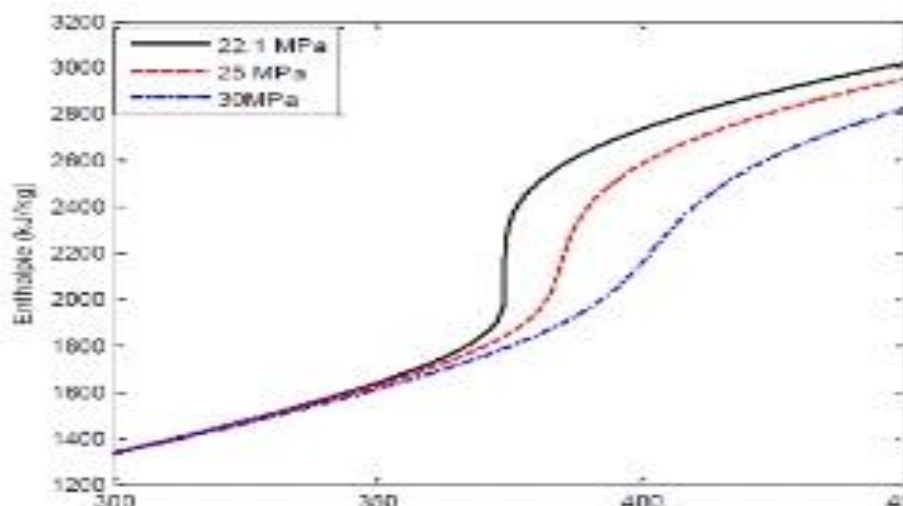
Selon la règle de phase de Gibbs, un corps pur en équilibre thermodynamique peut adopter jusqu'à trois phases simultanément. Le diagramme de phases de l'eau pure est rapporté à LaFigure 2.





**Figure 2** : Diagramme de phase de l'eau pure.

A partir de ce diagramme classique, il est aisé de distinguer les états solide, liquide et gazeux et d'identifier des courbes de coexistence liquide-solide, liquide-gaz et solide-gaz. Fait intéressant, l'eau pure est caractérisée par une courbe d'équilibre solide-liquide avec des pentes négatives. Ainsi, sur chaque courbe de coexistence, nous avons un système phasique. Si on s'intéresse particulièrement à la courbe de coexistence liquide-gaz, cette courbe admet un maximum, nommé point critique. Ce point est caractérisé par un couple de pression et de température, appelé pression critique ( $P_c=22,09\text{MPa}$ ) et température critique ( $T_c=374,14^\circ\text{C}$ ). Au-delà de ces pression et température, il n'est plus possible de distinguer les phases liquide et gazeuse. On se retrouve alors dans le monde des fluides supercritiques(14). Il faut noter que le point critique est un point spécial dans le diagramme de phase et est un point unique pour une substance particulière. Le point critique de l'eau provoque plusieurs changements dans ses propriétés thermo physiques. Par exemple, l'eau à l'état liquide a un faible coefficient de dilatation thermique, une constante diélectrique élevée et n'est pas compressible, ce qui en fait un excellent conducteur d'électrolytes. Ces propriétés se reflètent près de son point critique, de sorte que l'eau devient élastique et incompressible. De plus, elle subit des grands changements d'enthalpie proche de la région critique (**Figure3**). En effet, cette propriété est l'une des principales raisons de l'utilisation de l'eau supercritique comme liquide de refroidissement dans les réacteurs en eau supercritique (SCWR) (voir chapitre II). Ce gradient important d'enthalpie justifie le besoin d'un flux massique faible dans les canaux du réacteur, pour une même puissance thermique équivalente à celles des réacteurs nucléaires actuels. Ce qui réduit la puissance de pompage.



**Figure3 :**

Variation de l'enthalpie en fonction de la température pour l'eau à des pressions supercritiques.

s.

### I.2.5 La radiolyse de l'eau

En 1902, giselle découvre la décomposition de l'eau sous l'influence des sels de radium dissous (émetteurs alpha, bêta et gamma). Au début, il a remarqué que la solution entraîne un dégagement permanent de  $H_2$  et  $O_2$ , puis il a réalisé l'existence, aussi, d'une petite quantité d'hélium. La première explication conclut que cet hélium est causé par la présence d'objets radioactifs, puis il a déterminé l'existence de cette quantité même lorsque la source et la solution n'étaient pas en contact direct. Ce la lui a permis de démontrer que l'eau se décompose sous l'action des rayonnements ionisants. La décomposition de l'eau par rayonnement se produit dans tous les systèmes où de l'eau et des rayonnements ionisants sont présents. Dès 1914, Debiene émet l'hypothèse que l'eau se scinde en radicaux H. et  $H_2O$ , l'hypothèse a ensuite été testée dans les années 1940(21). La section suivante décrit les événements individuels qui se produisent dans ces trois étapes temporelles consécutives pendant la radiolyse :

#### I.2.5.a Etape physique

Cette étape correspond aux phénomènes qui permettent le transfert de l'énergie du faisceau ionisant incident au système chimique. Sa durée est inférieure à 1fs. A

cette échelle de temps, les molécules d'eau n'ont pas le temps de diffuser et seuls les processus électroniques sont possibles. Le résultat de cette absorption d'énergie, le long de la trajectoire du faisceau de particules énergétiques, est la production d'un grand nombre de molécules d'eau excitées électroniquement ( $H_2O^*$ ) et ionisées ( $H_2O^+$ ). Les réactions précurseur de la radiolyse de l'eau sont :



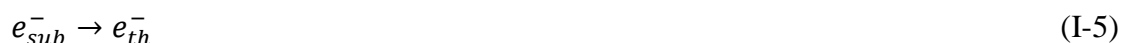
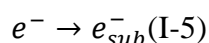
Certains électrons éjectés au cours de l'ionisation d'une molécule d'eau possèdent une énergie suffisante afin de conduire à l'ionisation ou l'excitation d'une, voire plusieurs molécules d'eau voisines.

### I.1.5.b Etape physico-chimique

Au cours de cette l'étape, un équilibre thermique s'établit dans le système. Cette étape, qui a lieu entre  $1\text{ fs}$  et  $1\text{ ps}$  ( $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s), consiste en la réorganisation des espèces formées lors de l'étape physique. Dans les paragraphes qui suivent, l'évolution de chaque espèce précédemment formée est présentée en détaille.

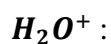
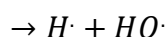
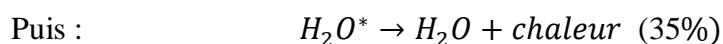
- **Les électrons de sub-excitation :**

L'électron éjecté interagit donc avec les molécules d'eau. A ce stade, il se nomme « *électron de sub-excitation* » et perd le peu d'énergie qu'il lui reste par l'excitation des modes vibrationnels et rotationnels des molécules d'eau (Tribet 2007). Ce processus est suivi par sa thermalisation lorsqu'il atteint une énergie cinétique de  $0,025\text{ eV}$  (I-3) à  $25^\circ\text{C}$  puis par sa solvatation (hydratation) lorsque les molécules d'eau voisines s'orientent autour de lui (I-4).



Ce mécanisme est toutefois en compétition avec la recombinaison géminée (I-7) et avec le processus d'attachement dissociatif (I-8) et (I-9).

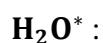




L'ion  $H_2O^+$  n'est pas stable et réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical  $HO\cdot$  et un ion hydronium  $H_3O^+$ .



Cette voie apporte la plus grande contribution de radicaux hydroxyles.



La désexcitation de la molécule  $H_2O^*$  peut être soit dissociative à 65% soit non dissociative à 35% (désexcitation sous forme de chaleur). La réaction principale de dissociation conduit à la formation des radicaux  $H\cdot$  et  $HO\cdot$  par rupture homolytique d'une molécule d'eau excitée.



Deux autres modes de désexcitation dissociative sont décrits dans la littérature. Le premier conduit à la formation (I-12) et le second aboutit à la formation de dihydrogène et d'oxygène qui réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical (I-13).



En fin et suite à ces réorganisations, quelques picosecondes après le passage de la particule, nous sommes en présence des espèces suivantes :  $e_{aq}^-$ ,  $H_{aq}^+$ ,  $HO\cdot$ ,  $H\cdot$ ,  $O\cdot$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $HO^-$  et  $H_3O^+$ .

### I.2.5.c Etape chimique

Il s'agit d'une étape de diffusion des espèces radiolytiques. Au cours de cette étape de diffusion, qui dure de  $10^{-12}$  à  $10^{-6}$ s, s'établit une phase de chimie inhomogène au cours de laquelle les espèces radiolytiques créées diffusent et

réagissent entre elles jusqu'à ce qu'elles soient distribuées uniformément dans la masse de la solution. Cette étape conduit donc à l'établissement d'un équilibre chimique. Elle peut être divisée en deux parties : la cinétique hétérogène, de  $10^{-12}$  à  $10^{-8}$  s, puis la cinétique homogène, entre  $10^{-8}$  et  $10^{-6}$  s. Au cours de la phase de chimie hétérogène, des réactions entre radicaux ont lieu dans les grappes. Les grappes sont les zones où ont lieu les ionisations dues au passage de la particule chargée. La concentration en radicaux étant élevée dans cette zone de petite taille, les réactions de recombinaison sont favorisées et conduisent à la formation des produits moléculaires.



On appelle espèces primaires les espèces qui sortent des grappes. Ces espèces vont ensuite diffuser dans la masse de la solution. C'est alors que commence la phase de chimie homogène. Dans la masse de la solution, des réactions entre radicaux de traces différentes pourront avoir lieu, de même que des réactions entre les radicaux et les oluté.

La distribution des espèces radiolytiques est considérée comme homogène à partir de  $10^{-6}$  s. on résume l'ensemble du mécanisme réactionnel de la radiolyse de l'eau dans la **Figure 4**

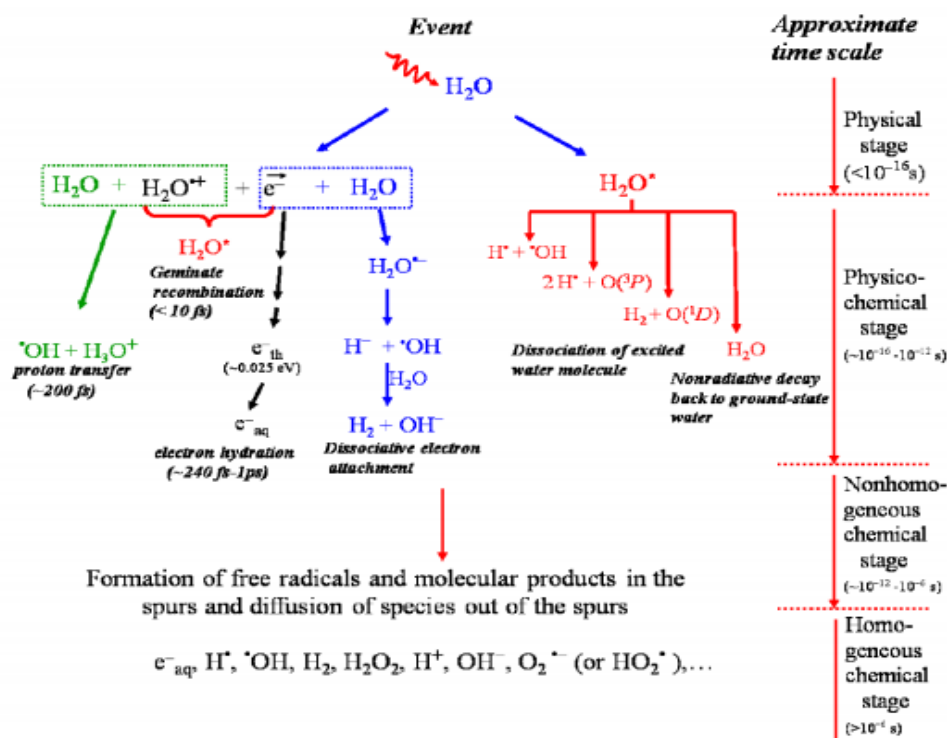


Figure 4 : Mécanisme de la radiolyse de l'eau.

### I.2.6 Le rendement radicalystique

Le rendement de rayonnement détermine la quantité de chaque substance majeure formée et est mesuré expérimentalement. Par définition, la production radioactive, notée  $G(x)$ , est la quantité de matière formée ou détruite par unité d'énergie déposée. L'unité SI est mol.J, mais elle est plus couramment utilisée comme le nombre de molécules par 100 eV, qui est le nombre de molécules formées ou détruites par 100 eV d'énergie déposée ( $1 \text{ molécule}/100 \text{ eV} = 1,036,107 \text{ mol}/J$ ).  $G(x)$  est en fait une culture radioactive majeure. Les cultures primaires sont des groupes de racines et de semences moléculaires recombinaisonnées, c'est la somme des espèces formées par l'étape chimique précédente. Ils peuvent être mesurés expérimentalement en tant que capteurs chimiques sélectivement avec chaque type de combinaison. Le rendement de l'analyse radiologique dépend de facteurs tels que le pH et le taux de main-d'œuvre. D'autre part, nous notons que  $G(x)$ , observé expérimentalement pour  $x$  espèces, est observé après chaque recombinaison chimique de chaussures.

$$G(x) = [X] \text{ r/ p x d}$$

Avec  $[X]_t$  la concentration de l'espèce X à un temps t donné et p la masse volumique de la solution irradiée en  $\text{kgm}^{-3}$ .

Selon le temps t considéré(28),

- Rendement de radiolyse primaire, exprimé en  $g(X)$ . Cela correspond aux rendements radicalaires et moléculaires des espèces radiolytiques échappant à la recombinaison. Ces produits de radiolyse sont uniformément répartis dans le volume de la solution et ne commencent pas à réagir avec d'éventuels solutés. Ainsi, ces rendements de radiolyse primaire dépendent de l'effet des radiations, mais pas des réactions chimiques consécutives aux radiations dues à la présence de radicaux libres formés. Le rendement de radiolyse total ou apparent, noté  $G(X)$ , correspond au rendement de radiolyse mesuré longtemps (minutes) après le passage du rayonnement. Dans ce cas, la réaction chimique initiée par les radicaux libres formés lors du processus de radiolyse est aussi importante que l'effet direct des rayonnements ionisants sur le rendement mesuré(29).

### **I.2.7 Enjeux de la radiolyse de l'eau en condition supercritique**

Depuis plusieurs années des études de réactivité chimique ont été développées dans les milieux supercritiques pour mieux comprendre les mécanismes de solubilisation et de combustion de produits organiques toxiques. Le  $\text{CO}_2$  supercritique ( $31^\circ\text{C}$ , 7 MPa) a été ainsi l'objet de nombreuses études (voir en particulier, l'eau, malgré les difficultés plus grandes pour atteindre les conditions supercritiques, suscite aussi beaucoup d'intérêt, notamment pour les procédés à eau supercritique envisagés dans les réacteurs nucléaires de génération 4. Les études in situ, en cinétique rapide nanoseconde, des mécanismes chimiques dans ces conditions ne sont donc apparues que ces cinq dernières années, La technique de la radiolyse pulsée permet de produire des radicaux libres à partir d'un rayonnement ionisant pulsé comme des électrons de 10 MeV. les radicaux primaires de l'eau (l'électron hydraté  $\bullet\text{-aq e}$ , le radical hydroxyle  $\bullet\text{oh}$ , l'atome d'hydrogène  $\bullet\text{h}$ ) peuvent réagir entre eux ou avec des molécules de soluté pour produire des radicaux libres secondaires dont on peut suivre les cinétiques de réaction, de dégradation il s'avère cependant qu'au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ ,

la formation et les réactions des radicaux primaires de l'eau ne sont pas connues et il a été montré que la loi d'Arrhenius ne permet pas d'extrapoler les valeurs des constantes de vitesse jusque dans les conditions supercritiques. il est donc nécessaire d'étudier les réactions fondamentales des radicaux libres primaires de la radiolyse de l'eau dans les conditions supercritiques. La méthode de la radiolyse pulsée de fluides portés à des températures et pressions élevées nécessite d'accorder les exigences techniques de la spectroscopie d'absorption résolue en temps, du rayonnement, de la température et de la pression. la cellule et la disposition adoptée pour l'expérience sont finalement une somme d'ingéniosités qui permettent d'éviter les artefacts expérimentaux(31).

Les études portant sur la radiolyse de l'eau ont été motivées par le développement, lors de la prochaine génération de réacteurs nucléaires (GEN IV). Ce nouveau type de réacteurs a pour avantages d'avoir une meilleure efficacité de conversion thermique, une structure plus simple, une amélioration sur certains points cruciaux comme la sécurité. Dans ces réacteurs, l'eau est utilisée comme caloporteur et modérateur.

Les concepts importants des réacteurs nucléaires et leurs fonctionnements seront présentés au chapitre suivant.



**ChapitreII :**

**Réacteurs nucléaires**

## II.1 Introduction

Les sources d'énergie représentent des ressources naturelles limitées, à valeur économique, de sorte que l'homme dépend en permanence des réserves de ces ressources, qui ont mis des milliards d'années à se former. Par exemple, l'énergie électrique, qui est une source secondaire, dépend des ressources de base suivantes : Pétrole, charbon, gaz naturel et énergie nucléaire. En raison de la grande valeur énergétique de cette dernière, dans ce chapitre nous aborderons l'énergie nucléaire, ou en particulier les réacteurs nucléaires.

Depuis la création du premier réacteur nucléaire, un développement rapide dans le domaine nucléaire s'est produit. Leur nombre et leurs types ont atteint des centaines depuis le début de leur fabrication et maintenant ils sont présents partout dans le monde. Il convient de noter que les réacteurs nucléaires sont basés sur des principes de conception, y compris le matériau induisant la fission, la forme du cœur du réacteur (combustible homogène ou hétérogène), les dispositifs de refroidissement, les moyens de modération et l'utilisation du combustible usé. Avant de présenter les réacteurs nucléaires, on doit donner des définitions brèves des termes liés à la physique nucléaires.

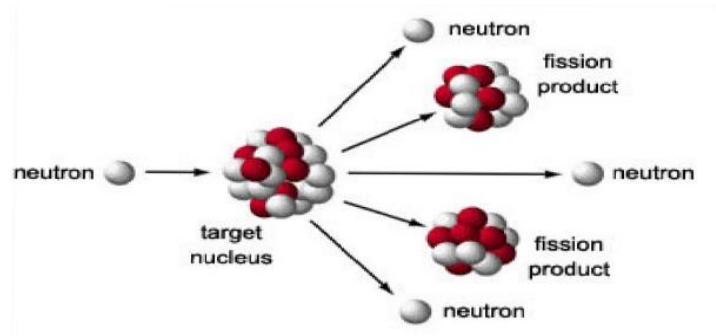
## II.2 Définitions

- **Les rayonnements** : Le rayonnement radioactif, comme tous les rayonnements, est causé par une radioactivité dont nous ne sommes pas directement conscients. Il est invisible, inaudible, insipide et difficile à étudier directement. Il transfère de l'énergie et interagit avec la matière, en particulier les organismes vivants. Certains types de rayonnements (alpha, bêta, gamma et rayons X) sont considérés comme ionisants car ils transportent beaucoup d'énergie, provoquant des changements dans la charge des atomes qui les traversent.
- **Radioactivité** : C'est une transformation nucléaire spontanée pendant laquelle un noyau instable se transforme en un noyau plus stable.
- **Eau lourde** : C'est l'oxyde de deutérium ou  $D_2O$ . En effet, c'est de l'eau qui contient un isotope lourd de l'hydrogène appelé deutérium, avec le symbole chimique D, au lieu de l'hydrogène ordinaire. La masse d'un atome de deutérium est environ le double de la masse d'un atome d'hydrogène.

ordinaire.

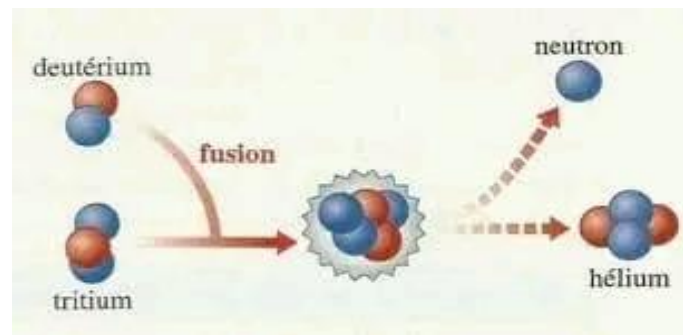
- **L'uranium enrichi**: Est un type d'uranium dans lequel la proportion d'uranium 235 a été augmentée par le processus de séparation isotopique.
- **L'enrichissement en uranium** : C'est l'isolement d'un isotope spécifique à partir d'un mélange d'isotopes, et cet uranium particulier est l'uranium-235, qui convient à la production d'énergie électrique dans un réacteur nucléaire.
- **Déchets nucléaires** : Ce sont les combustibles usés qui contiennent des quantités hautement, moyennement et faiblement radioactives.
- **Une réaction nucléaire en chaîne** : est une réaction qui se produit lorsqu'une seule réaction nucléaire provoque une ou plusieurs réactions nucléaires ultérieures, donnant le potentiel d'une série de réactions auto-générées, éventuellement par la fission d'isotopes lourds tels que l'uranium-235. L'évolution de cette réaction est gouvernée par le facteur d'efficacité multiplicatif des neutrons,  $k$ . Ce dernier définit le nombre moyen de neutrons émis par la fission:
  - Si  $k < 1$  : le système ne peut pas entretenir une réaction en chaîne et elle finit par s'éteindre.
  - Si  $k = 1$  : le système est dit critique, la réaction est exactement entretenue. Cette situation conduit à un niveau de puissance produite constante.
  - Si  $k > 1$  : le système est dit sur critique et le nombre de fissions croît donc exponentiellement.
- **La fission** : Est la division d'un gros noyau en deux ou plusieurs noyaux. Cette réaction ne se produit pas dans la nature. L'une des conditions pour que ce processus se produit est la disponibilité d'une masse critique, pour que la réaction en chaîne puisse se maintenir, ainsi que la disponibilité de neutrons à grande vitesse. Lorsque ces neutrons entrent en collision avec des isotopes instables, ils peuvent provoquer une fission ou produire des particules plus petites. En fait, dans le processus, les neutrons sont accélérés et frappent le noyau de l'atome cible. Le cœur utilisé dans la plupart des réacteurs nucléaires aujourd'hui est l'uranium-235. Cette réaction (fission) produit beaucoup

d'énergie. Des millions de fois l'énergie libérée par les réactions chimiques, mais moins que celle libérée par la fusion nucléaire(36).



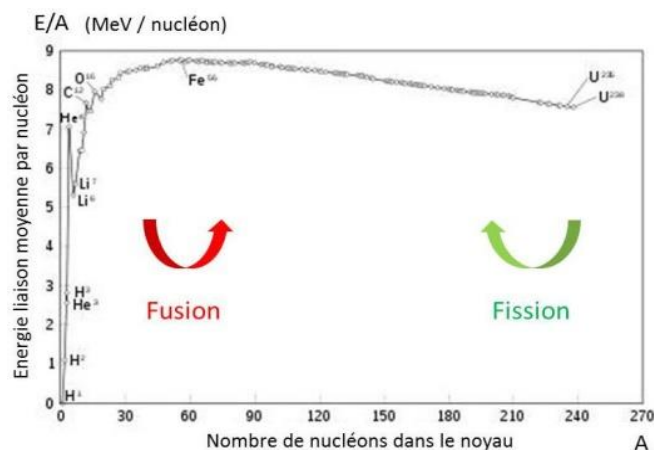
**Figure 5:** La fission d'un noyau lourd après avoir capturé un neutron.

- **La fusion :**La fusion nucléaire, est le processus dans lequel deux noyaux atomiques légers se fusionnent pour former un noyau plus lourd(37).



**Figure 6 :** la fusion nucléaire

- **Défaut de masse et énergie de liaison :** L'énergie de fission et de fusion des noyaux est appelée énergie de liaison. Sachant que la masse d'un noyau atomique est inférieure à la somme des masses des nucléons (protons + neutrons) qui le composent. Cette différence de masse,  $\Delta m$ , est appelée masse manquante ou bien défaut de masse. D'après la relation d'équivalence d'Einstein,  $E = \Delta m \cdot C^2$ . Cette énergie est l'énergie qu'il faut donner au noyau pour obtenir des nucléons individuels qui s'appelle énergie de liaison du noyau. Plus l'énergie de liaison du noyau est élevée par rapport au nombre de nucléons, plus le noyau est stable. Le graphique ci-dessous montre l'énergie de liaison de chaque noyau en fonction du nombre de nucléon (32).

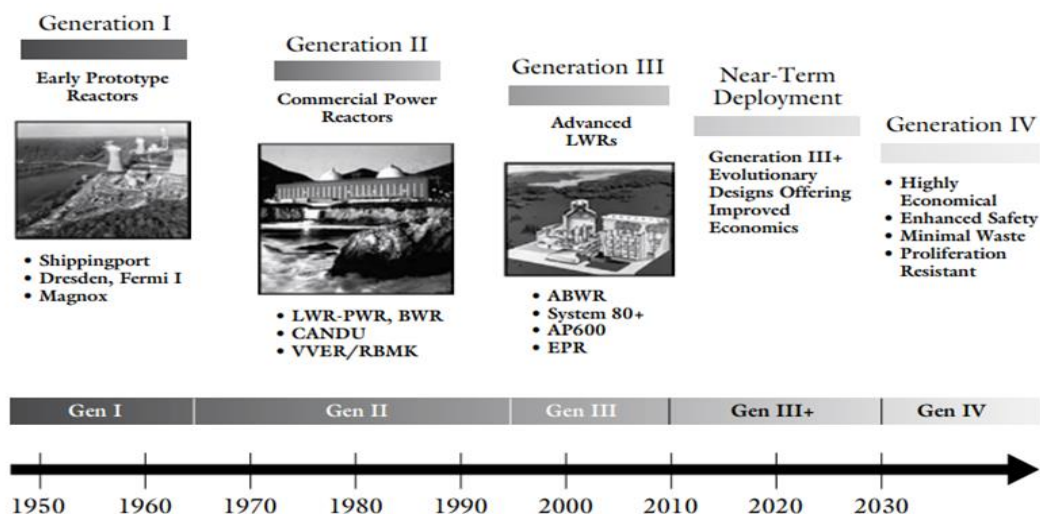


**Figure 7:** Variation de l'énergie de liaison moyenne par nucléon en fonction de leur nombre dans le noyau.

- **Energie des neutrons dans un réacteur :** Les neutrons sont générés lors de la fission, ils sont très énergétiques et ont une Énergie moyenne d'environ 1 Mev. Grâce à la diffusion multiple, l'énergie du neutron diminue, le neutron original à haute énergie interagit avec le noyau de la matière et l'énergie du neutron diminue à la suite de la diffusion, nous obtenons finalement un neutron lent. En physique des réacteurs, on distingue les différents neutrons selon leur énergie :
  - Neutrons rapides avec une énergie  $E < keV$ .
  - Neutrons épi thermiques avec une énergie comprise entre  $0.4eV < E < 1ke V$ .
  - Neutrons thermiques avec une énergie  $E < 0.4 eV$ .
- **Réacteur nucléaire :** Est un ensemble d'appareils contenant du combustible nucléaire qui constitue le cœur du réacteur, dans lequel une réaction en chaîne, jusqu' à la fission nucléaire, peut être initiée et contrôlée par des systèmes manuels ou bien automatiques via des protocoles et des équipements spécifiques. La chaleur qui en résulte est ensuite évacuée et éventuellement convertie en électricité. Ces réacteurs évoluent génération après génération et de nouvelles fonctionnalités sont ajoutées chaque fois(39).

### II.3 Réacteur nucléaire

La technologie de l'énergie nucléaire issue de la fission des noyaux de certains éléments lourds a été utilisée dans les années quarante du siècle passé des fins militaires pendant la seconde guerre mondiale. Fermie, qui a reçu le prix noble 1938, est la première personne suggérant la construction d'un réacteur nucléaire. Le premier réacteur nucléaire a été construit en 1942 qui a servi à la production des armes nucléaires. Cependant, au début des années cinquante, le monde a remarqué l'utilisation pacifique de la fission nucléaire, en particulier dans la production d'énergie électrique. Le premier central nucléaire pour la production d'électricité a été installé à Obninsk en la Russie en 1954 suivie par la station Calder hall en Grande-Bretagne en 1956(40). Par la suite, la construction des réacteurs nucléaires pour la production de l'électricité a connu une augmentation importante. Il faut souligner que les installations nucléaires se répartissent en quatre grandes catégories : les premiers réacteurs (GI), les grandes centrales nucléaires en fonction font partie de la deuxième génération (GII). La troisième génération (GIII) sont les nouveaux réacteurs à eau légère. Finalement la quatrième génération (GIV), est en cours de développement.



**Figure 8** : la génération de réacteurs nucléaire.

### II.3.1 Avantages et inconvénients

#### ➤ Les avantages

Les réacteurs nucléaires occupent une zone géographique relativement petite et, pour générer de l'énergie nucléaire pacifique, ils nécessitent des combustibles à base d'uranium qui sont abondants dans plusieurs pays et faciles à transporter et à extraire. De plus, l'électricité produite des nucléaires se caractérise par un faible coût par rapport aux autres méthodes de production d'énergie et, en outre, les réacteurs nucléaires laissent peu de déchets par rapport aux autres méthodes.

#### ➤ Inconvénients et risques

L'utilisation de l'énergie nucléaire entraîne la création de déchets hautement radioactifs, tandis que les plans d'élimination sont insuffisants pour protéger les personnes et les eaux souterraines de son rayonnement dangereux. L'eau utilisée dans les réacteurs nucléaires, aussi, pose un problème qui menace la sécurité de l'environnement. De plus, les réacteurs nucléaires peuvent subir des accidents exposant des centaines de milliers de personnes à des fuites radioactives, comme la catastrophe de Tchernobyl en Ukraine et l'accident de Fukushima au Japon.(41).

### II.3.2 Les principaux composants d'un réacteur nucléaire

- a. **Le cœur :** Le cœur d'un réacteur nucléaire est responsable du contrôle de l'énergie produite par la fission des atomes de combustible. Le cœur du réacteur est constitué de combustible nucléaire, de barre de commande, de caloporteur et de modérateurs(43) .
- b. **Combustible nucléaire :** Le combustible des centrales nucléaires contient des atomes fissiles, dont l'énergie peut être extraite par fission. Le plus couramment utilisé est l'uranium-235. Le combustible est comprimé en pastilles et inséré dans des enceintes étanches appelées "crayons de combustible". Ils sont ensuite regroupés dans des assemblages combustibles placés dans le cœur du réacteur.
- c. **Les barres de commande :** Dans un réacteur, le contrôle permanent de la réaction en chaîne est assuré par des barres de contrôle, qui sont constituées de

matériaux capables d'absorber les neutrons. Ces crayons sont mobiles dans le cœur du réacteur. Ils peuvent être abaissés pour réduire le taux de fission et relevés pour maintenir ou augmenter le taux de fission. En cas d'accident, les crayons tombant dans le combustible stopperaient presque immédiatement la réaction en chaîne(32).

**d. Caloporteur :** C'est le liquide de refroidissement utilisé pour évacuer la chaleur du cœur du réacteur. L'énergie de fission libérée se transforme en chaleur au cœur des réacteurs doit être évacuée de façon continue vers les circuits d'utilisation. Si cette évacuation venait à faire défaut, la température augmenterait rapidement au niveau des crayons de combustibles et elle peut atteindre la température de fusion de l'oxyde d'uranium (2600°C). Ainsi la puissance évacuée au réacteur est trois fois plus élevée que celle produite par la centrale. Ce rôle d'extraction est assumé par le fluide caloporteur. Celui-ci doit présenter les qualités suivantes :

- ✓ Il ne doit pas trop absorber les neutrons, de manière à éviter qu'une fraction importante de ceux-ci soit perdue pour l'entretien de la réaction en chaîne.
- ✓ Il doit avoir une chaleur spécifique élevée étant donné les fortes densités de puissance à évacuer.
- ✓ Il doit être inerte sur le plan chimique (être peu corrosif) et s'activer aussi peu que possible.

Dans le cas des réacteurs thermiques, les fluides caloporteurs peuvent être liquides ou gazeux. Parmi les caloporteurs liquides, on utilise l'eau ordinaire (H<sub>2</sub>O) et l'eau lourde pour lesquelles des filières importantes ont été développées. Les fluides caloporteurs gazeux utilisés sont : le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'hélium (He).

**e. Modérateur, ralentisseur de neutron :** C'est la matière qui joue le rôle de ralentisseur de neutrons. Cette matière doit être composée d'atomes dont les noyaux ne les absorbent pas les neutrons. Le ralentissement se produit rapidement lorsque l'obstacle est un noyau léger de masse proche de celle d'un neutron, comme l'hydrogène(32).

**f. Générateur de vapeur :** C'est la matière qui permet le transfert de l'énergie thermique caloporteur primaire vers le circuit de conversion d'énergie.

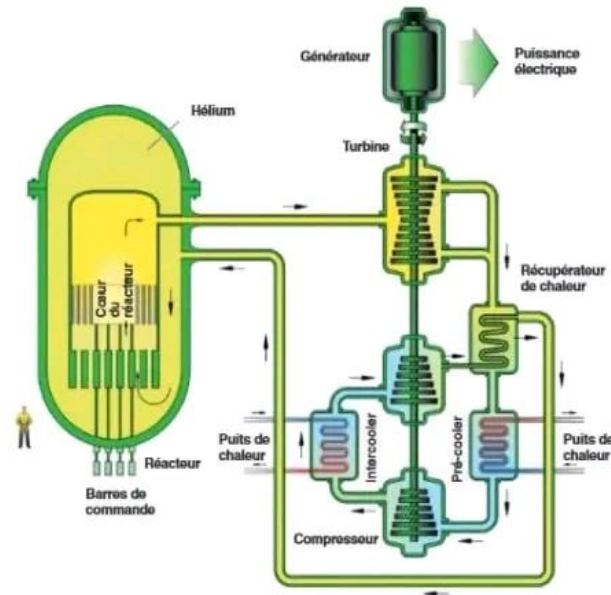


### II.3.3 Fonctionnement des réacteur nucléaires(45)

Les noyaux des isotopes contenus dans le combustible nucléaire, peuvent être scindés par fission en deux fragments appelés produits de fission. La réaction de fission en deux fragments peut se produire soit par fission induite, soit par fission spontanée. Des barres de contrôle sont abaissées ou relevés pour absorber les neutrons et contrôler la réaction ainsi que la quantité de chaleur libérée. Les fragments produits ont une grande énergie cinétique qui se dégage pour produire de l'électricité. Il existe plusieurs méthodes et technologies pour transformer l'énergie des fragments en électricité Dans le paragraphe qui suit nous présentons le mode de fonctionnement des différents réacteurs nucléaires les plus utilisé monde.

### II.4 Réacteur rapide à caloporteur gazeux(61) :

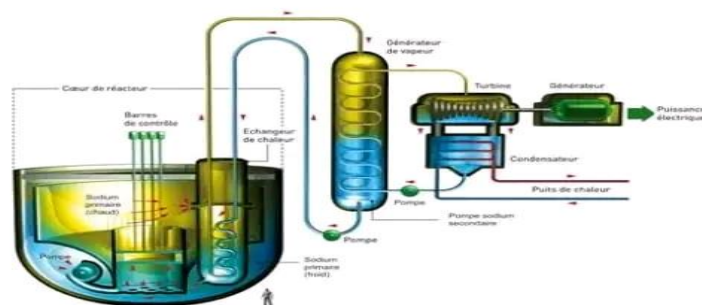
En anglais, *Gas-cooled Fast Reactor* (GFR). Ce réacteur à neutrons rapides utilise un cycle fermé du combustible pour une conversion efficace de l'uranium enrichi et une meilleure gestion des actinides. Grâce à l'utilisation d'hélium comme fluide caloporteur à une température de sortie de 850°C utilisant un cycle direct de type Brighton Joule, c'est-à-dire l'utilisation d'une turbine à gaz permet d'obtenir un bon rendement thermique.



**Figure 9** : réacteur rapide refroidi au gaz(GFR)

### II.5 Réacteur rapide à caloporteur au sodium :

Le fluide caloporteur de ce réacteur à neutrons rapides est du sodium liquide et le combustible est un alliage métallique mixte d'uranium et de plutonium. En anglais, *Sodium-cooled Fast Reactor* (SFR). Du fait de sa conductivité thermique élevée, de son excellente masse neutronique et de sa faible viscosité, le sodium liquide est en fait un excellent conducteur de chaleur. Cependant, son explosivité dans l'eau et son inflammabilité dans l'air constituent le principal inconvénient du sodium liquide(64).



**Figure 10**: Réacteur rapides refroidis au sodium(SFR).

## II.6 Réacteurs rapides refroidis au plomb(LFR)(62)

Communément désigné de l'acronyme (LFR), (*Lead-cooled Fast Reactor*) aussi appelé réacteur rapide refroidi au plomb. C'est un est réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb avec un cycle du combustible fermé qui optimise l'utilisation de l'uranium. Les combustibles considérés sont du type nitrure, qui, comme les carbures, sont capables d'augmenter fortement le taux de matières fissiles. La température principale du cœur combustible sera comprise entre 350 et 480°C. L'un des inconvénients de ce combustible est la production de carbone 14 sous un flux neutronique. Le liquide de refroidissement est du plomb liquide ou un alliage plomb-bismuth liquide, qui a une bonne conductivité thermique. Son principal avantage par rapport au sodium est sa faible réactivité chimique avec l'air et l'eau. Cependant, il est hautement radiotoxique la corrosion du plomb sur les matériaux de structure. Ce type réacteur de faible puissance est utilisé pour faire fonctionner les sous-marins nucléaires russes, qui fonctionnent au plomb-bismuth.

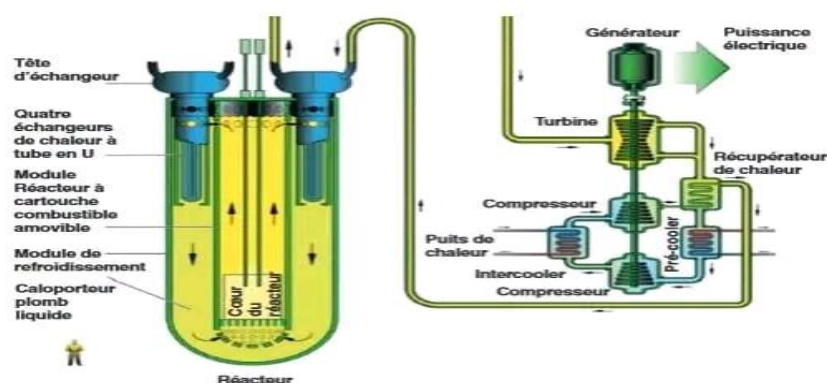
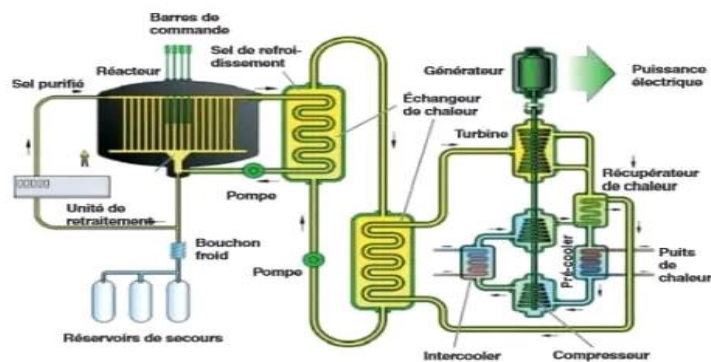


Figure 11: Réacteurs rapides refroidis au plomb.

## II.7 Réacteur à Sels Fondus (MSR) (61)

En anglais, *Molten Salt Reactor* (MSR). Ces réacteurs fonctionnent à des températures plus élevées que les réacteurs conventionnels, ce qui augmente l'efficacité de la production d'électricité. De plus, du fait qu'ils fonctionnent à basse pression, les risques de rupture et de fuite de fluide caloporteur en cas d'accident sont réduits, augmentant ainsi la sûreté du réacteur. Les MSR génèrent également moins de déchets et sont conçus pour fonctionner sans combustibles solides, éliminant ainsi la difficulté de fabrication et de manipulation de ces combustibles. Étant donné que ces réacteurs peuvent être adaptés à différents cycles de combustible nucléaire (tels que

les cycles uranium-plutonium et thorium-uranium), des ressources de combustible plus importantes peuvent être utilisées. Ils peuvent également être conçus pour brûler des déchets nucléaires ou être utilisés comme réacteurs surgénérateurs. La chaleur élevée produite par ces réacteurs peut être utilisée pour générer de l'électricité, ainsi que pour d'autres applications nécessitant une chaleur de traitement élevée.



**Figure 12** : réacteur a sels fondus(MSR).

## II.8 Réacteur à haute température refroidi au gaz (HTGR)

Souvent abrégé en (HTGR) (*High Temperature Gas Cooled Reactor*). La technologie de base des réacteurs à haute température s'est établie dans les années 60s aux 80s, avec la réalisation de plusieurs réacteurs expérimentaux : Dragon au Royaume-Uni, AVR en Allemagne et Peach Bottom aux États-Unis. Ces réacteurs partagent de nombreuses caractéristiques communes. Ils utilisent l'hélium comme fluide caloporteur et le graphite comme modérateur. L'uranium et/ou le plutonium sont utilisés comme combustible pour atteindre des températures de sortie de 1000°C. Il permet également de produire de l'hydrogène sans émettre de gaz carbonique, une perspective intéressante si les flottes fonctionnent majoritairement à l'hydrogène. Il peut atteindre 50 % d'efficacité (63).

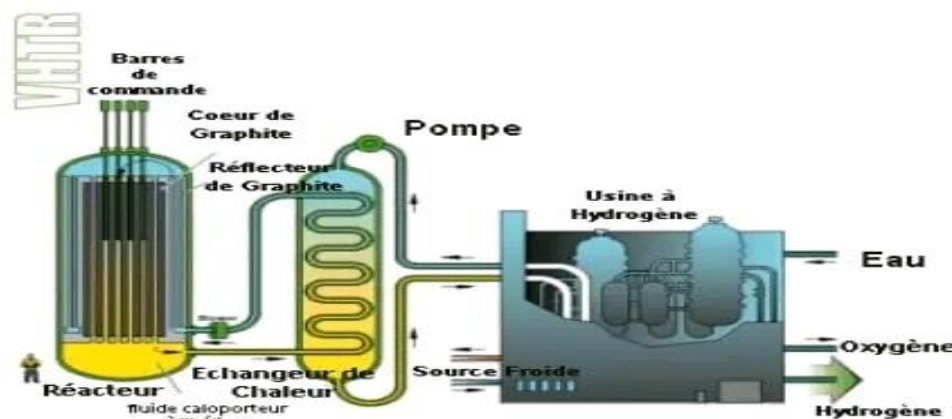


Figure 13 : Réacteur à haute température (VHTR).

### II.9. Réacteur à eau pressurisée

En anglais *Pressurized Water Réacteur* (PWR). Ce réacteur est le plus utilisé dans le monde entier dans les centrales nucléaires de production d'électricité. À l'heure actuelle, il y a plus de 230 réacteurs nucléaires dans le monde fabriqués avec le système d'eau sous pression (REP). Pour ces réacteurs, le fluide caloporteur primaire est l'eau. Elle sort du cœur du réacteur à haute température, autour de 330°C. Afin d'éviter qu'elle ne se transforme en vapeur, l'eau est maintenue à haute pression, autour de 150 bar. Cette eau passe ensuite dans un générateur de vapeur qui permet le transfert d'énergie thermique entre les circuits primaire et secondaire. Cette transformation sert à bouillir l'eau de la boucle secondaire, produisant ainsi de la vapeur. La vapeur entraîne la rotation des turbines des générateurs de l'électricité. Une troisième boucle est utilisée pour refroidir et condenser la vapeur. Il faut noter que ce type de réacteurs emploient de l'uranium enrichi comme combustible (59).

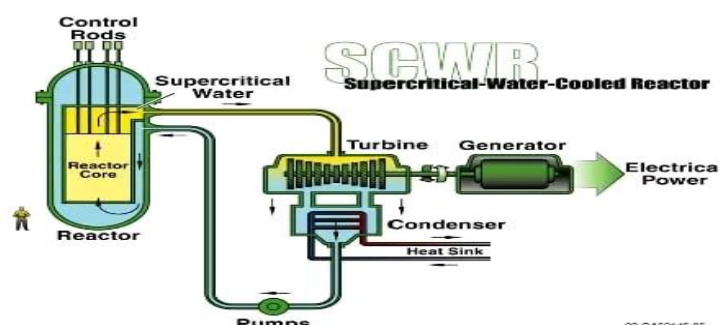
### II.10. Réacteur à eau bouillante

En anglais *Boiling Water Reactor* (BWR), il s'agit du deuxième type de réacteur le plus utilisé dans les centrales nucléaires au monde. La caractéristique la plus importante du réacteur à eau bouillante (REB) est l'utilisation de l'eau sous pression en tant que modérateur à neutrons et en tant que caloporteur. Contrairement au réacteur REP, il ne dispose pas de générateur de vapeur. Le réacteur à eau bouillante utilise un seul circuit de refroidissement à eau légère il s'agit de l'eau du

robinet ; en génie nucléaire, l'eau du robinet est appelée eau légère. L'eau légère circule dans le cœur du réacteur, entre en ébullition et se transforme en partie en vapeur. La vapeur générée dans le cœur du réacteur sort par le haut et va directement aux turbines. La vapeur sortant du réacteur est traitée par des déshydrateurs à vapeur et des séparateurs d'eau avant de pénétrer dans les turbines. Ensuite, la vapeur passe à travers un condenseur pour la transformer en eau liquide et redémarrer le cycle (60).

### II.11. Réacteur à eau supercritique

Communément désigné de l'acronyme en anglais (SCWR), (*Super Critical Water cooled Reactor*). Ces réacteurs utilisent l'eau lourde comme modérateur et l'eau légère comme caloporteur dans des conditions supercritiques. Il combine deux types de réacteurs, PWR et BWR. Ces réacteurs ont d'abord été proposés et explorés aux États-Unis dans les années 1950 et 1960, mais le succès des réacteurs à eau bouillante sous pression a conduit aujourd'hui à leur obsolescence. L'intérêt pour le concept SCWR a refait surface au Japon à la fin des années 1980. Actuellement, 32 organisations dans 13 pays participent activement au développement du concept SCWR. L'utilisation d'eau supercritique comme fluide caloporteur nous permet d'atteindre des températures élevées sans risque d'assèchement, ainsi l'efficacité du réacteur passe à 40%-45%. De plus, c'est un concept plus sûr qui permet d'utiliser du liquide de refroidissement en sortie pour produire de l'hydrogène (59).



**Figure 14:** Version américaine d'un réacteur refroidi à l'eau supercritique.

Due à une meilleure efficacité de conversion thermique, à une structure plus simple et

à une sécurité plus élevée, le réacteur SCWR a été sélectionné, parmi d'autres, par le forum international de génération IV (GIF). La génération IV des réacteurs nucléaires est la prochaine génération de réacteurs qui seront construits. En raison de la difficulté d'expérimenter à des températures et des pressions très élevées, les simulations par dynamique moléculaire (DM) deviennent un outil alternatif très précieux.

# **Chapitre III**

## **Dynamique moléculaire**



### III.1 Introduction

Aujourd'hui, nous vivons des sauts inimaginables dans la puissance des ordinateurs et le développement des diverses méthodes de calcul. Avec ces sauts et développements, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu dans tous les domaines des sciences. En effet, la modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques, mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions. Selon le type de modélisation choisi, son coût en temps de calcul va dépendre du degré de description du système que l'on souhaite ainsi que de sa taille. Plus le degré de description (électronique, atomique ou bien mésoscopique) et la taille du système sont importants, plus le coût l'est aussi. Les simulations de type *ab initio*, méthodes basées sur la mécanique quantique, et de dynamique moléculaire, se limitent à des systèmes de petite taille tandis que les modélisations mésoscopiques permettent de simuler des systèmes de taille plus importante contenant des macromolécules. Le principe général des méthodes mésoscopiques est de s'affranchir de certains degrés de liberté ayant des temps de relaxation rapide. Chaque particule du système représente un certain nombre d'entités microscopiques (atomes ou molécules) ce qui permet un gain important sur la taille du système simulé et sur les échelles de temps accessibles. Cette méthode ainsi que les simulations de type *ab initio* ne seront pas présentée dans ce travail. Dans ce chapitre, seulement la dynamique moléculaire sera abordée.

En se basant sur l'approximation d'Oppenheimer, la dynamique moléculaire est une forme de simulation qui permet aux atomes et aux molécules d'interagir sur une période de temps, selon les lois de la physique classique (64). Cette méthode est développée par des physiciens théoriciens dans les années 1950, elle était principalement bâtie sur deux piliers(65) :

- Ajuster le potentiel d'interaction en fonction des propriétés physiques du système. Celle-ci doit donc reproduire assez fidèlement les paramètres structuraux (constantes élastiques, énergie cohésive...).
- Les différents atomes baignent dans un potentiel électrostatique et l'évolution temporelle du système est décrite par l'intégration numérique des équations classiques de mouvement. Dans les paragraphes suivants, nous présentons d'abord les principes de la DM, d'une manière plus ou moins détaillée, puis les

conditions des simulations, pour terminer par la méthode de génération des configurations initiales.

### III.2 Principe de la dynamique moléculaire

L'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée par DM pour suivre l'évolution temporelle des atomes et des molécules. En d'autres termes, les effets des électrons à déplacement rapide ont été moyennés et les atomes sont représentés par leurs noyaux, qui sont traités comme des masses ponctuelles interagissent les uns avec les autres et adhèrent à l'équation classique. En conséquence, la méthode nécessite la création d'un champ de forces qui peut décrire les interactions entre différents atomes et molécules (66).

Toutes les forces,  $F_i$  sont calculées en utilisant le gradient d'énergie potentielle  $E$ .

$$F_i = -\nabla E = -\frac{\partial E}{\partial r} \quad (\text{III-1})$$

Sous l'effet de la force  $F_i$ , l'atome  $i$  de masse  $m_i$  passent de sa position  $r(t)$  à l'instant  $t$  à la position  $r(t + \Delta t)$  à l'instant  $(t + \Delta t)$  en subissant l'accélération  $a_i$  selon l'équation fondamentale de la dynamique classique suivante :

$$F_i = m_i a_i = m_i \ddot{r}_i \quad (\text{III-2})$$

La vitesse et la direction du mouvement d'un atome sont déterminées par la force qui agit sur lui, comme le montrent les équations de Newton. En pratique, les atomes ont leur propre vitesse initiale, qui correspond à l'énergie cinétique totale du système.

Cette énergie cinétique dépend de la température simulée (67).

$$E_c = \frac{1}{2} \sum m_i \langle V_i \rangle^2 = \frac{3}{2} N K_b T \quad (\text{III-3})$$

$\langle V_i \rangle$  Est la valeur moyenne de la vitesse,  $N$  est le nombre d'atomes du système,  $K_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  représente la température absolue du système.

### III.3 Résolution numérique de l'équation du mouvement

L'équation du mouvement est une équation différentielle du second ordre difficile à résoudre analytiquement. Des méthodes numériques sont donc plus que nécessaires. Ces méthodes supposent que la force exercée sur les atomes reste constante durant le pas d'intégration,  $\Delta t$ . D'un point de vue pratique il existe différents algorithmes d'intégration disponibles pour résoudre les équations du mouvement (équation 5) (68, 69). L'algorithme le plus utilisé et plus simple qui satisfait les conditions de stabilité à long terme est l'algorithme de Verlet(70). La base théorique de cet algorithme est un développement limité de Taylor du vecteur position à l'ordre 3. Afin que l'intégration des équations de mouvement se fasse à énergie constante, cette méthode nécessite un pas de temps,  $\Delta t$  de l'ordre du femto second, *fs*. Les développements limités des positions à l'instant  $(t + \Delta t)$  et  $(t - \Delta t)$  sont donnés par les deux équations suivantes :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{r}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-4})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{r}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\dddot{r}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-5})$$

$$\text{Avec :} \quad \dot{r}_i(t) = v_i(t) = \frac{P_i}{m_i} \quad (\text{III-6})$$

$$\ddot{r}_i(t) = a_i(t) = \frac{F_i}{m_i} \quad (\text{III-7})$$

$O(\Delta t^4)$  : est l'erreur de la méthode.

L'addition des deux équations (III-4) et (III-5) et l'utilisation de la relation entre  $r_i(t)$  et les force agissantes  $F_i(t)$  équation (III-7) donne la relation de Verlet.

$$r_i(t + \Delta t) = 2 r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (\text{III-8})$$

Il faut souligner que l'algorithme de Verlet est centré dans le temps, c'est-à-dire que le caractère symétrique par rapport au temps est satisfait de ce fait cet algorithme préserve la propriété de réversibilité temporelle des équations de la dynamique. En effet cette méthode, facile à programmer, permet d'obtenir la position  $r$  d'une particule à l'instant  $t + \Delta t$  à partir de sa position aux temps  $t$  et  $t - \Delta t$  ainsi que les forces à l'instant  $t$ . L'accélération  $\ddot{r}_i(t)$  est calculée à partir de la connaissance des forces exercées sur chaque atome lors de la dynamique. Ces forces extérieures sont dérivées d'un potentiel  $V_i$ , équation 1. Le champ de forces qui décrit ce potentiel sera présenté dans le paragraphe suivant(68).

### III.4 Champ de forces

Le terme "champ de forces" fait référence à un ensemble de fonctions mathématiques et de paramètres associés à divers types d'atomes. Ces paramètres comprennent la longueur de la liaison, les angles formés avec les atomes voisins, le rayon de Van der Waals et les charges sur chacun des atomes du système (71). L'énergie totale,  $E_{tot}$  d'un système atomistique est donnée par l'équation suivante :

$$E_{tot} = E_{liaison} + E_{flexion} + E_{torsion} + E_{Vanderwaals} + E_{electrostatique} + E_{hydrogene} \quad (\text{III-9})$$

Le terme  $E_{liaison}$  représente l'élongation des liaisons.

Le terme  $E_{flexion}$  représente la variation des angles.

Le terme  $E_{torsion}$  se rapporte à l'énergie de torsion des angles dièdres.

Le terme  $E_{Vanderwaals}$  correspond aux interactions de type Van der Waals énergies.

Le terme  $E_{electrostatique}$  représente les énergies d'interaction électrostatiques entre atomes.

Le terme  $E_{hydrogene}$  correspond aux énergies des liaisons d'hydrogènes.

#### a. Energie d'élongation (liaison)

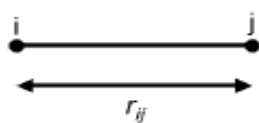
Le terme quadratique est souvent utilisé pour décrire les interactions d'élongation :

$$E_{liaison} = \sum_{liaison} k_{liaison} (r - r_0)^2 \quad (\text{III-10})$$

$k_{liaison}$ : Est la constante de force d'élongation de la liaison (exprimé en  $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{\AA}^{-2}$ ).

$r$  : est la distance entre les atomes liés.

$r_0$ : est la longueur d'équilibre. En effet, l'interaction entre deux atomes liés par une liaison covalente est équivalente à deux boules reliées par un ressort (72, 73).



**Figure 15** : La liaison entre deux atomes.

### b. Energie de flexion

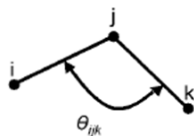
Cette énergie constitue l'énergie de déformation de l'angle de valence qui peut être s'exprimer selon l'équation suivante (74) :

$$E_{flexion} = \sum_{flexion} k_{flexion} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{III-11})$$

$\theta$  : Est l'angle entre deux liaisons.

$\theta_0$ : Est l'angle d'équilibre.

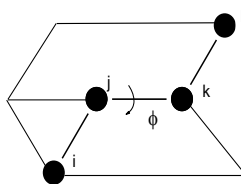
$k_{flexion}$ : Est la constante de force de déformation angulaire.



**Figure 16**: L'angle  $\theta_{ijk}$  formé par les trois atomes  $i, j, k$ .

### c. Energie de torsion

Elle concerne l'énergie de l'angle dièdre formé par les atomes  $i, j, k$  et  $l$ . Elle exprime notamment la structure 3D de la molécule **Figure 17**(75).



**Figure 17** : Interactions à quatre corps (angles dièdres –torsion).

Elle est exprimée sous la forme d'une fonction périodique développée en série de Fourier de la forme suivante :

$$E_{torsion} = \sum_{n=0} \frac{v_n}{2} [1 + \cos(n\phi + \gamma)] \quad (\text{III-12})$$

#### d. Energie d'interaction de Van Der Waals

Cette énergie concerne les atomes non liés entre eux et non liés à un atome commun. Elle se compose de deux parties, l'une répulsive et l'autre attractive, et peut être exprimée par une fonction de Lennard Jones :

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{III-13})$$

$\epsilon_{ij}$ : Représente la profondeur du puit de Van Der Waals.

$r_{ij}$ : Est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ .

$r_0$ : Est la distance de Van Der Waals.

Les paramètres  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont déterminés dans les champs de forces.

#### e. Energie électrostatique

Les interactions électrostatiques peuvent, dans certains cas prendre une importance considérable. Ces interactions sont décrites par la loi de Coulomb.

$$E_{electrostatique} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (\text{III-14})$$

$q_i$  et  $q_j$  représentent la charge partielle des atomes  $i$  et  $j$  respectivement,  $r_{ij}$  est la

distance séparant les atomes  $i$  et  $j$  et finalement  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique.

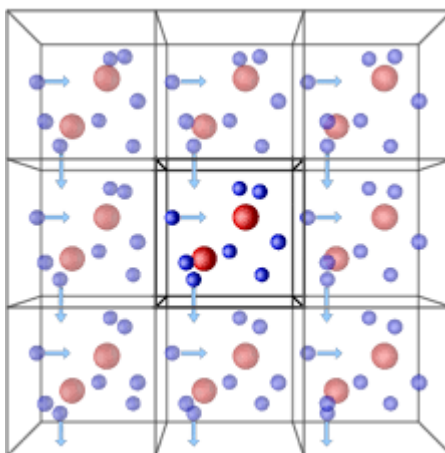
#### f. Énergie de liaison hydrogène

Les liaisons hydrogènes ou ponts hydrogène sont des forces intermoléculaires ou intramoléculaires impliquant des atomes d'hydrogène et des atomes électronégatifs tels que l'oxygène, l'azote et le fluor. La force des liaisons hydrogène se situe entre les liaisons covalentes et les forces de Van der Waals (76).

Il faut préciser que quelques champs de forces ajoutent d'autres termes tels que l'énergie hors du plan, décrivant l'énergie de déformation relative à un atome qui se trouve hors du plan, et l'énergie des termes croisés qui traduit, physiquement, le couplage existant entre différentes déformations moléculaire, c'est pourquoi on les désigne aussi sous le nom liaison-flexion, torsion-liaison, flexion –flexion.

### III.5 Conditions aux limites périodiques(77, 78)

Les systèmes modèles utilisés dans les simulations de dynamique moléculaires peuvent contenir jusqu'à plusieurs dizaines de milliers, au maximum quelques centaines de milliers de particules. En comparaison, les systèmes réels, contenant  $\sim 6.02 \times 10^{23}$  particules par mole, sont assez grands par rapport aux systèmes simulés. Pour éliminer la différence entre les deux systèmes, simulé et réel, les conditions aux limites périodiques sont utilisées. La boîte de simulation est dupliquée dans les trois directions de l'espace. Cela signifie qu'un atome sortant par une face de cube se voit entrer par la face opposée **Figure 18**. En pratique, pour éviter de calculer à la fois l'interaction d'un atome A avec un atome B voisin et en même temps son image B', les dimensions de la boîte périodique doivent être au moins 2 fois la longueur de troncature.



**Figure 18:** Représentation schématique des conditions aux limites périodiques.

Via cette technique on obtient un système infini qui permet d'étudier différentes propriétés sous des conditions qui peuvent être comparées aux conditions expérimentales, telles que la pression et la température. Dans le paragraphe qui suit nous présentons les différents ensembles thermodynamiques et les principes des techniques pour contrôler la température et la pression dans une simulation par dynamique moléculaire.

Dans le prochain chapitre, nous décriront en détaille les différentes étapes qui permettent de simuler l'eau à un point proche de son état supercritique et nous présenterons aussi les différents résultats obtenus.



# **Chapitre IV :Résultats et discussions**

## IV.1 Introduction

L'eau proche de son état supercritique (SCW), l'eau à des températures et des pressions proche du point critique, est un sujet intéressant et important pour la recherche scientifique et pour les applications industrielles(80). D'un point de vue industriel, son importance réside dans le fait que la SCW peut être utilisée comme un milieu de réaction alternatif monophasé et écologique pour la chimie industrielle(81). En effet, la SCW peut être utilisée aussi dans la prochaine génération (Gen IV) des réacteurs nucléaires.

Du point de vue fondamental, comprendre les changements continus des diverses propriétés du régime SCW en fonctions de la densité est un sujet particulièrement difficile. Plus intéressant encore, un bon nombre des caractéristiques uniques de la SCW sont dues aux changements qui se produisent dans la structure intermoléculaire et la liaison hydrogène de l'eau. Contrairement à l'eau normale, le réseau de liaisons hydrogène est déstabilisé dans des conditions supercritiques. La rupture et la reformation continues des structures liées à l'hydrogène créent de grandes fluctuations de la densité. Il en résulte un milieu hétérogène avec des régions de densité élevée et faible(82, 83). Plusieurs auteurs pensent que les fluctuations de densité locales autour du point critique, dans l'eau sous-critique et la SCW, jouent un rôle crucial dans les mécanismes de localisation et d'hydratation des électrons en excès(84-86). De plus, les simulations Monte Carlo (MC) des voies de la radiolyse du SCW nécessite une représentation précise de sa structure moléculaire(87). Des prédictions fiables des rendements des différents espèces radiolytiques des réacteurs nucléaires peuvent alors être déduites (88, 89). Bien que plusieurs études aient tenté d'identifier les différents paramètres clés de la radiolyse de l'eau (90-92) des lacunes dans nos connaissances sur la SCW et sa chimie des rayonnements existent encore. Pour mieux appréhender la structure moléculaire d'eau à l'état supercritique, la simulation par dynamique moléculaire (DM) est particulièrement bien adaptée.

La simulation DM est un outil puissant pour générer des configurations moléculaires réalistes imposées par les conditions extrêmes de températures et de pressions de l'eau SCW. Cette image atomistique détaillée n'est pas disponible ou bien difficile à obtenir à partir des mesures expérimentales. Une description aussi précise favorise les études de radiolyse car elle fournit des informations précieuses pour les deux raisons suivantes :

Pour en savoir plus sur les mécanismes, au niveau moléculaire, telles que la localisation et l'hydratation des électrons en excès à des moments inférieurs à la picoseconde.

Pour aborder avec précision les liens entre la physique et la chimie dans les modèles existants.

Cette étude vise donc à révéler les microstructures de la SCW en utilisant des simulations de DM à différentes densités (0,17, 0,31 et 0,55 g/cm<sup>3</sup>) et à 360 °C. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats de Metatlaet *al*(93).

#### IV .2 Détails de la simulation

Dans ce travail, pour représenter les interactions entre les molécules d'eau, le modèle de charge ponctuelle simple étendue (*Simple Point Charge Extended*), (SPC/E). Le modèle SPC/E est un modèle d'eau rigide couramment utilisé dans les simulations de DM d'eau en raison de sa simplicité. Il diffère du modèle original de charge ponctuelle simple (SPC) par l'ajout d'un terme de correction. Cette correction prend en compte la différence d'énergie de polarisation d'une molécule d'eau à l'état liquide par rapport son état gazeux (94). IL faut souligner, que les modèles SPC/E et SPC représentent une molécule d'eau sous forme de trois sites d'interaction situés au centre des atomes d'oxygène et des centres atomiques hydrogènes. Pour ces modèles, la molécule de l'eau peut être flexible permettant tous les degrés de liberté que ce soit les liens ou bien l'angle. Ils permettent aussi la forme rigide en utilisant, généralement, l'algorithme SHAKE pour limiter les angles et/ou les longueurs de liaison (95). Pour eux, les interactions électrostatiques et les forces de dispersion et de répulsion sont modélisées en utilisant la loi de Coulomb et un potentiel de Lennard-Jones (LJ) respectivement.

$$E = E_{el} + E_{LJ} + E_{pol} \quad (IV -1)$$

Avec

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (IV -2)$$

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{00}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{00}} \right)^6 \right] \quad (IV-3)$$

Où :

$\epsilon_0$ : Est la permittivité du vide,  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes non-liés  $i$  et  $j$  qui appartiennent à deux molécules différentes,  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles des atomes  $i$  et  $j$  respectivement.

$\epsilon_{LJ}$  et  $\sigma$  : sont es paramètres des interactions de type LJ.

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\mu - \mu_0)^2}{\alpha_i} \quad (IV-4)$$

Où

$\mu_0$  est la valeur du dipôle d'une molécule d'eau isolée et  $\alpha_i$  est une constante de polarisabilité isotrope.

$\mu$  est la valeur du dipôle de la molécule d'eau polarisée (2.35D pour le modèle SPC/E au lieu de 1.85D pour SPC)

En effet, cette correction produit une petite augmentation de l'énergie totale d'une valeur de 5,22 kJ/mol. Les différents paramètres des modèles SPC et SPC/E sont présentés au

**Tableau 2**

	SPC	SPC/E
$r_{OH}(\text{Å})$	1.0	1.0
$\theta_{HOH}(\text{deg})$	109.47	109.47
$\varepsilon$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	0.1554	0.1555
$\sigma$ (Å)	3.1656	3.1663
$q_O(e)$	-0.82	-0.8476
$q_H(e)$	0.41	0.4238

**Tableau 2:** Les différents paramètres des modèles SPC et SPC/E.

Notons que le champ de force SPC/E donne une meilleure densité et une meilleure constante de diffusion que le modèle SPC et décrit avec précision la structure et les propriétés des systèmes aqueux à haute température et supercritiques.<sup>28</sup> De plus, le modèle SPC/E reproduit, avec un bon accord, la courbe de coexistence liquide-vapeur pour l'eau et prédit les paramètres critiques. Pour ces raisons le modèle SPC/E a été utilisé pour effectuer les simulations de ce travail.

### IV .3 Protocole de génération des configurations initiales

La première étape lors d'une simulation par DM consiste en la génération d'une cellule périodique bien équilibrée à partir d'une molécule isolée ; il s'agit de confiner plusieurs molécules à l'intérieur d'une boîte de simulation en utilisant les conditions aux limites

périodiques, tout en préservant les propriétés macroscopiques. Afin de générer les configurations initiales de l'eau, nous avons utilisé une approche, en deux étapes :

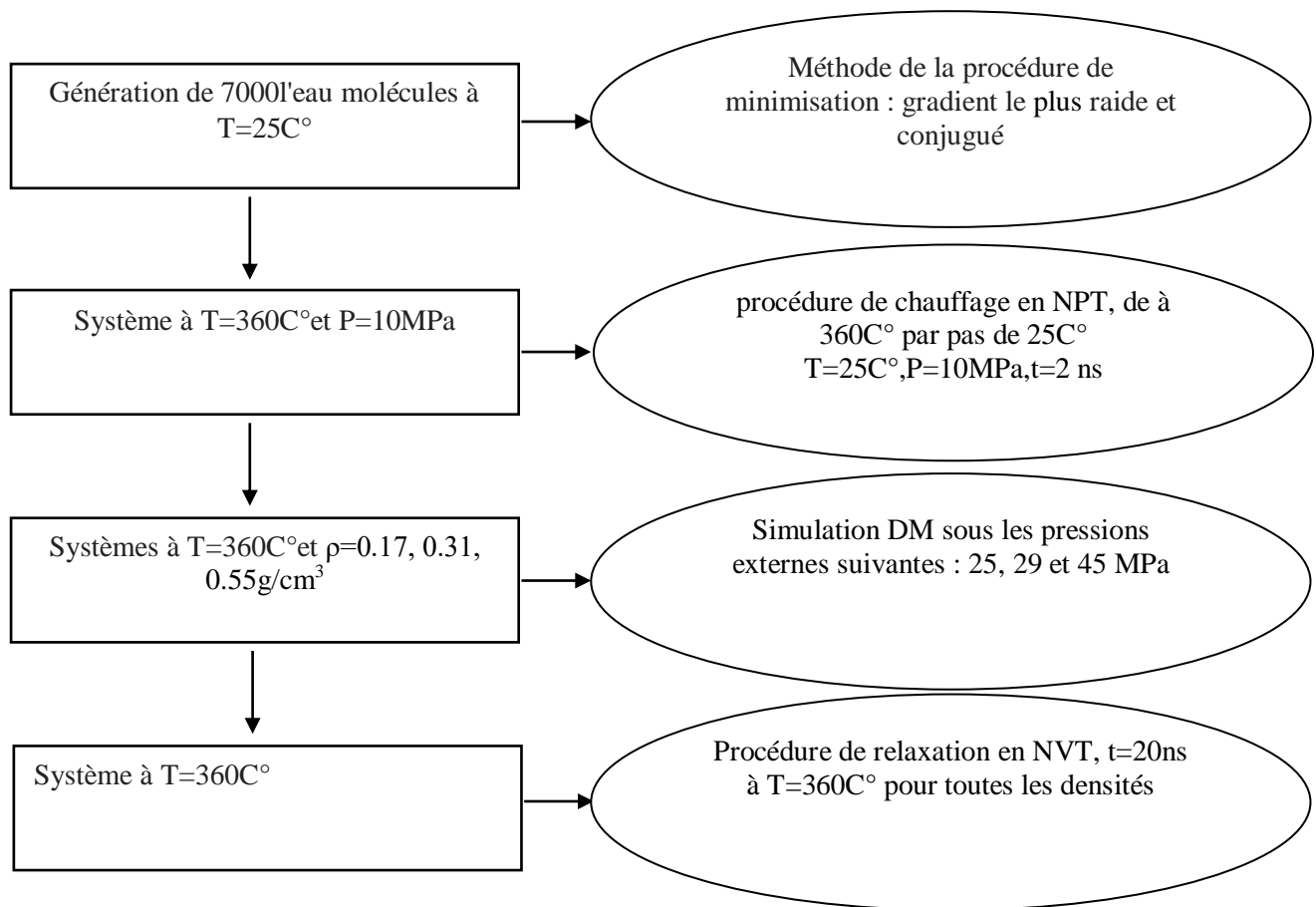
- I) Génération de 10 cellules de simulation en utilisant *Amorphous\_Cell*© d'*Accelrys*.
- II) Sélection 2 configurations initiales qui ont l'énergie la plus basse.

Les sections suivantes décrivent en détail les étapes de cette procédure qui permet d'obtenir des configurations dans un temps CPU raisonnable, ainsi que les conditions de simulation.

En pratique, il existe trois étapes pour générer les configurations initiales. Dans un premier temps, la molécule d'eau doit être créée. Dans un deuxième temps et afin d'obtenir la configuration la plus stable, un processus de minimisation basé sur les méthodes pentes abruptes (*steepest descent*) et gradient conjugué (*conjugated gradient*) a été employé. Dans un troisième temps, en utilisant *Amorphous\_Cell*©, la molécule minimisée est confinée à l'intérieur d'une boîte homogène périodique contenant  $N = 7000$  molécules à une température  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce processus de confinement a été effectué à basse densité, environ 40 % en dessous de la densité expérimentale, puis une dynamique dans l'ensemble NPT a été appliquée pour ramener le système à la densité expérimentale. Ce protocole empêche la création des configurations de haute énergie. La densité expérimentale des boîtes est de  $1\text{ g/cm}^3$ . Une fois nos boîtes créées, on a passé par une étape de raffinement qui consiste à une série de minimisations basé sur les méthodes pentes abruptes et gradient conjugué. IL faut noter que 10 boites ont été générées. Pour une meilleure représentation de l'espace de configuration et sur des critères purement énergétiques deux configurations initiales ont été choisis. Ensuite, les deux configurations ont été chauffé doucement à  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  par un pas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une pression externe de 10 MPa. Les simulations de DM ont été réalisées pour une durée de 2 ns dans l'ensemble NPT isobare-isotherme. Pour maintenir le système à une température et à une pression constantes, la méthode Nosé-Hoover a été employée(96). Des simulations à des pressions constantes de 25, 29 et 45MPa ont été effectuées par la suite. Les simulations ont été effectuées jusqu'à l'obtention des densités expérimentales ( $\rho=0.17, 0.31\text{ et }0.55\text{ g/cm}^3$ ) respectivement. Une étape de relaxation supplémentaire a été imposée à ces deux configurations à  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $20\text{ ns}$  dans l'ensemble canonique NVT. Les  $10\text{ ns}$  dernières ont été utilisées pour le calcul des moyennes. La procédure de simulation a été présentée au Schéma 1. Les simulations réalisées dans ce travail ont été effectuées sur des boîtes cubiques contenant  $N = 7000$  molécules d'eau. Pour les interactions de type LJ, une distance de coupure (*Cut-off*) de  $9,5\text{ \AA}$  est utilisée. Cependant, la sommation d'Ewald

avec les conditions aux limites périodiques a été utilisée pour calculer les interactions coulombiennes à longue distance. La méthode SHAKE avec une tolérance relative de  $10^{-4}$  a été employée, cela permet un pas de temps de 2 fs(97). Tous les calculs de DM ont été effectués à l'aide du supercalculateur Mammouth de l'Université Sherbrooke, QC, Canadien utilisant le progiciel de simulation LAMMPS (*Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator*)(98).

Avant de présenter les résultats de nos simulations, on expose l'interprétation d'une fonction de distribution radiale (*Radial Distribution Function, RDF*) typique.



**Figure 19:** Procédure de simulation

Avant de présenter les résultats de nos simulations, on expose l'interprétation d'une fonction de distribution radiale (*Radial Distribution Function, RDF*) typique.

#### IV .4 Fonction de distribution radiale

Pour révéler la morphologie de l'eau proche de son point critique, la fonction de distribution radiale (*Radial Distribution Function*, RDF),  $g(r)$ , des centres de masse de molécules d'eau est utilisée. Cette fonction décrit la probabilité de trouver deux molécules d'eau entre  $r$  et  $r+dr$ . La RDF offre un outil efficace pour explorer la microstructure à différentes densités. En effet, la RDF est construite en utilisant la méthode suivante : Dans un premier temps, une molécule dans le système est choisie et autour d'elle une série de sphères séparées par une distance  $dr$  est dessinée. Dans un deuxième temps, le nombre de molécules dans chaque sphère est calculé et stocké. A la fin, le nombre moyen de molécules dans chaque sphère est divisé par le volume de chaque sphère et la densité moyenne des molécules dans le système. De point de vue mathématique, la RDF est donnée par la formule suivante :

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (\text{IV-5})$$

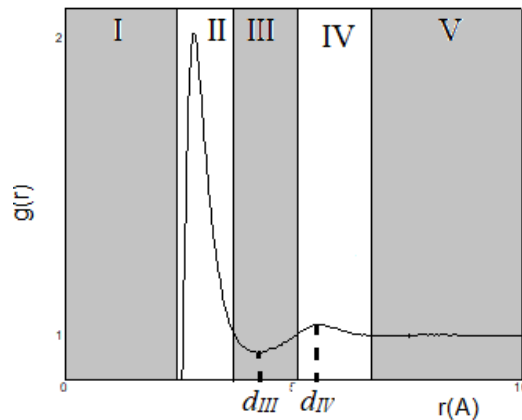
Où

$g(r)$  : représente la fonction de la distribution radiale RDF.

$n(r)$  : représente le nombre des proches voisins.

$\rho$  : représente la densité moyenne. Un exemple typique de la RDF est représenté à la **Figure 20**.

L'abscisse indique la distance entre les centres de masse des molécules d'eau.



**Figure 20:** fonction de distribution radiale simulée,  $g(r)$ , des centres de masse des molécules d'eau.  $d_{III}$  et  $d_{IV}$  sont respectivement les valeurs de  $r$  pour le minimum de la zone III et le maximum du pic de la zone IV.

D'après la **Figure 20**, la RDF peut être divisée en cinq zones d'intensités différentes, avec des limites de zones données par des valeurs de  $r$  pour laquelle  $g(r) = 1$ . Notons qu'à l'exception de

la zone *I* toutes les zones possèdent qu'un seul pic ou un seul minimum. Au long du texte, le pic et le minimum sont référencés à la zone à laquelle ils appartiennent ; ils sont numérotés en chiffres romains.

**Zone I :** La première zone est nulle, ceci indique l'absence de molécules d'eau à une distance inférieure à une distance  $r = 2.20 \text{ \AA}$ .

**Zone II :** La seconde zone contient un pic situé à  $r = r_{max} = 2.8 \text{ \AA}$ . Ce pic est dû à une forte liaison hydrogène dans l'eau et provient de la première sphère d'hydratation.

**Zone III :** la troisième zone correspond au premier minimum. Ce dernier est appelé  $d_{III}$ . Un minimum dans la RDF révèle une faible densité en eau, ce qui indique la présence de vide.

**Zone IV :** Le pic de la zone *IV* est le deuxième pic de la RDF appelé  $d_{IV}$ . Elle décrit ainsi la distance moyenne entre le premier et le deuxième cluster d'eau.

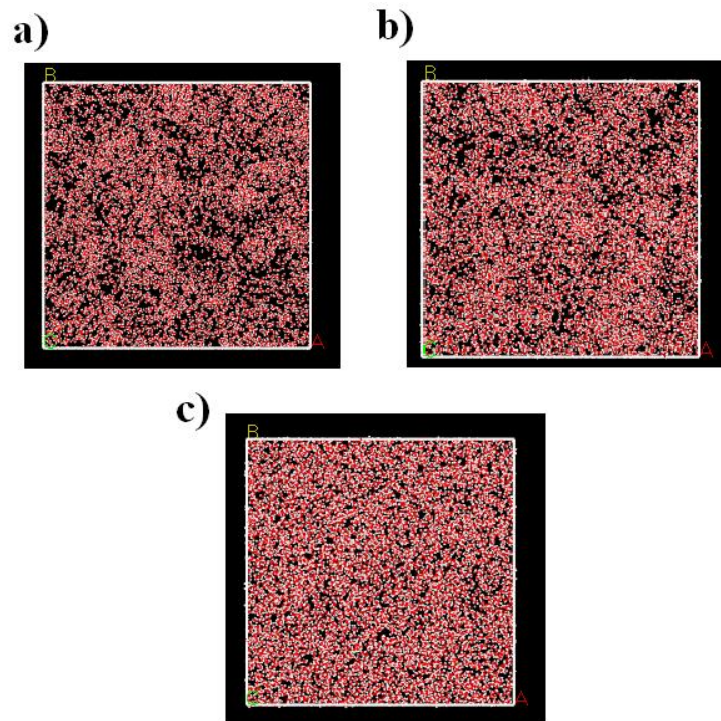
**Zone V :** Le début de la cinquième zone correspond au deuxième minimum. Ce dernier indique la fin du deuxième cluster d'eau et le début d'une zone faible en eau.

Il faut noter que les zones *IV* et *V* ne portent pas plus d'informations à l'analyse découlant de l'étude des trois premières zones, elles ne sont plus discutées dans le reste du texte. Les trois premiers domaines sont actuellement étudiés et comparés avec le travail de *Metatla et al(98)*.

#### IV .5 Résultats et discussion

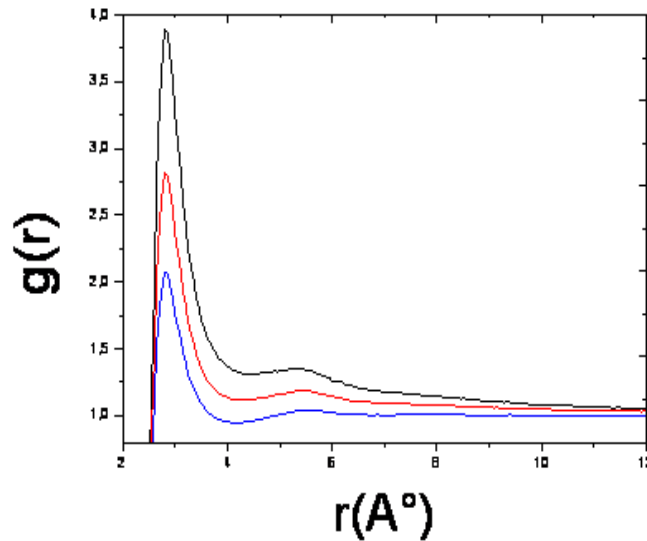
La première étape de notre analyse est qualitative. En effet, à la **Figure 21**, les structures atomistiques de l'eau à  $T=360 \text{ °C}$  et à différentes densités ( $\rho=0,17, 0,31$  et  $0,55 \text{ g/cm}^3$ ), après équilibrage de 20 ns, ont été représentées. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'hydrogène sont en blanc et le vide en noir. Ces simulations montrent que la structure de l'eau proche de son état supercritique ressemble à un milieu hétérogène avec des variations de densité importantes dans l'espace. Il peut en fait être vu comme un mélange de régions de densité plus faible (plus gazeuses) et de densité plus élevée (plus liquide).





**Figure 21** : Structures simulées de SCW à T 360c° à a)  $\rho = 0.17$ , b)  $\rho = 0.31$ , et c)  $\rho = 0.55\text{g/cm}^3$ . Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et de l'hydrogène sont en blanc.

Ces images montrent que ce caractère hétérogène semble être plus prononcé à mesure que la densité apparente de l'eau diminue. Cela indique que la taille moyenne des agrégats liés à l'hydrogène diminue au profit d'une augmentation du nombre de molécules d'eau de type phase gazeuse non liées à l'hydrogène. Ce comportement qualitatif de «*clustering*» de l'eau est cohérent avec celui observé dans les études précédentes montrant clairement le rôle dominant des interactions électron-eau à courte portée(84). Néanmoins, des analyses quantitatives sont nécessaires pour confirmer ces observations. La fonction de distribution radiale du centre de masse de l'eau (CME) a été utilisée pour obtenir plus d'informations.



**Figure 22** : Fonction de distribution radiale simulée des centres de masse de l'eau à 360°C°. — $\rho = 0.55$ , — $\rho = 0.31$  et — $\rho = 0.17$  g/cm<sup>+3</sup>.

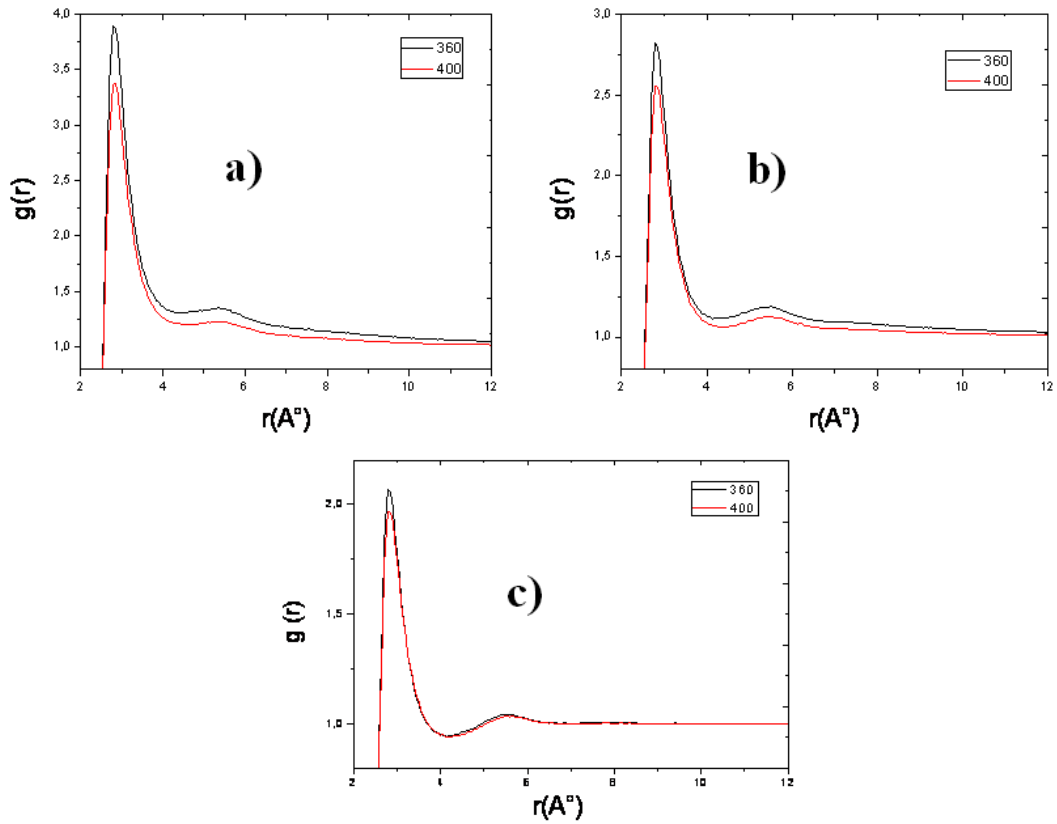
Les variations de la fonction de distribution radiale RDF des CME des structures à T=360°C et à différentes densités ( $\rho=0,17, 0,31$  et  $0,55$  g/cm<sup>3</sup>) ont été représentées sur la

**Figure 22.** D'après cette figure, la zone *I* et la position des pics de la zone *II* ne varient pas avec la densité. Cependant, les intensités des pics diminuent avec l'augmentation de la densité. Une intensité plus importante du premier pic indique que des groupes isolés sont plus facilement à se formés à faible densité. on remarque qu'à  $0,17$  g/cm<sup>+3</sup> la valeur de  $g(r) = 3,90$  est considérée comme le plus grand pic, et à  $\rho=0,31$  g/cm<sup>+3</sup> la valeur de  $g(r) = 2,82$  et à  $0,55$  g/cm<sup>+3</sup> c'était la plus petite valeur de  $g(r) = 2,07$ . Avec l'augmentation de la densité,  $g(r)$  atteint une valeur minimale à  $r = 4,15$  Å pour chacune des deux densités :  $\rho = 0,55$  et  $0,31$  g/cm<sup>+3</sup>, alors qu'à  $\rho = 0,17$  g/cm<sup>+3</sup> il était à  $r = 4,45$  Å. Il faut noter, que nous n'avons pas remarqué l'apparition d'un autre pic. La combinaison des pics et des minima démontre clairement l'hétérogénéité de la structure de la SCW.

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{III}$ (Å)	$d_{IV}$ (Å)
0.17	4.45	5.35
0.31	4.15	5.50
0.55	4.15	5.50

**Tableau 3:** Les positions des premiers minima et des seconds pics à différentes densités.

Pour étudier l'effet de la température sur la structure locale de la SCW, la variation de la fonction de distribution radiale, RDF, à différentes densités a été comparée avec les résultats obtenus par *Metatla et al(98)*. Cette variation est représentée bien comprendre à la **Figure 23**. Pour les trois densités étudiées, cette figure montre une légère diminution d'intensité de la zone II en fonction de la température. Par contre, sa position est indépendante de la température. Pour la zone III, la profondeur des minima ainsi que leurs positions ne dépendent de la température que pour les faibles densités ( $\rho = 0.17$  et  $0.31$  g/cm<sup>3</sup>). Finalement, pour la zone IV, une variation de l'intensité et de la position des pics en fonction de la température a été observée pour les deux densités :  $\rho = 0.17$  et  $0.31$  g/cm<sup>3</sup>. Ces observations indiquent que les fluctuations de la densité locale sont plus importantes à haute température.



**Figure 23** : Fonction de distribution radiale RDF aux températures  $T=360^\circ\text{C}$  (noir) et  $T=400^\circ\text{C}$  (rouge) à a)  $\rho = 0.17$ , b)  $\rho = 0.31$ , et c)  $\rho = 0.55\text{g/cm}^3$

### **Conclusion**

Dans ce travail, nous avons simulé l'eau à 360 °C et à différentes densités ( $\rho = 0.17, 0.31$  et  $0.55 \text{ g/cm}^3$ ) par dynamique moléculaire. Ensuite, nous avons examiné les structures moléculaires locales et les comparées à celles obtenues à 400 °C. Les simulations ont montré que les structures de l'eau proche de son état supercritique, SCW, sont hétérogènes et caractérisées par des régions à faible et haute densité, en accord avec les observations expérimentales. Les configurations moléculaires déduites de ces simulations peuvent ainsi être utilisées dans l'étude de la localisation et de l'hydratation des électrons en excès dans SCW. De telles études seraient très utiles dans le domaine de la chimie-physique des rayonnements spécialement les études des électrons en excès.

### Bibliographies

1. coran ,Verset 30.
2. Bouniol P, Bjergbakke E. A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. *Journal of Nuclear Materials*. 2008;372(1):1-15.
3. Katayama T, Nakauma M, Todoriki S, Phillips GO, Tada M. Radiation-induced polymerization of gum arabic (*Acacia senegal*) in aqueous solution. *Food hydrocolloids*. 2006;20(7):983-9.
4. Squarer D, Schulenberg T, Struwe D, Oka Y, Bittermann D, Aksan N, et al. High performance light water reactor. *Nuclear Engineering and Design*. 2003;221(1-3):167-80.
5. Amrani M. Simulation par dynamique moléculaire de l'eau liquide basse haute densité: Oran; 2010.
6. David E. Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Berne: 2002.
7. قسم الوقاية والأمان, عساف ه, المصري امس  
مصادر تلوث المياه الجوفية  
2007.
8. Dr. BENMOUSSA H. Polycopié.Chimie des eauxAnnée universitaire 2017/2018.
9. Dr. BENMOUSSA H. Polycopié.Chimie des eaux. Année universitaire 2017/2018
10. Dr. BENMOUSSA H. Polycopié Chimie des eaux. 2017/2018
11. DORSEY E. Propriétés d'eau-Substance ordinaire. 1940.
12. M Oumou SG. CONTRIBUTION A UNE MEILLEURE CONNAISSANCE DE LA REGLEMENTATION ET DE LA COMPOSITION PHYSICO-CHIMIQUE DES DIFFERENTES MARQUES D'EAU MINERALE: UNIVERSITE DE BAMAKO.
13. Journée mondiale l'eau 22Mars 2022.
14. David M. Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale : Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles.: L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I 2003.
15. Cyril D. THESE LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE APPLIQUE A DES COMPOSES D'INTERET INDUSTRIEL: AIX-MARSEILLE UNIVERSITE
16. Antoine L. Etude de la destruction de systèmes polyphasiques en milieu eau supercritique: UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE I
17. Nick C. Quel est le point critique de l'eau – Définition. 2019-10-22.
18. Mickaël P. Corrosion en eau supercritique Apport à la compréhension des mécanismes pour des alliages Fe-Ni-Cr de structure c.f.c Paris.
19. Akiya NaP. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water.: university of michigan; 2002.
20. , Florent M, . TRAITEMENT DES DECHETS ISSUS DE LA BIOMASSE POUR LA GENERATION D'ENERGIE L'UNIVERSITE BORDEAUX I2006
21. Magaly T. Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite Claude Bernard Lyon-I
22. التحليل الإشعاعي للماء: تأثير أسطح الأكسيد على إنتاج H2 2011. صوفي لك. تحت الإشعاع المؤين". ماء
23. Patriciam R. Etude de la radiolyse de l'eau en milieu poreux d'Evry-Val d'Essonne 1
24. D.Sarraute/CEA. LES RÉACTEURS NUCLÉAIRES. Gimmik A, editor2016.
25. Allinger NL. Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-fieldMethods, Rev 1976.
26. ABDOUNE Y. Étude par modélisation moléculaire des matériaux polymères adaptés à la micro-encapsulation des principes actifs et à leur relargage contrôlé: UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS SETIF-1

## Bibliographies

---

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE; 2021.

27. Conception et fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression. 2013.
28. Francis C, , ¶ Études de l'effet de TEL lors de la radiolyse de l'eau rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire: UNIVERSITÉ DE NANTES.
29. Dimitri S. Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes-de température et-de-TEL-Capture-de-HO'-par-les-ions Br.: UN-IVERSITE-PARIS-SUD.
30. Danzker M, N. Kessar, and J. Laughlin. Absorbed dose and linear energy transfer in radiation experiments. 1959.
31. G. Baldacchino GV, S. Pin, S. Pommeret, . Etudes Cinétiques des Réactions Chimiques Radicalaires dans l'Eau Supercritique. Bilan2005.
32. D.Sarraute. LES RÉACTEURS NUCLÉAIRES, Combustible de la centrale de Civaux2016. 07-11 p.
33. ZAABAT D. La radioactivité  
In: Mentouri Udf, editor. 2021-2022.
34. BAKLOUTI N. MODELISATION DE LA DISPERSION ATMOSPHERIQUE DES RADIONUCLEIDES.
35. BAKLOUTI N. MODELISATION DE LA DISPERSION ATMOSPHERIQUE DES RADIONUCLEIDE  
1985.
36. la libération de l'énergie nucléaire 2002.
37. Garel T. LA FUSION NUCLÉAIRE. Travail personnel 2019-2020 Lycée Ermesinde Mersch
38. physique-fusion-nucleaire.
39. . <https://www.energy.gov/ne/articles/nuclear-101-how-does-nuclear-reactor-work> [Internet].
40. Nuclear power plants, world-wide. 2017.
41. <https://www.aljazeera.net/encyclopedia/conceptsandterminology/2015/5/19/>.  
<https://www.aljazeera.net/encyclopedia/conceptsandterminology/2015/5/19/>.  
<https://www.aljazeera.net2015>.
42. INVAP S. Réacteur nucléaire pour formation Alger1989.
43. 2019.
44. BAKLOUTI N. MODELISATION DE LA DISPERSION ATMOSPHERIQUE DES RADIONUCLEIDES: Université de Monastir Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir; 2009/2010.
45. Chapitre 2 Conception et fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression. 2013.
46. essentiel-sur-generations-reacteursnucleaires. 2015.
47. generation to generation. American academy2011.
48. /the-last-magnox-power-station-in-the-world-wylfa-stopped-generating-electricity-on-30-december-2015. 30-december-2015.
49. mhd G. étude du carbure de titane nano et micro-structuré; élaboration et comportement en conditions extrêmes d'irradiation aux ions 40Ar+. CLAUDE berard lyon I; 2013.
50. سبتمبر 17 الأربعة 2003 Cea. المفاعلات النووية من جيل الى اخر دائرة الاعلام والاتصال والشؤون العامة
51. باستعمال محاكي الوكالة الدولية للطاقة النووية الشهيد BWR ثورية ط. دراسة الخائص الهيدروليكية لمفاعل الماء المغلي حمه لخضر بالوادي
52. Todres NEaK, M.S. . Nuclear systems I 1990.
53. Duderstadt JJaH, L.J Nuclear reactor analysis. 1976.
54. Fra matome La Revue de l' Énergie 2018.
55. الجيل الثالث من مفاعلات الجيل الثالث 2014 /<https://m.elwatannews.com/news/details/5246812014> مسلم م
56. l'AIEA. BddPd, Grands projets : Flamanville 3 F, Ibid.
57. M.A./C.P. M.A./C.P. d'après un communiqué de presse de GE. 9 septembre 2009.
58. Jaccopo Buongiorno wC, Philip Mac Donald, Louis Mansur, Randy Nanstad, . Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Idaho Falls, . Idaho Falls2003.
59. Jaccopo B. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Idaho Falls. 2003.

60. Planas O. Available from : <https://energie-nucleaire.net/fonctionnement-centrale-nucleaire/le-reacteur-nucleaire/reacteur-nucleaire-a-eau-bouillante>. 2017.
61. DoE U. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems. 2002.
62. Cinotti L, C.F. Smith, and H. Sekimoto. Lead-cooled fast reactor (LFR) overview and perspectives. . Lawrence Livermore National Lab.(LLNL)2009.
63. Bernard B, , Art. Les réacteurs à haute température : un passé récent et un futur proche Published 2007.
64. DoE U. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems. 2002.
65. قادي ر. حساب توزيع سرعات الأيونات باستعمال محاكاة الديناميكا الجزيئية عند التصادم ورقلة 2015. DC مع الهدف في تقنية الرش المهبطي لنظام كهربائي مستمر
66. Safia M. Etude par dynamique moléculaire du piégeage de l'oxygène atomique par les micro-cavités dans le nickel massif: MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
67. Noria B. Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf; 2016.
68. <https://masterchemoinfo.u-strasbg.fr/Documents/Modelisation/modelisation.pdf>.
69. BERRAHOU N. Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères 2016.
70. Belaidi S. Université de Batna; 2002.
71. N.L. Allinger XZ, J. Bergsma, J. Mol. Structr. (Theochem), 1994,312, 69
72. W.C. Still. Molecular Mechanics: Columbia Univ. Press; 1986.
73. Allinger NL. Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-field Methods, Rev.Papers 1976.
74. Soldera A. Modélisation moléculaire des polymères linéaires 2003.
75. BERRAHOU N. Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères. 2016.
76. Belaidi S. Université de Batna; 2002.
77. Noria B. Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères: Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf; 2016.
78. N. G, . Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux, Energie bleue et désalinisation de l'eau: sciences sorbonne université;; 2019.
79. MPAaDJ. T. Computer simulation of liquids.: Clarendon Press,; 1987.
80. A.A. Galkin and V.V. Lunin Saswaumfcr, Russ. Chem. Rev., Vol. 74, Iss. 1, 2005, pp. 21-35.
81. Akiya N, Savage PE. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. Chemical reviews. 2002;102(8):2725-50.
82. N. Akiya and P.E. Savage Rowfcarih-tw, Chem. Rev., Vol. 102, Iss. 8, 2002, pp. 2725-2750.
83. S.C. Tucker Sdiisf, Chem. Rev., Vol. 99, Iss. 2, 1999, pp. 391-418.
84. J.-P. Jay-Gerin ML, Y. Katsumura, H. He, Y. Muroya and J. Meesungnoen, J. Chem. Phys., 2008, 129, 114511.
85. T. Tassaing PAG, D. Bégué, and I. Baraille, "On the cluster composition of supercritical water combining molecular modeling and vibrational spectroscopic data", J. Chem. Phys., Vol. 133, Iss. 3, 2010, no. 034103.
86. Ph. Wernet DT, J.-L. Hazemann, R. Argoud, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and U. Bergmann, "Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen-bonding disparities in supercritical water", J. Chem. Phys., Vol. 123, Iss. 15, 2005, no. 154503.
87. Green N, Bolton C, Spencer-Smith R. The link between physics and chemistry in track modelling. Radiation and environmental biophysics. 1999;38(4):221-8.
88. Meesungnoen J, Guzonas D, Jay-Gerin J-P. Radiolysis of supercritical water at 400° C and liquid-like densities near 0.5 g/cm<sup>3</sup>—A Monte Carlo calculation. Canadian Journal of Chemistry. 2010;88(7):646-53.



## Bibliographies

---

89. Butarbutar SL, Meesungnoen J, Guzonas DA, Stuart CR, Jay-Gerin J-P. Modeling the radiolysis of supercritical water by fast neutrons: Density dependence of the yields of primary species at 400 C. *Radiation Research*. 2014;182(6):695-704.
90. Ohtaki H, Radnai T, Yamaguchi T. Structure of water under subcritical and supercritical conditions studied by solution X-ray diffraction. *Chemical Society Reviews*. 1997;26(1):41-51.
91. Ghandi K, Addison-Jones B, Brodovitch J-C, Kecman S, McKenzie I, Percival P. Muonium kinetics in sub-and supercritical water. *Physica B: Condensed Matter*. 2003;326(1-4):55-60.
92. Bartels D, Anderson M, Wilson P, Allen T, Sridharan K. Supercritical water radiolysis chemistry. Supercritical water corrosion. INL Generation IV Nuclear Energy Systems, Technical Document, [http://nuclear.inel.gov/deliverables/docs/uwnd\\_scw\\_level\\_ii\\_sep\\_2006\\_v3.pdf](http://nuclear.inel.gov/deliverables/docs/uwnd_scw_level_ii_sep_2006_v3.pdf). 2006.
93. Metatla N, Lafond F, Jay-Gerin J-P, Soldera A. Heterogeneous character of supercritical water at 400° C and different densities unveiled by simulation. *RSC advances*. 2016;6(36):30484-7.
94. Berendsen H, Grigera J, Straatsma T. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*. 1987;91(24):6269-71.
95. Mark P, Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(43):9954-60.
96. Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*. 1985;31(3):1695.
97. Ryckaert J-P, Ciccotti G, Berendsen HJ. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of computational physics*. 1977;23(3):327-41.
98. J. Jay-Gerin N, Metatla FLAS, *RSC Adv.*, 2016, DOI: 10.1039/C5RA25067F.