THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications

Présentée et soutenue le 14 novembre 2014

par **Carine MALHEIRO**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Physique

Adsorption de systèmes gaz/eau en milieu confiné : modélisation par une approche DFT/SAFT couplée à une étude expérimentale

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

• Felipe J. BLAS	Profesor Titular / Universidad de Huelva
• Manuel M. PIÑEIRO	Profesor Titular / Universidade de Vigo

EXAMINATEURS

• Guillaume GALLIERO	Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
• Domenico GALLIPOLI	Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
• Philip LLEWELLYN	Directeur de Recherches / Université Aix-Marseille
• Bernard ROUSSEAU	Directeur de Recherches / Université Paris Sud

DIRECTEURS

• Bruno MENDIBOURE	Maître de Conférences HDR / Université de Pau et des Pays de l'Adour
• Christelle MIQUEU	Maître de Conférences / Université de Pau et des Pays de l'Adour

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (UMR 5150). Mes premiers remerciements vont donc vers le directeur, Gilles Pijaudier-Cabot, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie les rapporteurs de ce manuscrit : George Jackson, dont les rencontres lors de différents congrès et les discussions amenées ont toujours été très enrichissantes dans l'évolution de mes travaux. Puis Felipe J. Blas et Manuel M. Piñeiro, avec lesquels les collaborations internationales prennent tout leur sens. Je me souviendrai longtemps de la réunion du triangulo à Huelva au début de ma thèse, je n'aurais jamais aussi peu dormi ! J'ai compris aussi que je ne pourrais jamais rivaliser avec vous en gin tonic ... Un autre merci à Felipe pour m'avoir accueillie lors d'un séjour de 2 mois à Huelva, au cours duquel j'ai appris énormément de choses et sûrement gagné beaucoup de temps dans mon travail. Merci aussi à vous deux d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Un grand merci également aux autres membres de cet excellent jury, Guillaume Galliero qui en a accepté la présidence ainsi que Philip Llewellyn, Bernard Rousseau et Domenico Gallipoli. C'était un sincère honneur et une réelle fierté d'avoir pu échanger avec chacun d'entre vous. J'espère que vous avez apprécié autant que moi cette journée.

Je ne sais pas si ces quelques lignes suffiront à exprimer toute la reconnaissance que j'ai envers mes directeurs de thèse, Bruno Mendiboure et Christelle Miqueu. J'ai conscience de la chance que j'ai de vous avoir eu comme directeurs et d'avoir travaillé avec vous durant ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche en me laissant l'autonomie nécessaire tout en étant présents à chaque moment. Bruno, merci pour tout le travail que tu as fait, pour avoir partagé mon séjour à Huelva lors duquel on a eu l'occasion de vraiment faire connaissance et tu m'as motivée à rentrer tous les soirs en marchant sous la chaleur écrasante de l'Andalousie. Merci pour tout ce que tu m'as appris en mathématiques, pour avoir passé du temps à vérifier mes équations, pour ta bonne humeur lors de mes visites à Pau. Tu m'as été d'une aide très précieuse tout au long de ces trois années. Christelle, merci pour avoir été là au quotidien, de m'avoir consacré tant de temps. Je n'oublierai pas toutes ces journées passées devant un tableau à dessiner une

molécule, puis deux ... mais c'est comme ça qu'on travaille ! C'est comme ça que je vois la recherche : un moment de partage, d'échange d'idées et toujours avec un peu (beaucoup ?) d'humour. Merci pour tous ces moments de travail dans la bonne humeur, pour la confiance que tu m'as accordée, ton soutien et notre solidarité féminine !
Encore une fois à vous deux : MERCI MERCI MERCI !!!

Merci à Frédéric "Féfé" Plantier pour sa contribution non négligeable à la partie expérimentale de ces travaux mais aussi pour les réflexions théoriques. Tu a été notre "doc", celui qui a l'idée du siècle 30 secondes après qu'on l'ait déjà dit mais qui nous a très souvent beaucoup aidé à faire avancer les choses. Je dois reconnaître qu'on en t'a fait voir de toutes les couleurs parfois, mais bon tu avais l'air d'aimer ça ! Néanmoins, merci pour tout aussi !

Merci aux autres membres du LFC-R que j'ai cotoyé au quotidien sur le site d'Anglet : David, même si t'es chiant parfois ! (Ne le prends pas mal !). Laurent, le seul qui savait nous respecter avec Christelle ! (Ces messieurs aux problèmes capillaires devraient d'ailleurs en prendre de la graine !). Sans oublier Marie, Vincent, Cédric, Fadi, Laura, Bertrand, Fabrizio, Henri et Lionel ainsi que les personnes du SIAME, Olivier, Benoit, Hatem, Walter, João, et enfin Joana et Julie. Chacun d'entre vous a contribué à cette bonne ambiance qui fait qu'on vient travailler chaque jour avec plaisir.

J'ai eu également la chance pendant ces 3 années de doctorat de pouvoir faire des enseignements au sein de l'UFR Sciences et Techniques de la Côte Basque. Je tiens à adresser de grands remerciements à "chef" Beñat Delanghe pour la confiance qu'il m'a accordée pour enseigner dans son département. Merci également pour ta bonne humeur et ton amitié. Ah ! Si tous les directeurs pouvaient être comme toi ... ! Kiki, Féfé, merci de m'avoir confié vos TD et TP et pour votre disponibilité pour que tout se passe au mieux. Je pense aussi aux autres membres du département Physique-Chimie et plus généralement de l'UFR qui font que la bonne humeur est toujours présente à Anglet.

Il y a ces personnes qui ont fait parti de mon quotidien lors de ces 3 années de thèse. Et puis il y a celles que j'ai croisées tout au long de ma vie sans qui mon chemin n'aurait sûrement pas été le même.

Un grand merci à mes amis d'ici : Fanny E, Fanny B, Sandra, Juju, Benoit, Guillemette, Max, Steph, et ceux que j'oublie de citer. Votre amitié est précieuse. Je pense bien sûr à toi, Sophie, tu nous manques depuis bientôt quatre longues années. Tu auras marqué ma vie, et je fais encore beaucoup de choses en pensant à toi et à tout ce que j'aurais pu te raconter.

Sara, Mélina, vous avez été mes premiers repères lors de mon arrivée à Grenoble. Malgré la distance, j'espère que notre amitié restera intacte pendant de nombreuses années. Laura, on a vécu une sacrée année, et je n'en serai peut-être pas là si tu n'avais pas été un précieux soutien, notamment moral, dans cette année qui fut aussi folle que difficile. Dans l'ensemble, je remercie mes amis grenoblois et chambériens dont la plupart ont vécu en parallèle la même vie de thésard, et qui m'ont permis de "survivre" loin de mon chez moi. Je garderai un très bon souvenir de mes années étudiantes.

J'en arrive à ma famille, sans qui il est certain que je n'en serai pas arrivée là aujourd'hui. Merci à mes parents qui m'ont appris les valeurs du travail, de la persévérance et qui m'ont toujours soutenue, aussi bien financièrement que moralement, pendant toutes ces années d'études. Ma soeur, mon frère, même si on s'engueule très souvent, j'ai de la chance de vous avoir. Merci aussi à ma mamie, mes cousins/cousines, mes oncles/tantes qui m'ont toujours soutenue. J'ai également de trendres pensées pour mon papi.

Et puis Toi, l'Amour de ma vie. Merci d'être là à chaque instant, merci de m'avoir apporté ton soutien, d'avoir été compréhensif (Une femme enceinte qui rédige sa thèse ? Rien de plus agréable j'imagine !), et d'avoir partagé avec moi ces trois années. Tu m'as offert les plus belles choses : ton amour et le petit être qui gigote dans mon ventre au moment où j'écris ces quelques lignes. Je ne te dirai jamais assez tout l'amour et l'admiration que j'ai pour toi et combien chaque jour passé avec toi est un bonheur. Je t'aime.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE **11**

CHAPITRE 1 : MODÉLISATION DE L'ADSORPTION À L'ÉCHELLE DU PORE PAR COUPLAGE NLDFT/SAFT-VR **17**

INTRODUCTION 17

1) La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) *17*

2) L'équation d'état SAFT *18*

3) Les couplages DFT/SAFT *21*

A. DESCRIPTION DU SYSTÈME 23

1) Modélisation des fluides *23*

2) Modélisation du solide *34*

B. ÉTUDE DU MÉTHANE EN MILIEU CONFINÉ 37

1) Théorie *37*

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire *46*

C. ÉTUDE DE L'EAU EN MILIEU CONFINÉ 55

1) Théorie *55*

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire *57*

3) Etude du comportement de l'eau en milieu confiné *61*

D. ÉTUDE DU MÉLANGE EAU/MÉTHANE EN MILIEU CONFINÉ 69

1) Théorie *69*

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire *76*

3) Etude du comportement du mélange eau/méthane en milieu confiné *78*

CONCLUSIONS 92

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION ET CONFRONTATION AUX RESULTATS THEORIQUES 95

INTRODUCTION 95

A. CARACTERISATION DE MATERIAUX MICROPOREUX 99

1) Introduction 99

2) Nouveau modèle de caractérisation 101

3) Utilisation et limites du modèle 104

B. TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE DE MESURE D'ISOTHERMES D'ADSORPTION 117

1) Description du dispositif expérimental 117

2) Principe de mesure sur la balance à suspension magnétique 118

3) Adaptation du dispositif pour la génération de vapeur d'eau 123

4) Protocole de mesure 124

5) Mesures d'isothermes d'adsorption de méthane et d'eau 127

C. CONFRONTATION DES ISOTHERMES EXPERIMENTALES ET MODELISEES 140

1) Caractérisation des matériaux 140

2) Estimation des quantités adsorbées 142

3) Comparaison des isothermes d'adsorption 144

CONCLUSIONS 147

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 151

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 157

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) – appelé adsorbable ou adsorbat - vient se fixer préférentiellement à la surface d'un solide – appelé adsorbant. Localement, à l'interface fluide/solide, la concentration en molécules du fluide est plus élevée que lorsque celui-ci est en milieu libre. Par ailleurs, lorsque les molécules du fluide sont libérées des parois solides, on parle de désorption. On distingue deux sortes d'adsorption :

- l'adsorption chimique, qui met en jeu un échange d'électrons entre le solide et le fluide ce qui à vient à créer des liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- l'adsorption physique qui fait seulement intervenir des interactions physiques (de type van der Waals) entre le fluide et le solide. C'est ce phénomène qui est étudié dans cette thèse.

Parmi les nombreuses applications des phénomènes d'adsorption (séparation et purification des gaz, chromatographie, ...), la problématique relevant du génie pétrolier est celle qui intéresse plus particulièrement le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R) dans lequel se sont déroulés les travaux présentés ici. Le LFC-R est une unité mixte de recherche associant le CNRS, l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et a comme partenaire industriel Total. Ce dernier montre un intérêt croissant pour les sources d'hydrocarbures dites non conventionnelles, comme les réservoirs de gaz à faible perméabilité (*Tight Gas Reservoirs*), les gaz de charbon (*Coal Bed Methane*) ou encore les gaz de schiste (*Shale Gas*). Leur potentiel d'exploitation pourrait en partie répondre aux demandes énergétiques mondiales en incessante augmentation. Cependant, ces gaz sont piégés dans des matrices de très faible porosité. Ils sont adsorbés et se déplacent très difficilement ce qui rend l'exploitation de ces gisements complexe. L'enjeu est de pouvoir les exploiter d'une part de façon rentable, et d'autre part, de façon "propre" c'est-à-dire notamment en étant capable de ré-enfouir et stocker les gaz à effet de serre qu'ils sont susceptibles de produire. Par ailleurs, la présence d'eau peut avoir une influence sur la capacité d'adsorption des gaz dans ces réservoirs. Ainsi, il est important de comprendre les mécanismes d'adsorption des gaz en présence d'eau dans des milieux confinés et poreux et d'être capable d'estimer les quantités de gaz qui peuvent être extraites ou stockées.

Les approches utilisées pour la modélisation des propriétés thermophysiques dans les gisements conventionnels se révèlent inadaptées dans le cas de ces réservoirs très souvent microporeux. Cela provient essentiellement du fait que les tailles de pores (de l'ordre du nanomètre) sont telles que les effets de surface et de confinement affectent de manière inhabituelle la répartition des fluides et leurs propriétés thermophysiques. Depuis quelques années, l'étude de l'adsorption des gaz en milieu poreux est donc une thématique développée activement au sein des groupes "Colloïdes et Interfaces" et "Géomécanique et milieux poreux" du LFC-R. Des approches expérimentales (thèses de A. Mouahid et D. Pino) et de simulation moléculaire (thèse de A. Knorst) ont permis l'étude de l'adsorption de vapeurs d'alcanes et du dioxyde de carbone dans des structures confinées. Cependant, la présence d'eau n'a pour l'instant jamais été prise en compte.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de développer un modèle théorique décrivant les propriétés thermodynamiques et l'adsorption de gaz en présence d'eau dans des milieux confinés. La modélisation a l'avantage d'un coût de calcul beaucoup moins élevé qu'une approche de simulation moléculaire tout en gardant une description microscopique détaillée des interactions entre le fluide et le solide. Pour cela, nous avons utilisé l'un des outils les plus puissants actuellement pour la description de fluides inhomogènes (comme c'est le cas dans les milieux très confinés) : la théorie fonctionnelle de la densité (dont on utilisera l'acronyme DFT pour *Density Functional Theory* dans la suite du manuscrit). Elle sera associée à l'équation d'état SAFT pour la description des propriétés thermodynamiques des fluides étudiés. Ce travail étant une première approche pour la description des fluides en milieu confiné, l'étude s'est concentrée sur l'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange mais pourra bien sûr ensuite être étendue à l'étude d'autres gaz.

Les compétences en théorie, simulation moléculaire et études expérimentales présentes au sein du LFC-R ont permis une validation double des résultats obtenus par le modèle développé. D'une part, à l'échelle microscopique, les résultats théoriques ont été comparés à des calculs de simulation moléculaire. Même si ces calculs ne sont pas entrés dans le travail développé durant cette thèse, ils ont été réalisés au sein du laboratoire. D'autre part, à l'échelle macroscopique, des mesures d'isothermes d'adsorption de méthane et d'eau ont été réalisées par technique gravimétrique.

Le manuscrit est organisé en deux chapitres. Le Chapitre 1 décrit tout d'abord les fondements théoriques qui seront la base du modèle développé pour la description de l'adsorption de fluides en milieu confiné. Etant le cœur de ces travaux de thèse, le développement d'un nouveau couplage DFT/SAFT est ensuite détaillé pour chacun des cas considérés (méthane, eau, mélange {eau/méthane}). Celui-ci est alors utilisé pour la description des propriétés thermodynamiques et de l'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange en milieu confiné. Les résultats à l'échelle de la taille du pore sont comparés à des calculs de simulation moléculaire.

Le Chapitre 2 se concentre sur la comparaison des résultats théoriques à des mesures expérimentales. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître certaines propriétés structurales des adsorbants utilisés, comme leur distribution en taille de pores ("*Pore Size Distribution*" – PSD). Ainsi, un modèle de caractérisation est proposé afin de déterminer la distribution en taille de pore d'un solide microporeux. Ensuite, un dispositif expérimental, une balance à suspension magnétique, a permis la mesure d'isothermes d'adsorption de méthane et d'eau sur des charbons actifs. Un développement réalisé durant la thèse afin de générer de la vapeur d'eau est également présenté. Enfin, une confrontation est réalisée entre les résultats théoriques et expérimentaux.

CHAPITRE 1

Modélisation de l'adsorption à l'échelle du pore par couplage NLDFT/SAFT-VR

CHAPITRE 1

Modélisation de l'adsorption à l'échelle du pore par couplage NLDFT/SAFT-VR

Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la modélisation des propriétés thermodynamiques et de l'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange en milieu confiné. Pour cela, une DFT, qui permet la description de fluides en phase hétérogène, est couplée à l'équation d'état SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). Cette dernière, développée à partir de la fin des années 1980, est basée sur la théorie de Wertheim et permet d'obtenir l'énergie libre d'un fluide (ou d'un mélange de fluides) à partir de la description microscopique des interactions entre les molécules constituant le système étudié. Avant de rentrer dans la description précise des modèles développés dans ce travail de thèse, intéressons nous tout d'abord à ces deux théories et à leur couplage.

1) La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

On rencontre de nos jours des développements théoriques toujours plus précis et rigoureux pour permettre la description des propriétés thermodynamiques de systèmes macroscopiques à partir de leurs constituants microscopiques. Parmi ceux-ci, la DFT "classique", établie par Ebner *et al.*[1] (qui a été dérivée de la DFT "quantique" originalement développée pour l'étude de la structure électronique, en particulier pour déterminer la densité électronique d'un système), que nous nommerons simplement DFT par la suite, est l'une des approches moléculaires les plus puissantes et appropriées. En effet, les approches DFT retiennent une information détaillée de la microstructure de fluides hétérogènes tout en ayant un coût de calcul nettement plus faible que les méthodes de simulation moléculaire.

Le principe de la DFT repose sur des bases de physique statistique et provient d'un théorème mathématique qui stipule que dans un système ouvert défini par sa température T, son volume total V, et le potentiel chimique de ses constituants μ_i, le grand potentiel Ω peut être exprimé à partir d'une fonctionnelle unique des distributions de densité des molécules de ses constituants[2–4]. Celui-ci est minimal lors de l'obtention de la distribution de densité pour laquelle le système est à l'équilibre. De plus amples détails sur la DFT, ses fondements mathématiques, et ses nombreuses applications peuvent être, entre autres, trouvés dans les revues de Evans[2], Wu[3], Emborsky *et al.*[4] et l'ouvrage de Davis[5].

La DFT est principalement un formalisme dans lequel est implémenté un modèle thermodynamique afin d'exprimer l'énergie libre de Helmholtz A du fluide, qui permet ensuite de calculer le grand potentiel Ω. C'est une approche perturbative qui, pour décrire les interactions attractives et répulsives entre les molécules, considère un système de référence (très souvent, il s'agit d'une sphère dure) et ajoute des interactions dispersives comme perturbation. Nous avons fait ainsi le choix de l'équation SAFT-VR (SAFT – "Variable Range"), afin de décrire les propriétés thermodynamiques des fluides que nous allons considérer dans cette étude, à savoir le méthane, l'eau et leur mélange. Les raisons de ce choix sont expliquées dans le paragraphe suivant.

2) L'équation d'état SAFT

La plupart des équations d'état utilisées dans l'industrie sont dérivées de l'équation de van der Waals, avec une partie répulsive représentée par une sphère dure et des interactions attractives à longue portée. Cependant, nos travaux relevant notamment de la modélisation de l'eau, ces équations dites cubiques ne peuvent pas prendre en compte les liaisons hydrogène. Par ailleurs, le choix d'une équation moléculaire est plus adapté afin de pouvoir capturer la microstructure d'un fluide confiné. Cela permettra également de procéder à une comparaison des résultats théoriques avec des calculs de simulation moléculaire dans lesquels le modèle fluide pourra être strictement identique.

Parmi les nombreuses équations d'état existantes, qu'elles soient basées sur la mécanique statistique ou qu'elles soient semi-empiriques, SAFT connait un succès grandissant depuis

deux décennies, du fait d'être un outil puissant, performant, prédictif, donnant des résultats avec toujours plus de précision sur une large variété de fluides et de leurs mélanges[6,7] (molécules simples, chaînes, fluides associatifs, systèmes ioniques, *etc*...).

SAFT est une équation d'état moléculaire basée sur une théorie des perturbations modifiée par Wertheim[8–11]. Elle a été développée à partir de la fin des années 1980 par Chapman *et al.*[12,13] afin de permettre le calcul de l'énergie libre de Helmholtz de fluides dont les molécules sont des longues chaînes. Pour ce genre de fluides, les résultats obtenus avec les équations cubiques se détérioraient avec l'allongement de la chaîne moléculaire. Au fil des années, SAFT a été développée pour pouvoir prédire les propriétés thermodynamiques de fluides (particulièrement les fluides présentant des sites d'association, telles que les liaisons hydrogène) à partir de la description microscopique des interactions entre les molécules et entre les segments composant une molécule. En effet, dans le formalisme SAFT, une molécule est "découpée" en un certain nombre de segments, ou monomères (c'est en réalité l'énergie libre totale qui est découpée pour faire intervenir différentes contributions). Ces monomères interagissent, certains se liant entre eux afin de reconstituer la molécule originale (formation de chaînes), et peuvent également posséder des sites d'association permettant des liaisons hydrogène, ou encore des charges pour rendre compte des interactions coulombiennes, *etc*... (Figure 1.1).

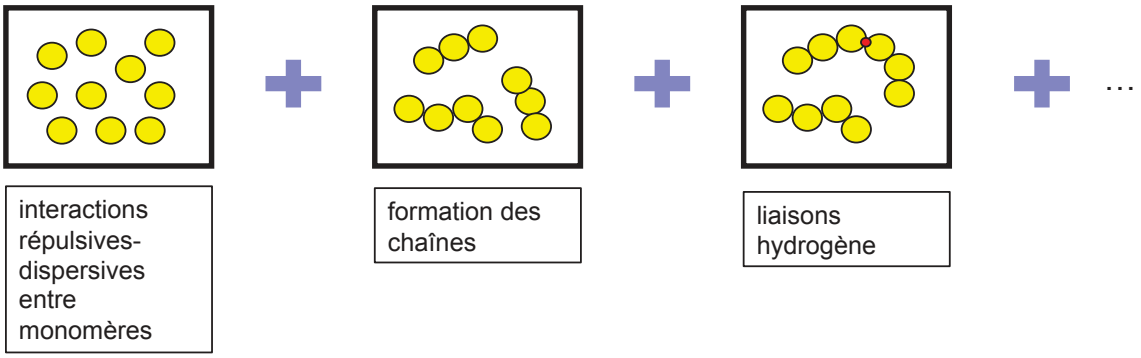

Figure 1.1. Représentation des interactions intermoléculaires dans SAFT.

Ainsi, il s'agit principalement d'écrire l'énergie libre totale A d'un fluide sous la forme d'un terme de référence auquel on ajoute des termes perturbatifs :

$$A = A^{référence} + A^{perturbation} \tag{1.1}$$

SAFT crée alors un environnement dans lequel chacune des différentes interactions intermoléculaires, et donc leurs effets sur les propriétés thermodynamiques, est étudiée séparément et quantifiée. C'est la modélisation de la molécule étudiée qui détermine alors les interactions se produisant, puis l'énergie libre de Helmholtz totale du fluide A est calculée comme une somme des énergies libres dues à chacune des interactions (Figure 1.1), qui de manière générale, pour un fluide constitué de chaînes de molécules associatives, est donnée par

$$A = A^{idéal} + A^{monomère} + A^{chaîne} + A^{assoc} \tag{1.2}$$

où $A^{idéal}$ est la partie idéale de l'énergie libre du fluide étudié, $A^{monomère}$ est l'énergie libre due aux interactions entre les monomères, $A^{chaîne}$ est l'énergie libre due à la formation de chaînes (assemblage des monomères pour reconstituer la molécule) et A^{assoc} est l'énergie libre due aux interactions entre les sites d'association.

Différentes versions de SAFT sont apparues au fil des années, correspondant aux efforts accomplis pour obtenir un terme de référence toujours plus précis. Parmi celles-ci, les plus connues et utilisées sont *soft*-SAFT[14,15] dont le terme de référence est une sphère de Lennard-Jones (LJ), SAFT-VR[16,17] où les potentiels d'interaction sont de portée variable (potentiel *Square-Well*[16] – SW-, potentiel de Yukawa[16], potentiel de Mie[18], etc...), et PC-SAFT[19,20] qui se base plutôt sur une chaîne de référence et non pas un monomère, sans oublier les plus récentes SAFT-γ[21] et l'association à des théories de renormalisation de groupe[22]. La lecture de revues complètes sur les équations SAFT et leurs applications pourront apporter de plus amples informations[23,24].

Si les différentes versions de SAFT ont fait leurs preuves par l'obtention de propriétés thermodynamiques comme par exemple les équilibres et les propriétés de phases de corps purs ainsi que de mélanges, il est aussi apparu intéressant de coupler cette équation d'état à d'autres théories afin de permettre l'investigation de nombreux phénomènes physiques. Particulièrement, le couplage de la DFT avec SAFT a permis d'étudier les fluides en phase inhomogène (par exemple les interfaces liquide-vapeur ou liquide-liquide) tout en ayant une équation d'état très performante. Le paragraphe suivant va s'intéresser aux phénomènes modélisés par le couplage DFT/SAFT.

3) Les couplages DFT/SAFT

Le couplage des théories DFT et SAFT permet d'une part, de calculer les propriétés thermodynamiques d'un fluide, c'est-à-dire son énergie libre de Helmholtz et son potentiel chimique, grâce à l'équation d'état SAFT et d'autre part, d'intégrer ce calcul dans la détermination de la distribution de densité d'équilibre obtenue lors de la minimisation du grand potentiel dans le formalisme DFT.

De nombreux travaux couplant la DFT avec une équation SAFT ont concerné la modélisation des interfaces libres. Dans ce cas, une approximation de densité locale ("*Local Density Approximation*" – LDA) est utilisée dans le formalisme DFT, que l'on nommera alors DFT locale ("Local DFT" – LDFT) et a démontré son efficacité pour la description des faibles gradients de densité correspondant à ce type d'interfaces. Parmi ces études, nous pouvons notamment citer les travaux de Jackson et son équipe qui ont proposé un formalisme LDFT/SAFT-VR afin de prédire les propriétés des interfaces liquide-vapeur et liquide-liquide de nombreux fluides complexes et de leurs mélanges, en particulier les valeurs de tension interfaciale[25–31]. Concernant d'autres versions de SAFT, Kahl *et al.*[32] ont développé un couplage PT("*Perturbation Theory*")-LJ-SAFT/DFT pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur et des propriétés interfaciales d'hydrocarbures non associatifs et von Müller *et al.*[33] ont obtenu les tensions interfaciales d'alcanes, éthers et aromatiques en associant l'équation PC-SAFT au formalisme DFT.

Cependant, si une LDFT est totalement appropriée pour la description d'interfaces fluides dont les gradients de densité sont relativement faibles, celle-ci n'est pas adaptée pour de forts gradients de densités, tels qu'ils sont rencontrés en milieu très confiné. Ainsi, si l'on est confronté à la présence de fortes hétérogénéités, la description du système requiert un traitement non local de la DFT (NLDFT) par l'utilisation d'approximations de densités pondérées ("*Weighted Density Approximation*" – WDA), qui permettent de tenir compte de la présence des molécules voisines pour calculer la densité en un point. Ceci peut être réalisé en introduisant des théories telles que la théorie fondamentale de la mesure ("*Fundamental Measure Theory*" – FMT)[34] et ses dérivés[35–39] ou bien d'autres qui traitent la densité comme une fonction spatiale non locale[5]. Les couplages NLDFT/SAFT ont parfois déjà été appliqués à l'étude d'interfaces fluides[40–43] mais très récemment, plusieurs travaux ont été dédiés à l'étude des fluides au contact de surfaces solides ou bien confinés dans des pores. Ainsi, Ye *et*

al.[44,45] ont modélisé l'interaction entre les molécules d'un fluide par un potentiel SW dans une NLDFT pour l'étude d'homopolymères et de copolymères dans des nanopores. Shen *et al.*[46,47] ont développé un couplage PC-SAFT/NLDFT pour décrire le comportement de chaînes et de leurs mélanges confinés dans des micropores. Quant à Schindler *et al.*[48], ils ont modélisé l'adsorption de chaînes par une approche SAFT-FMT-DFT. Concernant les travaux utilisant des modèles SAFT/DFT, nous pouvons également signaler ceux de l'équipe de Chapman qui a développé une approche iSAFT[49–52] ("*interfacial SAFT*") pour étudier également les propriétés interfaciales et l'adsorption de fluides constitués de chaînes.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont consisté, pour la partie modélisation, à développer une approche NLDFT/SAFT-VR permettant l'étude de l'adsorption de fluides en milieu confiné. Il s'agira d'étudier le comportement du méthane, de l'eau et de leur mélange en milieu confiné, tout en laissant la possibilité d'étendre ce travail à tout autre fluide.

A. Description du système

1) Modélisation des fluides

Les propriétés thermodynamiques de l'eau et du méthane sont déterminées par l'équation d'état SAFT. Le choix de la version SAFT-VR[16] a été motivé par sa description précise des propriétés thermodynamiques des équilibres de phase (densités des phases, pression de saturation, ...) pour ces deux fluides.

Dans le formalisme SAFT-VR, l'eau et le méthane sont considérés comme des molécules sphériques et l'interaction intermoléculaire est modélisée par un potentiel SW (Figure 1.2) décrite par trois paramètres : le diamètre de la molécule σ, la profondeur du puits de potentiel ε et la portée de l'interaction λ. Ce potentiel est défini par

$$u^{SW}(r) = \begin{cases} \infty \;\; si \;\; r \le \sigma \\ -\varepsilon \;\; si \;\; \sigma < r \le \lambda\sigma \\ 0 \;\; si \;\; r > \lambda\sigma \end{cases} \qquad (1.3)$$

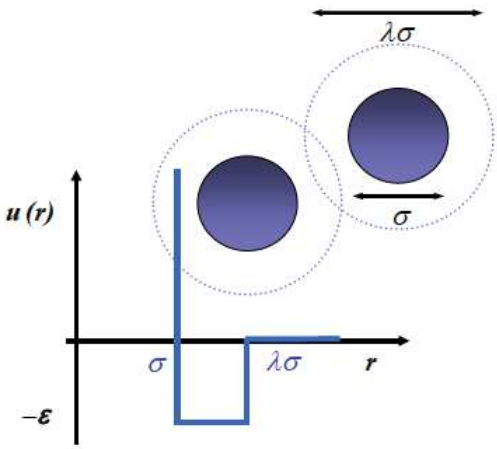

Figure 1.2. Représentation de l'interaction intermoléculaire *Square-Well*

L'eau est, de plus, une molécule associative, c'est-à-dire possédant des sites pouvant former des liaisons hydrogène. Dans la représenation SAFT-VR SW, les sites d'association sont au nombre de quatre, identiques, et sont répartis de façon tétrahédrique autour de la sphère. Ils représentent d'une part, les deux atomes d'hydrogène et d'autre part, la paire d'électrons

libres. L'interaction entre les sites d'association est également représentée par le potentiel SW et décrite par deux paramètres qui seront identifiés par l'indice "HB" (pour *Hydrogen Bond*) : la profondeur du puits de potentiel ε_{HB} et le volume d'association κ_{HB}. Les valeurs des paramètres d'interaction pour l'eau[53] et le méthane[54] sont répertoriées dans le Tableau 1.1.

	σ (nm)	ε/k_B (K)	λ	ε_{HB}/k_B (K)	κ_{HB} (nm^3)
Eau	0.3033	300.43	1.718	1336.9	$0.89369\ 10^{-3}$
Méthane	0.367	168.8	1.444	-	-

Tableau 1.1. Paramètres d'interaction intermoléculaires de l'eau[53] et du méthane[54] dans la version SAFT-VR SW.

L'étude porte sur la modélisation du méthane, de l'eau et de leur mélange à une température T, dans un volume V. Dans un premier temps, détaillons l'expression de l'énergie libre de Helmholtz *A* du méthane ou de l'eau, considérés comme purs, donnée par l'équation SAFT-VR et développée par Gil-Villegas *et al.*[16]. Elle est écrite sous la forme d'une somme de contributions dues aux interactions entre les molécules

$$A = A^{ideal} + A^{monomère} + A^{association} \tag{1.4}$$

L'énergie libre d'un gaz idéal A^{ideal} est donnée par[2]

$$A^{ideal} = Nk_B T\left(\ln\left(\rho\Lambda^3\right)\right) \tag{1.5}$$

où N est le nombre de molécules, k_B est la constante de Boltzmann, ρ la densité du fluide définie par ρ=N/V et Λ la longueur d'onde thermique de De Broglie.

La contribution à l'énergie libre due à l'interaction entre les monomères $A^{monomère}$ rend compte des interactions dispersives. Elle est définie à partir du développement perturbatif en température de Barker-Henderson[55,56] à l'ordre 2 pour la sphère dure, soit

$$A^{monomère} = A^{HS} + A_1 + A_2 \tag{1.6}$$

L'énergie libre des sphères dures est donnée par l'équation de Carnahan et Starling[57]

$$a^{HS} = \frac{A^{HS}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \tag{1.7}$$

où η est la compacité du fluide définie par

$$\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3 \tag{1.8}$$

La contribution à l'énergie libre A_1, perturbation à l'ordre 1 de la sphère dure, est donnée par l'expression de l'énergie attractive moyenne a_1 définie par[58]

$$a_1 = \frac{A_1}{\beta N k_B T} = -2\pi\rho\varepsilon\int_{\sigma}^{\infty} r^2 u^{SW}(r) g^{HS}(r)\,dr \tag{1.9}$$

où β est le facteur de Boltzmann défini par $\beta=1/(k_B T)$, r est la distance entre deux molécules (c'est le module du vecteur **r**) et g^{HS} est la fonction de distribution radiale des sphères dures. D'après les travaux de Gil-Villegas *et al.*[16], cette expression peut être simplifiée pour obtenir

$$a_1 = -\alpha^{VdW}\rho g^{HS}(\sigma;\eta^{eff}) \tag{1.10}$$

Dans le cas de l'interaction intermoléculaire SW, la constante attractive de van der Waals α^{VdW} est donnée par

$$\alpha^{VdW} = \frac{2}{3}\pi\sigma^3\varepsilon(\lambda^3 - 1) \tag{1.11}$$

et la fonction de distribution radiale g^{HS} est maintenant évaluée à la longueur de contact σ pour une compacité effective η^{eff}

$$g^{HS}\left(\sigma;\eta^{eff}\right)=\frac{1-\eta^{eff}/2}{\left(1-\eta^{eff}\right)^{3}} \tag{1.12}$$

η^{eff} est une fonction paramétrée qui dépend de la compacité réelle du fluide η et de la portée du potentiel λ

$$\eta^{eff}\left(\eta,\lambda\right)=c_1\eta+c_2\eta^2+c_3\eta^3 \tag{1.13}$$

où les coefficients c_n sont donnés par la matrice suivante

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix}\times\begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \tag{1.14}$$

La contribution à l'énergie libre A_2, perturbation à l'ordre 2 de la sphère dure, tient compte des fluctuations de l'énergie attractive. Le calcul proposé par Barker et Henderson[55,56,58] et appliqué au potentiel SW donne l'expression suivante

$$a_2=\frac{A_2}{\beta^2 N k_B T}=\frac{1}{2}\varepsilon K^{HS}\rho\frac{\partial a_1}{\partial\rho} \tag{1.15}$$

où K^{HS} est la compressibilité isotherme d'un fluide de sphères dures dont l'expression de Percus-Yevick[58] a été choisie :

$$K^{HS}=\frac{\left(1-\eta\right)^4}{1+4\eta+4\eta^2} \tag{1.16}$$

La contribution à l'énergie libre due à l'interaction entre les sites d'association A^{assoc} n'est prise en compte que lorsque l'eau est considérée. Son expression est obtenue à partir de la théorie de Wertheim[8–11,59].

Pour une molécule possédant s sites d'association, elle est donnée par

$$A^{assoc} = Nk_B T\left[\sum_{a=1}^{s}\left(\ln X_a - \frac{X_a}{2}\right) + \left(\frac{s}{2}\right)\right] \tag{1.17}$$

Etant donné le choix de la représentation de l'eau, c'est-à-dire une sphère avec quatre sites associatifs identiques, nous avons s=4 et l'équation (1.17) devient

$$A^{assoc} = 4Nk_B T\left(\ln X_a - \frac{X_a}{2} + \frac{1}{2}\right) \tag{1.18}$$

où X_a représente la fraction de sites non associés et est, d'une manière générale, obtenue par l'équation d'action de masse

$$X_a = \frac{1}{1 + \sum_{b=1}^{s} \rho X_b \Delta_{ab}} \tag{1.19}$$

où Δ_{ab} est une fonction qui caractérise l'interaction associative entre deux sites. Pour certains schémas d'association, la fraction de sites non-associés peut devenir une expression explicite[6]. Ceci est le cas pour le modèle que nous avons considéré, et l'équation (1.19) devient donc[6]

$$X_a = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta}}{4\rho\Delta} \tag{1.20}$$

L'expression de Δ est alors

$$\Delta = \kappa_{HB} f^{HB} g^{SW}(\sigma) \tag{1.21}$$

où f^{HB} est la fonction de Mayer définie par

$$f^{HB} = \exp\left(-\beta\varepsilon_{HB}\right) - 1 \tag{1.22}$$

et $g^{SW}(\sigma)$ est la fonction distribution radiale calculée à la longueur de contact σ. Pour l'évaluer, de la même façon que pour l'énergie libre, un développement perturbatif est utilisé, cette fois-ci à l'ordre 1 :

$$g^{SW}\left(\sigma\right) = g^{HS}\left(\sigma\right) + \beta\varepsilon g_1^{SW}\left(\sigma\right) \tag{1.23}$$

où la fonction de distribution radiale des sphères dures est donnée par l'équation (1.12) mais calculée à partir de la compacité réelle du fluide, soit

$$g^{HS}\left(\sigma\right) = \frac{1-\eta/2}{\left(1-\eta\right)^3} \tag{1.24}$$

et g_1^{SW} peut être exprimé à partir du théorème de Clausius pour la détermination du facteur de compressibilité. En considérant le potentiel SW, il est finalement obtenu pour $g^{SW}(\sigma)$

$$g^{SW}\left(\sigma\right) = g^{HS}\left(\sigma\right) + \frac{\beta}{4}\left[\frac{\partial a_1}{\partial\eta} - \frac{\lambda}{3\eta}\frac{\partial a_1}{\partial\lambda}\right] \tag{1.25}$$

Connaissant à présent l'expression des différentes contribution à l'énergie libre, les propriétés thermodynamiques des fluides considérés sont calculées à partir des dérivées de cette énergie libre. En particulier, comme on le verra par la suite, il est particulièrement nécessaire d'obtenir le potentiel chimique qui est alors déterminé par

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{1.26}$$

L'extension de l'équation SAFT-VR SW aux mélanges, et particulièrement au mélange {eau + méthane}, est réalisée simplement. L'équation (1.4) relative au calcul de l'énergie libre totale reste valable. C'est l'expression de chacune des contributions qui sera revisitée afin de prendre en compte les interactions entre toutes les molécules du système. Ceci implique la définition de règles de mélange pour les paramètres d'interaction des fluides. Les diamètres et

les énergies des puits de potentiel des paramètres croisés sont donnés par les règles classiques de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \tag{1.27}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \tag{1.28}$$

et le paramètre croisé représentant la portée de l'interaction est donné par

$$\lambda_{ij} = \frac{\sigma_{ii}\lambda_{ii} + \sigma_{jj}\lambda_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \tag{1.29}$$

L'interaction entre deux molécules, qu'elles soient identiques ou différentes, est toujours représentée par un potentiel puits carré qui est à présent défini à partir des paramètres d'interaction croisés

$$u_{ij}^{SW}\left(r_{ij}\right) = \begin{cases} \infty \;\; si \;\; r_{ij} \le \sigma_{ij} \\ -\varepsilon_{ij} \;\; si \;\; \sigma_{ij} < r_{ij} \le \lambda_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 \;\; si \;\; r_{ij} > \lambda_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \tag{1.30}$$

L'eau étant le seul composé associatif, l'interaction entre sites associatifs ne sera permise qu'entre deux sites de molécules d'eau (auto-association). Ainsi, dans ce cas, il n'y a pas de changement dans l'expression du potentiel d'interaction entre deux sites associatifs.

De l'équation (1.4), détaillons à présent l'expression de chacune des contributions étendues aux mélanges[16]. Définissons tout d'abord la densité totale du mélange ρ

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \rho_i \tag{1.31}$$

qui est la somme des densités ρ_i des n composants. Le nombre total de molécules dans le mélange est quant à lui donné par

$$N = \sum_{i=1}^{n} N_i \tag{1.32}$$

La fraction molaire de chacun des composants dans le mélange est définie par

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{n} N_i} = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^{n} \rho_i} \tag{1.33}$$

et la relation de fermeture pour les fractions molaires permet d'écrire

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1 \tag{1.34}$$

Ainsi, l'énergie libre d'un mélange idéal est donnée par

$$A^{ideal} = Nk_B T \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\ln\left(\rho_i \Lambda_i^3\right) - 1 \right) \tag{1.35}$$

Pour un mélange, la contribution des sphères dures à l'énergie libre s'exprime à partir des variables de la *Scaled Particle Theory*[60] (SPT) qui sont définies par

$$\xi_\alpha = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{n} \rho_i \sigma_{ii}^{\alpha} \tag{1.36}$$

L'énergie libre est alors donnée par l'expression

$$a^{HS} = \frac{A^{HS}}{Nk_B T} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln\left(1 - \xi_3\right) + \frac{3\xi_1\xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3\left(1 - \xi_3\right)^2} \right] \tag{1.37}$$

Le terme A_1 est donné par

$$a_1 = \frac{A_1}{\beta N k_B T} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_1^{(ij)} \tag{1.38}$$

où $a_1^{(ij)}$ est déterminé par une intégrale équivalente à l'équation (1.9) pour les mélanges et on obtient finalement pour une interaction SW :

$$a_1^{(ij)} = -\rho \alpha_{ij}^{VdW} g_0^{HS}\left[\sigma_x ; \xi_x^{eff}\right] \tag{1.39}$$

où la constante attractive de van der Waals est à présent donnée par

$$\alpha_{ij}^{VdW} = \frac{2}{3}\pi \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \left(\lambda_{ij}^3 - 1\right) \tag{1.40}$$

et $g_0^{HS}[\sigma_x;\xi_x^{eff}]$ est la fonction de distribution radiale de paire évaluée à la longueur de contact σ_x en une densité effective ξ_x^{eff} donnée par

$$g_0^{HS}\left[\sigma_x ; \xi_x^{eff}\right] = \frac{1 - \xi_x^{eff}/2}{\left(1 - \xi_x^{eff}\right)^3} \tag{1.41}$$

La distance de contact est définie par

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j \sigma_{ij}^3 \tag{1.42}$$

et la densité effective par

$$\xi_x^{eff} = c_1\left(\lambda_{ij}\right)\xi_x + c_2\left(\lambda_{ij}\right)\xi_x^2 + c_3\left(\lambda_{ij}\right)\xi_x^3 \tag{1.43}$$

où

$$\xi_x = \frac{\pi}{6}\rho \sigma_x^3 \tag{1.44}$$

Les coefficients c_n sont calculés à partir de la matrice définie par l'équation (1.14) mais en considérant à présent les paramètres croisés, ce qui donne

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_{ij} \\ \lambda_{ij}^2 \end{pmatrix} \tag{1.45}$$

De la même façon, le terme de perturbation au second ordre est donné par

$$a_2 = \frac{A_2}{\beta^2 N k_B T} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_2^{(ij)} \tag{1.46}$$

avec

$$a_2^{(ij)} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} K^{HS} \left\{ \xi_\alpha \right\} \rho \frac{\partial a_1^{(ij)}}{\partial \rho} \tag{1.47}$$

où l'expression de Percus-Yevick pour la compressibilité isotherme K^{HS} est donnée en fonction des variables SPT par

$$K^{HS} \left\{ \xi_\alpha \right\} = \frac{\xi_0 \left(1 - \xi_3\right)^4}{\xi_0 \left(1 - \xi_3\right)^2 + 6 \xi_1 \xi_2 \left(1 - \xi_3\right) + 9 \xi_2^3} \tag{1.48}$$

Etant donné que l'étude est focalisée sur le mélange {eau + méthane}, lorsque l'on considère la contribution associative, il ne faudra prendre en compte que l'auto-association entre deux sites de molécules d'eau uniquement. Ainsi, si l'on obtient d'une manière générale,

$$A^{assoc} = N k_B T \sum_{i=1}^{n} x_i a_i^{assoc} \tag{1.49}$$

dans notre cas, cela se simplifiera par

$$A^{assoc} = N k_B T x_{H_2O} a_{H_2O}^{assoc} \tag{1.50}$$

Cependant, étant donné la présence de molécules de méthane, l'interaction entre deux sites associatifs de molécules d'eau est différente du cas de l'eau pure. Ceci est pris en compte dans le calcul de la fonction Δ qui caractérise l'interaction entre deux sites. Ainsi, pour l'eau, modélisée par une sphère et quatre sites associatifs identiques, nous obtenons toujours

$$a_{H_2O}^{assoc} = 4\left(\ln X_a - \frac{X_a}{2} + \frac{1}{2}\right) \tag{1.51}$$

où la fraction de sites non associés X_a est une fonction dépendant de la densité de l'eau dans le mélange et de la fonction Δ

$$X_a = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho_{H_2O}\Delta^{H_2O-H_2O}}}{4\rho_{H_2O}\Delta^{H_2O-H_2O}} \tag{1.52}$$

avec

$$\Delta^{ij} = f_{ij}^{HB}\kappa_{HB}^{ij}g_{ij}^{SW}\left(\sigma_{ij}\right) \tag{1.53}$$

où la fonction de distribution radiale de paire évaluée au contact s'écrit

$$g_{ij}^{SW}\left(\sigma_{ij}\right) = g_{ij}^{HS}\left(\sigma_{ij}\right) + \beta\varepsilon_{ij}g_1^{ij}\left(\sigma_{ij}\right) \tag{1.54}$$

La fonction de distribution radiale des sphères dures est exprimée à partir des variables SPT

$$g_{ij}^{HS}\left(\sigma_{ij}\right) = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}\frac{\xi_2}{\left(1-\xi_3\right)^2} + 2\left(\frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}\right)^2\frac{\xi_2^2}{\left(1-\xi_3\right)^3} \tag{1.55}$$

et le terme $g_1^{ij}(\sigma_{ij})$ est donné par

$$g_1^{ij}\left(\sigma_{ij}\right) = \frac{1}{2\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3}\left[3\frac{\partial a_1^{(ij)}}{\partial\rho} - \frac{\lambda_{ij}}{\rho}\frac{\partial a_1^{(ij)}}{\partial\lambda_{ij}}\right] \tag{1.56}$$

La connaissance de l'énergie libre du mélange permet ensuite de déterminer notamment les potentiels chimiques de chacun des constituants par la relation

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \tag{1.57}$$

2) Modélisation du solide

L'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange est étudiée dans des milieux poreux, c'est-à-dire un matériau divisé qui contient des pores. Par définition[61], les pores sont des cavités plus profondes que larges, et leur présence dans un matériau permet l'existence d'une surface de taille importante où peuvent venir s'adsorber les molécules d'un fluide. La Figure 1.3 représente les différents types de pores que nous pouvons rencontrer

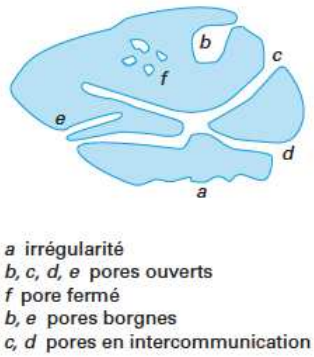

Figure 1.3. Schéma d'un grain de pores[61]

Les pores peuvent être classés selon leur taille :

- Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm,
- Les mésopores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm.

Comme première approche, nous avons choisi une géométrie de pore "plan-plan", c'est-à-dire que le pore est constitué de deux faces planes, solides, parallèles et infiniment longues par rapport à la distance entre les deux plans (Figure 1.4). Cette distance sera notée H et la

modélisation ne se fera alors que suivant une direction (z) perpendiculaire aux faces. Ce choix a été motivé par le fait que d'une part, c'est l'approche la plus simple d'un point de vue mathématique pour le développement du nouveau couplage NLDFT/SAFT-VR et d'autre part, cela peut représenter un grand nombre de cas réels comme par exemple la structure en feuillets de solides graphitiques.

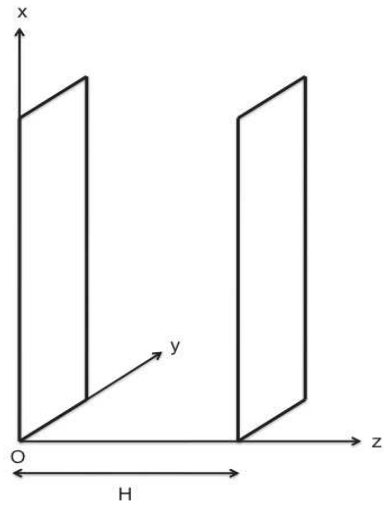

Figure 1.4. Géométrie du pore plan

Dans le cadre de notre étude, l'adsorption se fait sur des charbons actifs, matériaux graphitiques. Le pore sera alors constitué d'atomes de carbone, dont les valeurs des paramètres d'interaction sont σ_{ss}=0.34 nm et ε_{ss}/k_BT=28 K[62]. Le centre des atomes de carbone formant le premier plan du pore détermine l'abscisse z=0, celui des atomes de carbone formant l'autre plan du pore sera alors positionné à l'abscisse z=H (Figure 1.4).

L'étude de l'adsorption du fluide se fait alors à l'intérieur de ces deux plans. La présence de ces derniers a une influence sur le comportement du fluide, qui se retrouve confiné. Les molécules constituant le fluide interagissent, avec plus ou moins d'affinité, avec les atomes consituant le solide. On peut considérer que les parois du solide agissent donc comme un champ extérieur sur le fluide. Afin de représenter ce champ extérieur, le potentiel de Steele[63] ou potentiel "10-4-3" a été choisi. Dans ce cas, on considère le solide comme une succession de couches d'atomes séparées d'une distance d (Figure 1.5).

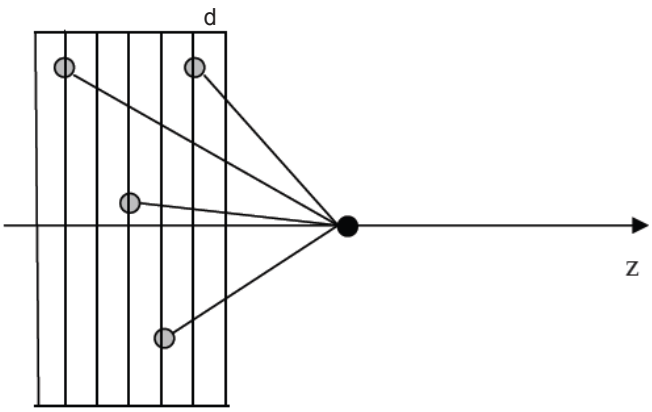

Figure 1.5. Représentation de l'interaction d'une molécule fluide avec les molécules du solide.

Le potentiel de Steele est alors donné à partir de l'intégration d'un LJ sur l'ensemble des couches solides :

$$V^{Steele}(z) = 2\pi\varepsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^2 d\left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4} - \frac{\sigma_{sf}^4}{3d\left(z+0.61d\right)^3}\right] \tag{1.58}$$

où ρ_s est la densité surfacique du solide. Dans le cas d'un solide constitué d'atomes de carbone, ρ_s = 114 nm^{-2} et d=0.335 nm[62]. Les paramètres d'interaction croisés entre le fluide (f) et le solide (s) sont définis par les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \tag{1.59}$$

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}} \tag{1.60}$$

et le champ extérieur V^{ext} est la somme des potentiels de Steele créés par les deux parois solides :

$$V^{ext}\left(z\right) = V^{Steele}\left(z\right) + V^{Steele}\left(H - z\right) \tag{1.61}$$

B. Étude du méthane en milieu confiné

1) Théorie

L'étude de l'adsorption de méthane dans un milieu poreux se fait en couplant l'équation d'état SAFT-VR à la DFT. La DFT permet la détermination du grand potentiel Ω du fluide considéré en phase inhomogène comme une fonctionnelle de la densité, qui dépend de la position. Il est calculé par la relation suivante

$$\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \mathrm{A}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\left[V^{ext}(\mathbf{r}) - \mu\right] \tag{1.62}$$

où A, l'énergie libre du fluide, et μ, le potentiel chimique du fluide en phase homogène (ou *bulk*) sont déterminés par l'équation d'état SAFT-VR SW. Le potentiel extérieur qui s'applique sur le fluide confiné est donné par l'équation (1.61).

La minimisation du grand potentiel, qui traduit l'état d'équilibre du fluide, permet alors d'obtenir la distribution d'équilibre de la densité du fluide ρ(**r**) dans le pore :

$$\frac{\delta\Omega\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta A\left[\rho(\mathbf{r})\right]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V^{ext}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \tag{1.63}$$

Dans le formalisme général de la DFT, suivant un schéma perturbatif, l'énergie libre d'un fluide est donnée à partir d'un terme idéal perturbé par des interactions répulsives et attractives

$$A\left[\rho(\mathbf{r})\right] = A^{ideal}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{rep}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right] \tag{1.64}$$

où la contribution des interactions attractives est usuellement donnée par

$$A^{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\phi^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right)g\left(\mathbf{r},\mathbf{r}';\rho(\mathbf{r}),\rho(\mathbf{r}')\right) \tag{1.65}$$

où $\phi^{att}(|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|)$ est la partie attractive du potentiel d'interaction intermoléculaire (dans notre cas, le potentiel SW) et $g(\mathbf{r}, \mathbf{r'}; \rho(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r'}))$ est la fonction de distribution radiale de paires. En considérant que l'adsorption est essentiellement décrite par l'interaction entre les molécules fluides et le solide, pour une simplification du problème, l'énergie libre attractive décrite par la DFT sera traitée en champ moyen ("*Mean-Field*" – MF). Cela signifie que les corrélations dans les interactions attractives sont négligées et que nous considérons alors que

$$g\left(\mathbf{r},\mathbf{r'};\rho(\mathbf{r}),\rho(\mathbf{r'})\right)=1 \;\; \forall \;\; \mathbf{r},\mathbf{r'} \tag{1.66}$$

Le terme attractif, dans l'approximation MF, est alors donné par

$$A^{att}\left[\rho\left(\mathbf{r}\right)\right]=\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\rho\left(\mathbf{r}\right)\int d\mathbf{r'}\rho\left(\mathbf{r'}\right)\phi^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|\right) \tag{1.67}$$

Ainsi, lors du couplage de l'équation SAFT avec la DFT, Gloor *et al.*[27] ont montré qu'il était utile dans le formalisme SAFT de séparer l'énergie attractive moyenne a_1, donnée précédemment par l'équation (1.9), en considérant d'une part les interactions de courte portée ("*short range*" -sr), et d'autre part les interactions longue portée ("*long range*" – lr) :

$$a_1 = a_1^{sr} + a_1^{lr} \tag{1.68}$$

pour qu'ensuite, le terme a_1^{lr} devienne la contribution attractive donnée par le formalisme DFT en champ moyen. Nous obtenons ainsi pour la contribution courte portée

$$a_1^{sr} = -2\pi\rho\varepsilon\int_{\sigma}^{\infty} r^2 u^{SW}\left(r\right)\left[g^{HS}\left(r\right)-1\right]dr \tag{1.69}$$

qui, compte tenu de l'interaction intermoléculaire SW, s'exprime alors par

$$a_1^{sr} = -\alpha^{VdW}\rho\left[g^{HS}\left(\sigma;\eta^{eff}\right)-1\right] \tag{1.70}$$

Considérant donc le couplage SAFT-VR avec le formalisme DFT MF, nous pouvons écrire l'énergie libre d'un fluide en phase hétérogène, qui a été obtenue par Gloor *et al.*[27]. Concernant l'étude de l'adsorption de méthane, monomère non associatif, l'énergie libre est donnée par

$$A\left[\rho(\mathbf{r})\right] = A^{ideal}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{HS}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A_1^{sr}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A_2\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right] \tag{1.71}$$

Comme il a été vu précédemment, deux niveaux d'approximation sont envisageables : la densité peut être définie localement (LDA) ou non-localement (WDA) via des densités pondérées. La LDA permet d'aboutir aux travaux développés par Gloor *et al.*[27] pour l'étude des interfaces libres. Dans cette thèse, l'étude des fluides en milieux confinés nécessitant l'utilisation des WDA (nous verrons dans les résultats que l'approximation LDA ne permet pas une description précise des fluides confinés), le formalisme SAFT-VR DFT original de Gloor *et al.*[27] a été repris et reformulé en considérant des densités évaluées non-localement, c'est-à-dire en tenant compte de la densité des molécules environnantes.

Pour expliquer les transformations apportées, nous allons rappeler l'expression de chacun des termes de l'énergie libre donnés par les travaux de Gloor *et al.*[27] à partir de l'équation SAFT-VR SW, puis amener notre développement pour finalement obtenir les différentes contributions à l'énergie libre.

a) <u>Terme idéal</u>

L'énergie libre idéale d'un fluide hétérogène est un terme dont l'expression exacte est issue de la thermodynamique statistique et où il n'y a pas lieu de faire intervenir de modifications, puisque il n'y a pas d'interactions entre les molécules. Son expression est donnée par[2]

$$A^{ideal}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\left[\ln\left(\rho(\mathbf{r})\Lambda^3\right) - 1\right] \tag{1.72}$$

b) Terme sphère dure

L'énergie libre due aux interactions sphères dures dans l'approche de Gloor *et al.*[27] est donnée par

$$A^{HS}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) a^{HS}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.73}$$

où le terme $a^{HS}(\rho(\mathbf{r}))$ est donné par l'équation (1.7).

Pour transformer l'équation (1.73) en DFT non locale, les densités lissées n_α de la Théorie Fondamentale de la Mesure ("*Fundamental Measure Theory*" – FMT) sont utilisées. Cette théorie a été introduite par Rosenfeld[34] pour la description thermodynamique de mélanges de sphères dures. Elle permet d'obtenir une fonctionnelle à partir d'un jeu de six densités lissées scalaires et vectorielles qui correspondent à des convolutions de densités locales avec des fonctions géométriques pondérées. Ces densités lissées sont définies par

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{1.74}$$

où α=0,1,2,3,v_1 ou v_2, et les fonctions poids $\omega^{(\alpha)}$ sont données par

$$\omega^{(2)}(\mathbf{r}) = \pi\sigma^2\omega^{(0)}(\mathbf{r}) = 2\pi\sigma\omega^{(1)}(\mathbf{r}) = \delta\left(\frac{\sigma}{2} - r\right) \tag{1.75}$$

$$\omega^{(3)}(\mathbf{r}) = \Theta\left(\frac{\sigma}{2} - r\right) \tag{1.76}$$

qui sont les contributions scalaires, avec $\delta(r)$ la distribution de Dirac et $\Theta(r)$ la fonction de Heaviside, et

$$\mathbf{w}^{(v_2)}(\mathbf{r}) = 2\pi\sigma\mathbf{w}^{(v_1)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)\delta\left(\frac{\sigma}{2} - r\right) \tag{1.77}$$

sont les contributions vectorielles.

Inspirée des variables de la SPT, la fonctionnelle de l'énergie libre des sphères dures à partir de la FMT de Rosenfeld permet de retrouver, à la limite bulk, l'équation d'état de Percus-Yevick[64]. Or, dans le développement de SAFT, la contribution sphère dure est écrite à partir de l'équation de Carnahan-Starling. Ainsi, c'est la version modifiée de la FMT ("*Modified* FMT" – MFMT) formulée à la fois par Yu et Wu[35] et par Roth *et al.*[37] qui est employée dans ce travail afin d'obtenir la contribution à l'énergie libre des sphères dures, dont la limite *bulk* est celle de SAFT-VR. Elle est donnée par

$$A^{HS}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\left[\Phi^{HS,s}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\} + \Phi^{HS,v}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right] \tag{1.78}$$

où

$$\Phi^{HS,s}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\} = -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2}{1-n_3} + \frac{n_2^3 \ln(1-n_3)}{36\pi n_3^2} \tag{1.79}$$

est la partie scalaire, et

$$\Phi^{HS,v}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\} = \frac{\mathbf{n}_{v_1}\cdot\mathbf{n}_{v_2}}{1-n_3} - \frac{n_2\mathbf{n}_{v_2}\cdot\mathbf{n}_{v_2}\ln(1-n_3)}{12\pi n_3^2} - \frac{n_2\mathbf{n}_{v_2}\cdot\mathbf{n}_{v_2}}{12\pi n_3 \ln(1-n_3)^2} \tag{1.80}$$

est la partie vectorielle.

Largement utilisée, en particulier dans les versions non locales de DFT, cette théorie permet d'obtenir des résultats satisfaisants et précis de nombreuses propriétés thermodynamiques de fluides de sphères dures[38].

c) <u>Termes dispersifs (A_1^{sr}, A_2)</u>

Dans le formalisme DFT utilisant l'approximation des densités locales et l'équation SAFT-VR, les termes de dispersion aux premier et second ordres sont donnés par

$$A_1^{sr}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \beta k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) a_1^{sr}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.81}$$

$$A_2\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \beta^2 k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})a_2\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.82}$$

où a_1^{sr} et a_2 sont respectivement donnés par les équations (1.70) et (1.15).

Ces contributions n'ayant jamais fait l'objet d'une étude pour leur transformation de l'énergie libre en une fonctionnelle utilisant des densités pondérées, nous avons proposé deux approches afin de permettre leur extension.

- Approche "FMT"

Il s'agit d'utiliser les densités lissées de la FMT afin d'exprimer les contributions dispersives à l'énergie libre. Dans ce cas, A_1^{sr} peut être exprimé comme

$$A_1^{sr,FMT}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})a_1^{sr,FMT}\left(\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right) \tag{1.83}$$

où l'équation (1.70) décrivant précédemment le terme a_1^{sr}, est maintenant écrite à partir des densités lissées de la FMT. Nous avons également transposé dans ce terme des transformations introduites dans les travaux de Yu et Wu[36] pour leur contribution associative. L'expression devient donc

$$a_1^{sr,FMT}\left(\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right) = -\alpha^{VdW} n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r})\left[g^{HS,FMT}\left(\sigma;\left\{n_\alpha^{eff}(\mathbf{r})\right\}\right) - 1\right] \tag{1.84}$$

Ainsi, la variable densité intervenant dans l'équation (1.70) est transformée de la façon suivante

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r}) \tag{1.85}$$

où $\zeta(\mathbf{r})$ est un paramètre qui a été introduit pour prendre en compte les densités lissées vectorielles. Il est donné par la relation suivante

$$\zeta(\mathbf{r}) = 1 - \frac{\mathbf{n}_{v_2}(\mathbf{r})\cdot \mathbf{n}_{v_2}(\mathbf{r})}{n_2^2(\mathbf{r})} \tag{1.86}$$

De la même façon, nous avons opté pour l'écriture de la fonction radiale de distribution de paire des sphères dures de Yu et Wu[36], à partir des densités lissées de la FMT, donnée par

$$g^{HS,FMT}\left(\sigma,\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right)=\frac{1}{1-n_3}+\frac{\sigma}{2}\frac{n_2\zeta}{2\left(1-n_3\right)^2}+\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2\frac{n_2^2\zeta}{18\left(1-n_3\right)^3} \tag{1.87}$$

mais évaluée, pour être en accord avec le développement de l'équation SAFT-VR, en utilisant des densités lissées "effectives" , c'est-à-dire calculées à partir de la relation

$$n_\alpha^{eff}(\mathbf{r})=\int d\mathbf{r'}\,\rho^{eff}(\mathbf{r'})\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r'}\text{-}\mathbf{r}) \tag{1.88}$$

équivalente à l'équation (1.74), mais à laquelle nous avons substitué la densité locale $\rho(\mathbf{r})$ par la densité effective $\rho^{eff}(\mathbf{r})$ définie par

$$\rho^{eff}(\mathbf{r})=\frac{6}{\pi\sigma^3}\eta^{eff}(\mathbf{r}) \tag{1.89}$$

où $\eta^{eff}(\mathbf{r})$ est calculé à partir de l'équation (1.13).
De la même façon, le terme de perturbation au second ordre est écrit comme

$$A_2^{FMT}\left[\rho(\mathbf{r})\right]=\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{k_BT}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})K^{HS,FMT}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}n_0(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r})\frac{\partial a_1^{FMT}\left(\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right)}{\partial\rho(\mathbf{r})} \tag{1.90}$$

où la compressibilité isotherme K^{HS} est à présent exprimée en fonction des densités lissées de la FMT, à partir de son expression en fonction des variables de la SPT (équation (1.48)), des relations entre les variables SPT et les densités lissées en limite *bulk* : $\xi_0 = (\pi/6)n_0$; $\xi_1 = (\pi/3)n_1$; $\xi_2 = (1/6)n_2$; $\xi_2 = n_3$; et des règles de substitution proposées par Hansen-Goos *et al.*[65] : $n_1n_2 \rightarrow n_1n_2 - \mathbf{n}_{v_1}\cdot\mathbf{n}_{v_2}$ et $n_2^3 \rightarrow n_2^3 - n_2\mathbf{n}_{v_2}\cdot\mathbf{n}_{v_2}$.

Ainsi, l'expression de la compressibilité isotherme devient

$$K^{HS,FMT}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\} = \frac{\frac{\pi}{6}n_0\left(1-n_3\right)^4}{\frac{\pi}{6}n_0\left(1-n_3\right)^2 + \frac{\pi}{3}\left(n_1 n_2 - \mathbf{n}_{v_1}\cdot\mathbf{n}_{v_2}\right) + \frac{1}{24}\left(n_2^3 - n_2\mathbf{n}_{v_2}\cdot\mathbf{n}_{v_2}\right)} \tag{1.91}$$

et la contribution a_1 exprimée avec les densités lissées est donnée par

$$a_1^{FMT}\left(\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right) = -\alpha^{VdW} n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r}) g^{HS,FMT}\left(\sigma;\left\{n_\alpha^{eff}(\mathbf{r})\right\}\right) \tag{1.92}$$

- Approche “CG”

Dans cette méthode, une approche de type “Coarse-graining” (CG) est préférée pour traiter la densité non localement dans les termes dispersifs, comme on le voit parfois dans des versions de NLDFT[2,5,66]. Il s’agit de l’emploi d’une densité pondérée unique qui a été précédemment utilisée par Tarazona[66] dans plusieurs de ses travaux sur des fluides de sphères dures, et plus récemment par Gross[41] pour la description du terme de chaîne dans son formalisme DFT/PC-SAFT. Cette densité pondérée est maintenant définie par

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi\sigma^3}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\Theta\left(\sigma - \left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right) \tag{1.93}$$

et chacun des termes intervenant dans les termes dispersifs de premier et second ordre sont fonction de cette densité pondérée. Ainsi, le terme de perturbation de premier ordre est donné par

$$A_1^{sr,CG}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = -\alpha^{VdW}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\bar{\rho}(\mathbf{r})\left[g^{HS,CG}\left(\sigma;\bar{\eta}^{eff}\right) - 1\right] \tag{1.94}$$

où la fonction de distribution radiale est à présent

$$g^{HS,CG}\left(\sigma;\bar{\eta}^{eff}\right) = \frac{1-\frac{\overline{\eta^{eff}}}{2}}{\left(1-\overline{\eta^{eff}}\right)^3} \tag{1.95}$$

et la compacité effective est calculée de la même façon que dans l'équation (1.13) mais évaluée en une compacité pondérée reliée à la densité pondérée CG par

$$\bar{\eta}(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{6}\bar{\rho}(\mathbf{r})\sigma^3 \tag{1.96}$$

Le terme de perturbation de second ordre est quant à lui donné par

$$A_2^{CG}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{k_B T}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})K^{HS,CG}\left(\bar{\eta}(\mathbf{r})\right)\bar{\rho}(\mathbf{r})\frac{\partial a_1^{CG}(\mathbf{r})}{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r})} \tag{1.97}$$

où la compressibilité isotherme est, dans ce cas, exprimée en fonction de la compacité pondérée :

$$K^{HS,CG}\left(\bar{\eta}(\mathbf{r})\right) = \frac{\left(1-\bar{\eta}(\mathbf{r})\right)^4}{1+4\bar{\eta}(\mathbf{r})+4\bar{\eta}(\mathbf{r})^2} \tag{1.98}$$

et le terme a_1^{CG} est donné par

$$a_1^{CG}(\mathbf{r}) = -\alpha^{VdW}\bar{\rho}(\mathbf{r})g^{HS,CG}\left(\sigma;\bar{\eta}^{eff}\right) \tag{1.99}$$

d) <u>Terme attractif</u>

Comme nous utilisons une approximation de type champ moyen pour exprimer les interactions attractives à longue portée, il n'y a pas lieu d'utiliser des densités pondérées et l'expression de l'énergie libre est identique à celle des travaux de Gloor *et al.*[27] Elle est donc donnée par l'équation (1.67) où le potentiel ϕ^{att} est la partie attractive du potentiel SW (équation (1.3)).

Les deux approches des termes dispersifs, qui représentent la description de la contribution des monomères tel qu'est représenté le méthane, vont être à présent testées avec l'ensemble de l'équation aboutissant à l'énergie libre du fluide à l'échelle microscopique. Pour cela, nous

avons comparé les résultats obtenus par les deux approches théoriques à des calculs de simulation moléculaire de type Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC).

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire

Pour tester la théorie développée dans la partie précédente, nous avons étudié l'adsorption de méthane dans des micro et mésopores. Pour cela, nous avons comparé à des résultats issus de la simulation moléculaire de type GCMC, des distributions de densité à l'équilibre (appelées aussi profils de densité) de méthane à l'intérieur de pores de tailles définies. Puis, nous avons étudié un phénomène aussi bien remarquable que discriminant pour apprécier la robustesse de la théorie précédemment établie : la condensation capillaire et son hystérésis.
Avant de présenter les résultats, donnons quelques détails sur la simulation moléculaire ainsi que les méthodes de résolution utilisées à partir des équations théoriques pour aboutir aux profils de densités.

Les calculs de simulation moléculaire ont été réalisés à modèle de fluide équivalent. Le méthane est donc considéré comme constitué de particules sphériques interagissant via le potentiel intermoléculaire SW, décrit dans la théorie précédente NLDFT/SAFT-VR. L'ensemble Grand-Canonique (μVT), dans lequel le potentiel chimique, le volume du pore et la température sont imposés, a été utilisé. On place dans la boîte de simulation parallélépipédique des parois à z=0 et z=H. Des conditions périodiques de longueur L sont imposées dans les deux autres directions x et y. Chaque simulation démarre en disposant les sphères de méthane sur un réseau à faces centrées. Au cours de la simulation, les particules sont aléatoirement déplacées, créées ou détruites avec une probabilité égale. Le système est d'abord équilibré pendant 5.10^5 à 10^6 cycles. Puis, l'équilibre atteint, la phase de production est lancée pour 10^8 configuations, étape durant laquelle les propriétés caractéristiques, telles que la densité moyenne, sont déterminées. Bien que le potentiel chimique puisse être utilisé comme une variable indépendante dans les études sur l'adsorption, il est normalement préférable de considérer la pression comme variable de contrôle. Ainsi, des simulations moléculaires ont été indépendamment réalisées en phase *bulk* afin d'obtenir une relation entre le potentiel chimique et la pression du monomère SW. Le calcul a été mené à partir d'une méthode du viriel modifiée pour prendre en compte la nature discontinue du potentiel

d'interaction SW[67]. De plus, dans ces simulations moléculaires de type GCMC, les paramètres d'interaction intermoléculaires des sphères SW sont identiques à ceux utilisés dans le modèle NLDFT/SAFT-VR (cf. Tableau 1.1).

D'autre part, afin de déterminer les profils de densité calculés par la théorie NLDFT/SAFT-VR, nous avons résolu l'équation (1.63). Celle-ci est équivalente à

$$\mu^{ideal}\left(\rho(z)\right) + \mu^{HS}\left(\rho(z)\right) + \mu_1^{sr}\left(\rho(z)\right) + \mu_2\left(\rho(z)\right) + \mu^{att}\left(\rho(z)\right) + V^{ext}\left(z\right) - \mu = 0 \qquad (1.100)$$

Le terme $\mu^{ideal}(\rho(z))$ étant explicite en densité :

$$\mu^{ideal}\left(\rho(z)\right) = k_B T \ln\left(\rho(z)\Lambda^3\right) \qquad (1.101)$$

l'équation (1.100) devient

$$\rho(z) = \frac{1}{\Lambda^3}\exp\left(\frac{1}{k_B T}\left(\mu - \mu^{HS}\left(\rho(z)\right) - \mu_1^{sr}\left(\rho(z)\right) - \mu_2\left(\rho(z)\right) - \mu^{att}\left(\rho(z)\right) - V^{ext}\left(z\right)\right)\right) \qquad (1.102)$$

À une température T et une pression P données, la densité ρ^{bulk} et le potentiel chimique *bulk* sont déterminés par l'équation SAFT-VR SW. La direction perpendiculaire aux surfaces du pore, de taille H, est discrétisé en *m* points, avec un pas constant égal à Δz=0.005 nm pour l'ensemble des calculs.

Nous utilisons ensuite la méthode d'itération de Picard afin de résoudre l'équation (1.102) :

- le calcul de la densité *bulk* est utilisé comme profil de départ pour l'initialisation du calcul, distribution nommée $\rho^{ini}(z)$,
- chaque contribution de l'équation (1.100) est calculée à partir de la distribution ancienne $\rho^{old}(z)$, qui est égale à $\rho^{ini}(z)$ pour la première itération,
- le nouveau profil $\rho^{new}(z)$ est alors comparé au profil $\rho^{old}(z)$ en calculant l'erreur définie par

$$err = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\left(\rho_i^{old}\sigma^3 - \rho_i^{new}\sigma^3\right)^2 \qquad (1.103)$$

- A l'itération k, tant que l'erreur n'est pas inférieure ou égale à une certaine valeur, que l'on a fixée à 10^{-5}, on définit un nouveau profil $\rho^{old}(z)$, qui mixe l'ancienne distribution $\rho^{old}(z)$ et la distribution $\rho^{new}(z)$ dernièrement calculée, par la relation

$$\rho_{k+1}^{old}(z) = relax * \rho_k^{old}(z) + (1 - relax) * \rho_k^{old}(z) \qquad (1.104)$$

le taux de relation *relax* étant toujours inférieur à 1 mais variant selon les conditions de température et de pression afin de permettre la convergence de la résolution.

Comme cela a été dit auparavant, la validation de la partie monomère du modèle théorique par couplage NLDFT/SAFT-VR s'est faite par la comparaison des profils de densité de méthane dans des pores graphitiques entre les différentes versions de la théorie (les deux approches développées pour les termes perturbatifs dans ces travaux mais aussi la version locale du couplage entre la DFT et l'équation SAFT-VR[27]) et les calculs de simulation moléculaire de type GCMC. Par commodité, on distinguera les deux versions du modèle théorique en les nommant FMT et CG, bien que la différence ne se fasse que pour les termes de perturbation A_1^{sr} et A_2, le terme de contribution des sphères dures s'exprimant toujours au travers de la MFMT.

Tout d'abord, dans le domaine des micropores, nous avons représenté sur la Figure 1.6 les profils de densité du méthane à T=353 K et P=6 MPa pour différentes tailles de pore variant des ultramicropores (H=0.9 nm) à la proche région des mésopores (H=1.86 nm). Les profils de densité du méthane sur la Figure 1.6 montrent une structuration classique du fluide du fait de l'attraction par les parois du solide : on observe des couches fluides parallèles aux parois du pore dont la densité et le nombre varie en fonction des conditions thermodynamiques et du confinement (c'est-à-dire de la taille du pore).

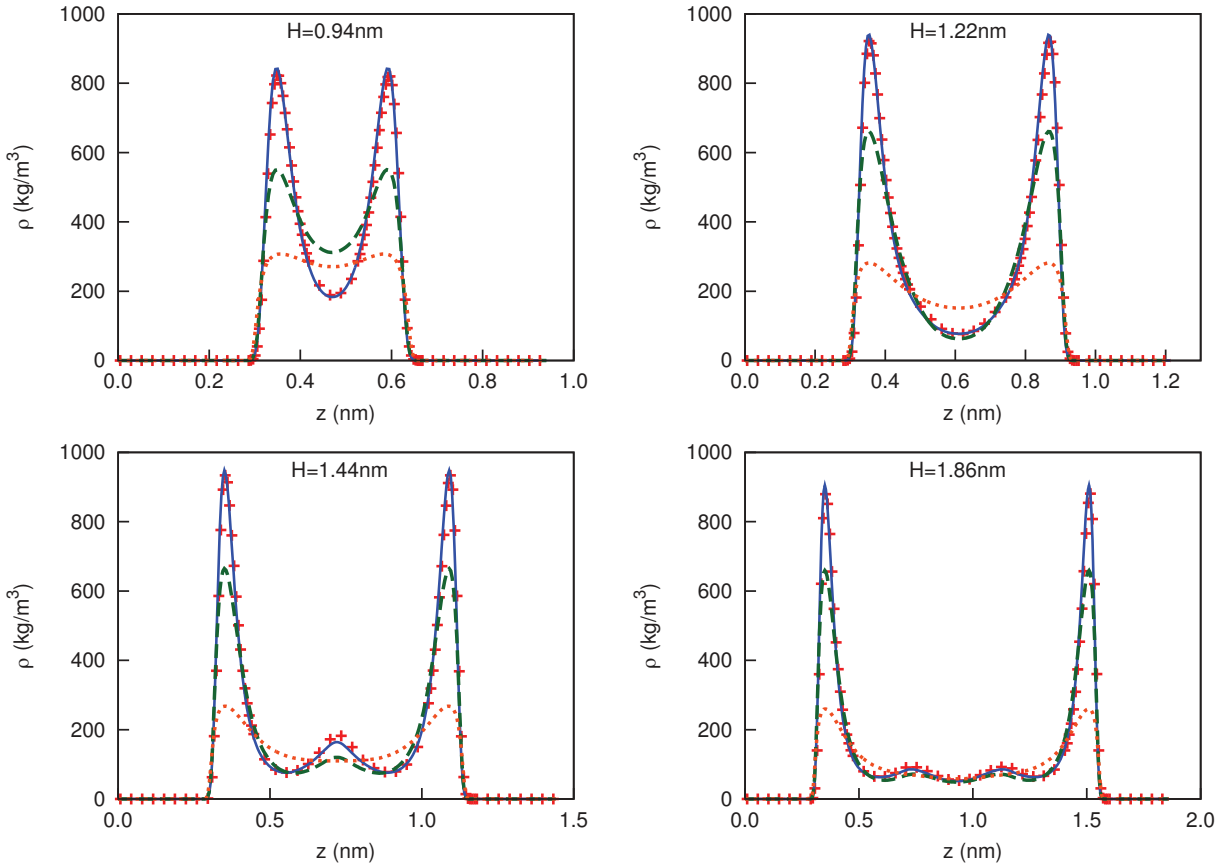

Figure 1.6. Profils de densité du méthane dans des micropores plans graphitiques à T=353 K et P=6 MPa. Les deux approches NLDFT/SAFT-VR sont représentées par les lignes continues (approche CG) et segmentées (approche FMT). La version LDA DFT/SAFT-VR est représentée par les pointillés et les résultats de simulation moléculaire sont donnés par les symboles.

On peut tout d'abord voir que chacune des approches NLDFT/SAFT-VR, FMT ou CG, décrit à la fois un nombre et une localisation des pics de densité de méthane identiques aux résultats de simulation moléculaire. Par contre, l'approche LDFT/SAFT-VR développée dans les travaux de Gloor *et al.*[27] ne permet pas de décrire la présence de l'ensemble des pics à mesure que la taille du pore augmente. De plus, l'approche LDA de cette DFT sous-estime fortement la densité aux pics d'adsorption, et donc la quantité de méthane adsorbée dans le pore, en comparaison avec la simulation moléculaire. Comme il était déjà suspecté, une approximation de densité locale est inadaptée à la description de fluides fortement inhomogènes, comme c'est le cas ici dans des milieux très confinés. Si nous reprenons les deux approches développées dans la partie précédente, nous pouvons voir que l'une d'entre elle, l'approche CG, est en excellent accord avec la simulation moléculaire au regard des valeurs de densités

obtenues aux pics d'adsorption, tandis que la seconde, l'approche FMT, les sous-estime. En fait, les contributions dispersives données par l'approche FMT s'avèrent négligeables par rapport à la contribution des sphères dures. En effet, nous pouvons voir sur la Figure 1.7, que les profils obtenus par l'approche FMT sont très proches des profils d'un fluide uniquement composés de sphères dures dans les mêmes conditions. Il semblerait donc que les predictions données avec l'utilisation de l'approche FMT sont équivalentes à celles d'un fluide répulsif et sous-estiment la structuration réelle du fluide à l'intérieur du pore. Au contraire, les contributions dispersives décrites par l'approche CG semblent capturer le comportement réel d'un monomère confiné, comme l'est le méthane.

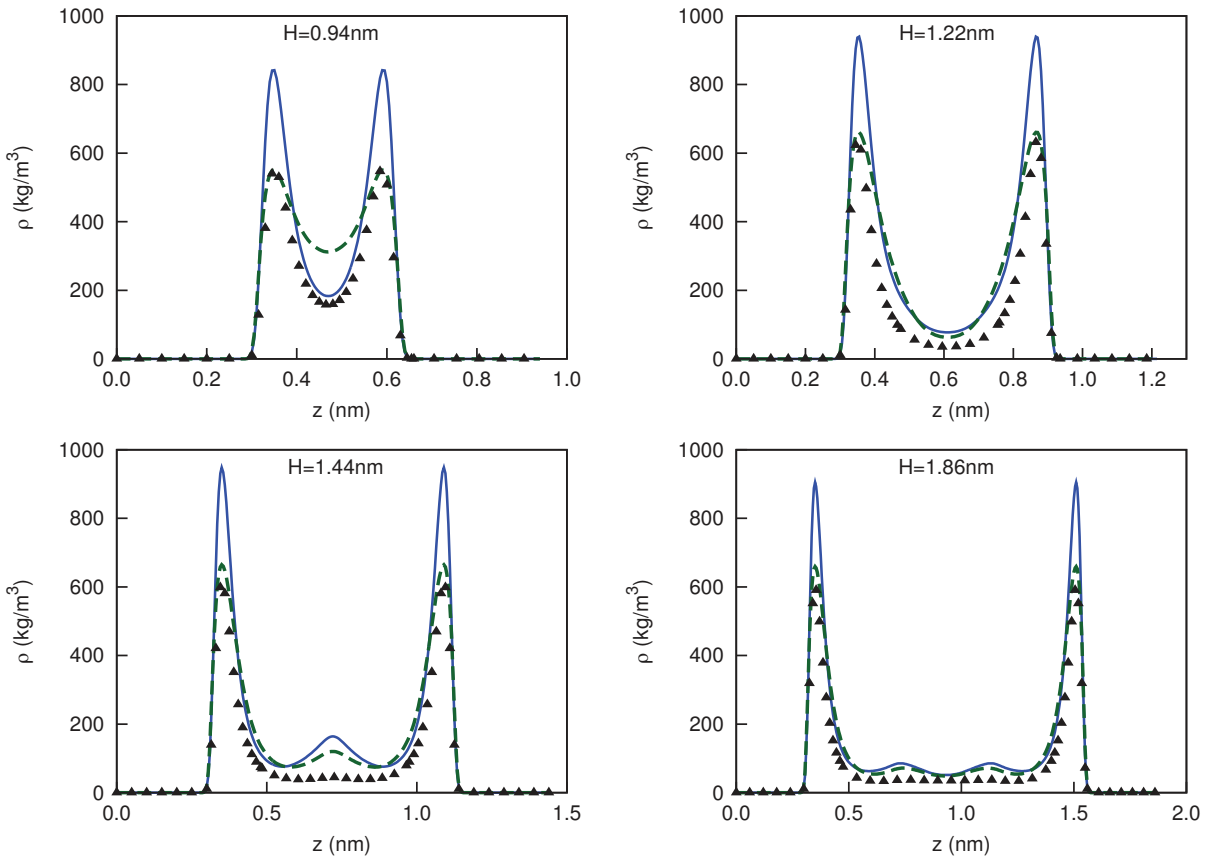

Figure 1.7. Profils de densité du méthane dans des micropores plans graphitiques à T=353 K et P=6 MPa. Les deux approches NLDFT/SAFT-VR sont représentées par les lignes continues (approche CG) et segmentées (approche FMT). Les symboles représentent les profils de densité d'un fluide de sphères dures (déterminé par le modèle NLDFT/SAFT-VR).

Pour obtenir plus d'informations sur la détermination des quantités adsorbées dans le pore avec notre modèle, nous avons déterminé pour l'une des tailles de pore étudiées (H=1.44 nm) la densité moyenne dans le pore (qui peut être assimilée à la quantité adsorbée) définie par

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} \rho_i(z) \tag{1.105}$$

aux températures T=313 K et T=353 K (méthane supercritique) pour une gamme de pression dans la région supercritique allant de 0 à 8 MPa (Figure 1.8).

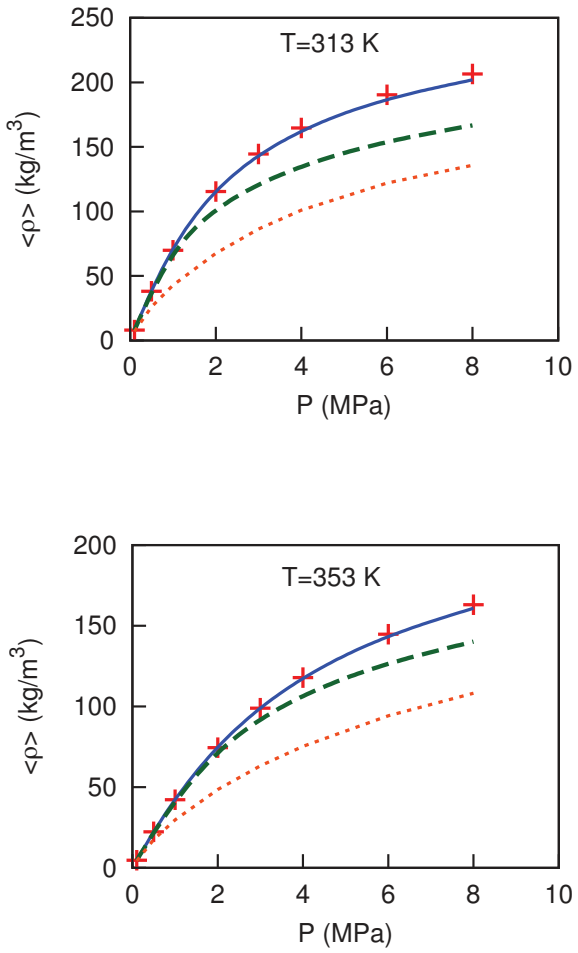

Figure 1.8. Densité moyenne dans un pore plan graphitique de taille H=1.44 nm en fonction de la pression à T=313 K et T=353 K. Les deux approches NLDFT/SAFT-VR sont représentées par les lignes continues (approche CG) et segmentées (approche FMT). La version LDA DFT/SAFT-VR est représentée par les pointillés et les résultats de simulation moléculaire sont donnés par les symboles.

En accord avec ce qui a été observé précédemment pour les profils de densité, les résultats de la Figure 1.8 sur la densité moyenne dans un pore obtenus par l'approche CG du modèle NLDFT/SAFT-VR sont en excellent accord avec les calculs de simulation moléculaire tandis que l'approche FMT ne donne de résultats concordants qu'à de très faibles pressions puis sous-estime les quantités adsorbées lorsque la pression augmente. De la même façon, la version LDA n'est pas capable de prédire les quantités adsorbées quelle que soit la pression d'étude.

Ces résultats indiquent que l'approche CG pour les termes dispersifs contenus dans le couplage NLDFT/SAFT-VR semble être la méthode adéquate pour que l'ensemble du modèle donne une description quantitative des propriétés thermodynamiques et structurales du méthane adsorbé, et plus généralement de tout fluide modélisé dans la théorie SAFT par une sphère non associative, quelle que soit la taille du pore, la température et la pression. Au contraire, l'approche FMT pour la partie dispersive échoue dans la description précise à la fois de la structure du fluide adsorbé mais aussi des isothermes d'adsorption aux hautes pressions. Ainsi, pour la suite des études réalisées, nous utiliserons seulement la version CG pour les contributions dispersives.

Un autre phénomène a été étudié pour déterminer le caractère satisfaisant de la théorie développée dans ce travail. Il s'agit de la condensation capillaire, c'est-à-dire la condensation d'un gaz à une pression inférieure à sa pression de saturation par l'effet de la présence de surfaces avec lesquelles il interagit.
Nous avons calculé les isothermes d'adsorption et de désorption du méthane à la température de 120 K pour un pore de taille H=3.67 nm (région des mésopores). Pour cela, à chaque pression, la distribution de densité à l'équilibre de la pression précédente a été choisie comme distribution de densité initiale ρ^{ini}. En procédant ainsi, les calculs théoriques permettent d'imiter la procédure expérimentale de mesure d'isothermes d'adsorption et/ou de désorption.
La Figure 1.9 représente la densité moyenne du méthane dans le pore en fonction de la pression relative, définie comme la pression absolue divisée par la pression de saturation P_0 à la température considérée, en l'occurrence ici P_0=0.1914 MPa pour la température de 120 K.

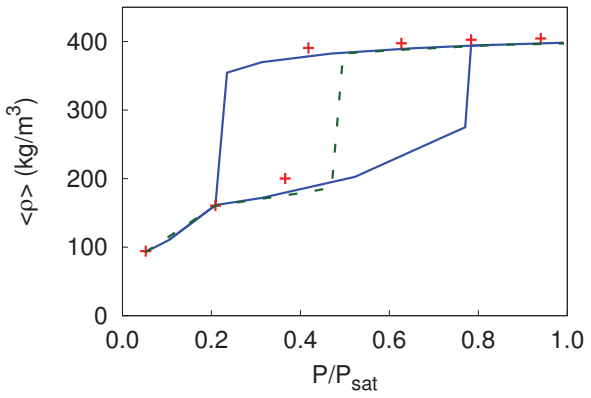

Figure 1.9. Condensation et evaporation capillaire du méthane dans un pore plan graphitique de taille H=3.67 nm à T=120 K. Les lignes continues représentent les états métastables de la condensation capillaire et son hystérésis donnés par la version CG du modèle NLDFT/SAFT-VR. La ligne pointillée (NLDFT/SAFT-VR) et les symboles (GCMC) représentent la transition d'équilibre de la condensation capillaire.

On peut voir sur la Figure 1.9 que le modèle NLDFT/SAFT-VR est capable de décrire l'hystérésis de condensation et d'évaporation capillaires qui sont des états métastables de la transition de phase, caractéristiques des isothermes d'adsorption et de désorption expérimentales mesurées sur des mésopores. De plus, le modèle permet également d'obtenir la transition d'équilibre de la condensation capillaire. Seule cette transition d'équilibre a pu être comparée avec les résultats de simulation moléculaire, car, en effet, les configurations initiales dans les calculs de GCMC sont déterminées de façon aléatoire et ne représentent donc pas la configuration finale de la pression précédente sur l'isotherme. La Figure 1.9 montre que la comparaison entre les résultats théoriques et ceux de la simulation moléculaire sont en bon accord.

Nous avons également déterminé les profils de densité du méthane dans le pore de taille 3.67 nm à 120 K pour deux pressions choisies sur la courbe de la transition d'équilibre : une avant la condensation capillaire ($P/P_0 = 0.2$) et une après, lorsque le fluide est très structuré ($P/P_0 = 0.8$). La Figure 1.10 représente la comparaison de ces profils entre le modèle théorique NLDFT/SAFT-VR et les calculs de simulation moléculaire.

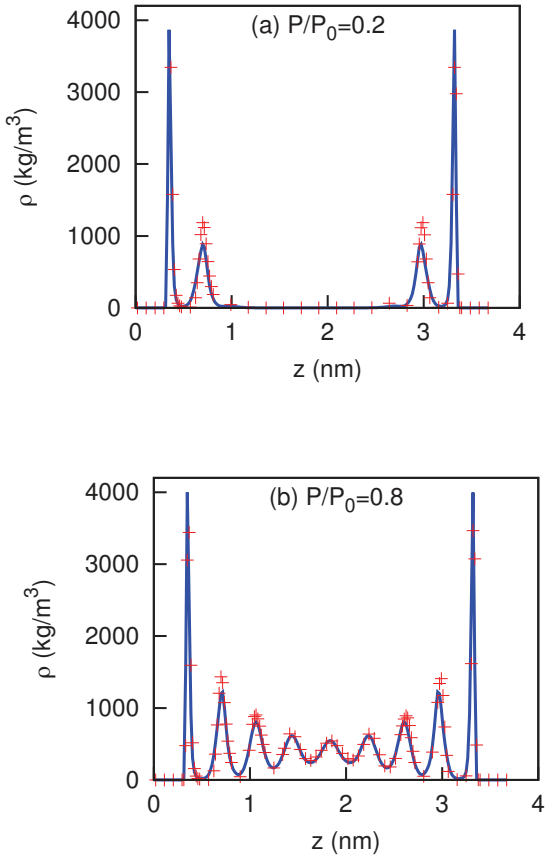

Figure 1.10. Profil de densité du méthane à 120 K dans un pore plan graphitique de taille 3.67 nm avant (a) et après (b) condensation capillaire. Les lignes continues représentent les résultats du modèle NLDFT/SAFT-VR et les symboles ceux de la GCMC.

Pour les deux profils de la Figure 1.10, on peut noter l'accord entre les résultats théoriques et de simulation moléculaire tant pour la localisation des pics que pour leur intensité.

Ainsi, le modèle théorique NLDFT/SAFT-VR développé ici pour l'étude du méthane, représenté par une sphère unique non associative, permet une très bonne description des propriétés d'adsorption du méthane, non seulement pour des états peu denses à l'intérieur des pores mais également pour des états très denses et structurés. L'étude de sphères dures en DFT non locale ayant déjà été très largement étudiée, c'est maintenant en ayant développé et en utilisant une modélisation plus réaliste avec l'équation SAFT-VR et les termes de perturbation de la sphère dure ainsi que l'utilisation de densités pondérées que nous avons pu étudier le comportement d'un fluide réel, le méthane, lorsqu'il est confiné.

C. Étude de l'eau en milieu confiné

1) Théorie

Dans le développement du modèle théorique couplant la NLDFT et l'équation SAFT-VR pour l'étude de l'adsorption de fluides en milieu confiné, nous avons, dans la partie précédente, validé par la comparaison à des calculs de simulation moléculaire de type GCMC l'utilisation de l'approche CG comme densité pondérée dans l'expression des contributions dispersives à l'énergie libre. C'est l'étude de l'adsorption du méthane dans des pores plans graphitiques qui a permis la validation de l'ensemble du modèle que l'on a développé dans ces travaux de thèse. A présent, il s'agit de continuer l'extension du modèle par la prise en compte du terme d'association pour l'étude de l'eau. L'eau est modélisée par une sphère et quatre sites associatifs identiques[68] dans la représentation SAFT-VR. Ainsi, l'énergie libre de ce fluide par le couplage NLDFT/SAFT-VR est maintenant donnée par

$$A\left[\rho(\mathbf{r})\right] = A^{ideal}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{HS}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A_1^{sr}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A_2\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{att}\left[\rho(\mathbf{r})\right] + A^{assoc}\left[\rho(\mathbf{r})\right] \quad (1.106)$$

L'énergie libre idéale et les contributions représentant les interactions entre les monomères sont exprimées de la même façon que pour l'étude du méthane. Ici, la seule différence est l'ajout de la contribution à l'énergie libre due aux interactions entre les sites associatifs présents sur la sphère. Dans la version locale de Gloor *et al.*[27], la contribution associative est donnée par

$$A^{assoc}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) a^{assoc}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \quad (1.107)$$

avec, dans le cas de l'eau :

$$a^{assoc}\left(\rho(\mathbf{r})\right) = 4\left(\ln X_a(\mathbf{r}) - \frac{X_a(\mathbf{r})}{2} + \frac{1}{2}\right) \quad (1.108)$$

où la fraction de sites non-associés est donnée par l'équation (1.20).

Pour adapter cette équation en utilisant des densités pondérées afin de permettre l'étude de l'eau en milieu confiné, nous nous sommes inspiré des travaux de Yu et Wu[36]. Ces derniers ont développé une fonctionnelle utilisant les densités lissées de la FMT afin d'exprimer l'énergie libre d'un fluide de sphères dures associatives. Ici, il s'agira d'étendre leurs travaux afin de prendre en compte le potentiel intermoléculaire SW entre les sites associatifs tel que développé dans l'équation SAFT-VR. Ainsi, en suivant les travaux de Yu et Wu[36], l'équation (1.107) devient

$$A^{assoc}\left[\rho(\mathbf{r})\right] = 4k_B T \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r})\left(\ln X_a(\mathbf{r}) - \frac{X_a(\mathbf{r})}{2} + \frac{1}{2}\right) \tag{1.109}$$

où le paramètre $\zeta(\mathbf{r})$ a été défini dans la partie précédente et est donné par l'équation (1.86). Dans la description non locale, l'expression de la fraction de sites non associés est modifiée par rapport à la version *bulk* (équation (1.20)) en utilisant les densités lissées de la FMT comme introduit par Yu et Wu[36] pour son expression générale et ensuite transposé par Hughes *et al.*[43] dans le cas du modèle de l'eau considéré :

$$X_a(\mathbf{r}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r})}}{4n_0(\mathbf{r})\zeta(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r})} \tag{1.110}$$

La principale différence avec les travaux de Yu et Wu est que dans notre cas, le potentiel d'interaction entre les sites d'association est un SW. Ainsi, la fonction de distribution radiale de paire $g^{SW}(\sigma)$ contenue dans la fonction Δ (cf. équation (1.21)) va être exprimée à l'aide des densités lissées de la FMT pour le terme sphère dure (tel qu'il a été développé par Yu et Wu[36]) et la densité pondérée CG pour les termes perturbatifs. Le choix de la densité pondérée CG a été fait pour rester cohérent avec les résultats obtenus pour la partie dispersive des interactions entre monomères observés dans la partie précédente. La fonction de distribution radiale de paire est alors écrite de la façon suivante :

$$g^{SW}(\sigma) = g^{HS}(\sigma) + \frac{1}{4k_B T}\left[\frac{\partial a_1^{CG}(\mathbf{r})}{\partial \bar{\eta}(\mathbf{r})} - \frac{\lambda}{3\bar{\eta}(\mathbf{r})}\frac{\partial a_1^{cg}(\mathbf{r})}{\partial \lambda}\right] \tag{1.111}$$

où $g^{HS}(\sigma)$ et $a_1^{CG}(r)$ sont respectivement donnés par les équations (1.87) et (1.99).

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire

Afin de tester la théorie précédemment établie pour l'étude de l'adsorption d'eau en milieu confiné, des profils de densité d'adsorption d'eau dans des pores plans graphitiques ont été comparés avec des calculs de simulation moléculaire de type GCMC, tout comme cela a été fait pour le méthane.

Les calculs de simulation moléculaire ont été réalisés avec la même approche que lors de l'étude du méthane, c'est-à-dire à modèle de fluide équivalent. Ainsi, les molécules d'eau sont considérées comme des sphères interagissant via le potentiel intermoléculaire SW. Chacune possède en plus quatre sites associatifs disposés sur un tétrahèdre symétriquement par rapport au centre de la sphère, interagissant également via un potentiel SW. Cette interaction associative est modélisée via les paramètres ε_{HB} et κ_{HB} du modèle NLDFT/SAFT-VR qui sont ensuite intégrés dans les équations. Elle est définie explicitement en simulation moléculaire par

$$\phi^{HB} = \begin{cases} -\varepsilon_{HB} \quad si \quad r_{AB} < r_c \\ 0 \quad si \quad r_{AB} > r_c \end{cases} \tag{1.112}$$

où r_{AB} est la distance entre deux sites A et B, et r_c est la distance de coupure des liaisons hydrogène. Dans ce modèle, les sites sont placés à une position fixée r_d=0.25 σ du centre de la sphère[68]. La distance de coupure est alors calculée à partir de la relation suivante[59]

$$K_{HB}^* = 4\pi \left[\begin{array}{l} \ln\left(r_c^* + 2r_d^*\right)\left(6r_c^{*3} + 18r_c^{*2}r_d^* - 24r_d^{*3}\right) + \\ \left(r_c^* + 2r_d^* - 1\right)\left(22r_d^{*2} - 5r_c^*r_d^* - 7r_d^* - 8r_c^{*2} + r_c^* + 1\right) \end{array} \right] \Big/ \left(72r_d^{*2}\right) \tag{1.113}$$

où $\kappa_{HB}^*=\kappa_{HB}/\sigma^3$, $r_c^*=r_c/\sigma$ et $r_d^*=r_d/\sigma$. Pour la valeur de κ_{HB}=0.89373 10^{-3} nm^3, nous obtenons r_c=0.684333 σ. Les propriétés d'équilibre dans le pore sont, comme pour le méthane, obtenu

dans l'ensemble (μ,V,T). La boîte de simulation est toujours parallélépipédique; les conditions périodiques et la convention d'image minimale sont appliquées dans les deux directions perpendiculaires aux parois. Une simulation annexe en phase *bulk* est réalisée en parallèle pour déterminer la correspondance pression-potentiel chimique. Durant un cycle de simulation GCMC, chacun des quatre type de "mouvement" (déplacement, rotation, insertion, destruction) est réalisé aléatoirement avec la même probabilité. Les mouvements d'insertion/destruction sont biaisés selon la méthode *Configurational-Bias Monte Carlo*[69].

Nous avons tout d'abord comparé des profils de densité de l'eau dans des pores plans graphitiques à la température de T=425 K et à la pression de P=0.05 MPa pour différentes tailles de pores de telle sorte à explorer une grande partie de la région des micropores et pour étudier différentes configurations de structuration du fluide : lorsqu'il y a une ou deux couches fluides distinctement séparées, ou bien encore lorsque deux couches fluides se superposent (Figure 1.11).

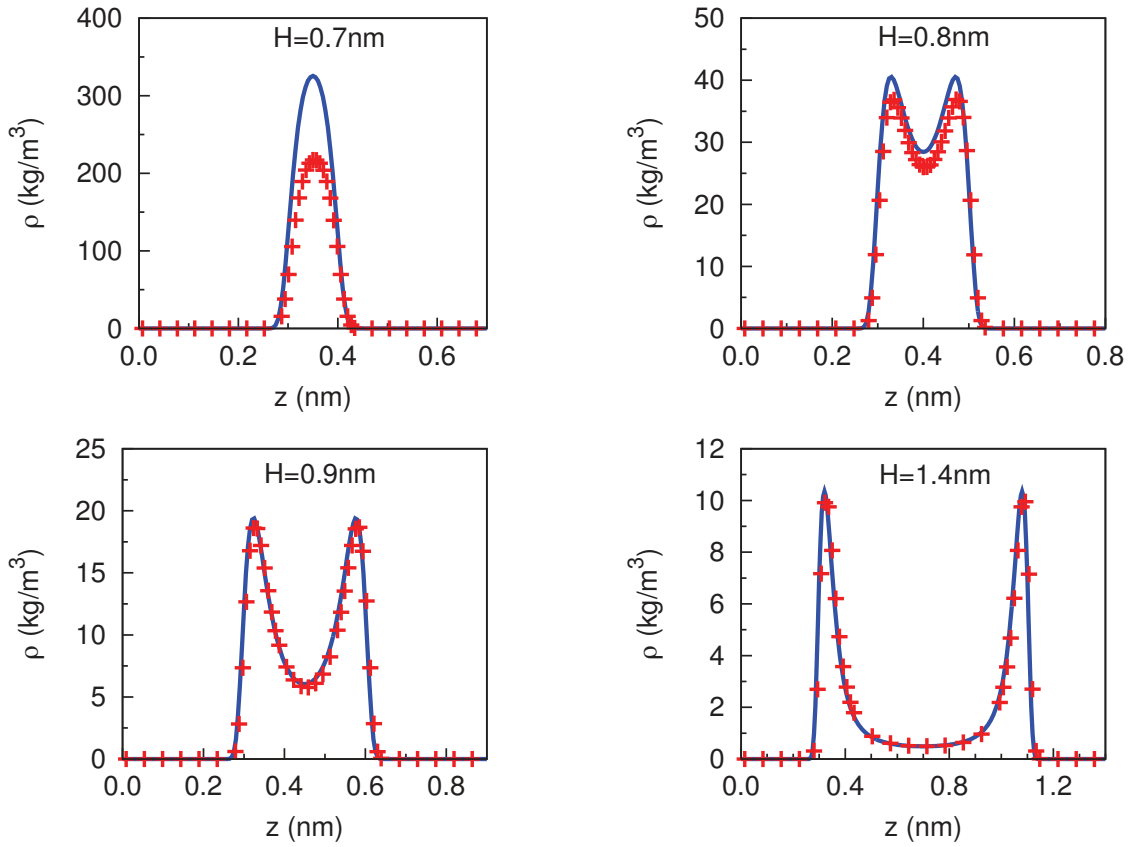

Figure 1.11. Profils de densité de l'eau dans un pore plan graphitique à T=425 K et P=0.05 MPa. Les lignes continues représentent le modèle NLDFT/SAFT-VR et les symboles les calculs GCMC.

Pour l'ensemble des tailles de pores étudiées, on peut voir sur la Figure 1.11 qu'à la fois la théorie et les simulations prédisent d'une part le même nombre de pics d'adsorption et d'autre part, la même localisation pour ces pics. Pour les pores de taille 0.8, 0.9 et 1.4 nm, dans lesquels deux couches fluides peuvent s'accommoder (qu'elles soient séparées ou superposées), les valeurs des densités aux pics d'adsorption calculées avec le modèle NLDFT/SAFT-VR sont en très bon accord avec celles de la simulation moléculaire. Cependant pour le pore le plus étroit (H=0.7 nm), qui correspond au plus petit pore accessible au fluide, les résultats théoriques donnent une densité maximale plus haute que les calculs de simulation moléculaire. Afin de trouver une explication à ces différences, nous avons déterminé le profil de densité de l'eau considérée comme un fluide associatif purement répulsif (c'est-à-dire qu'on ne prend en compte que les termes de sphère dure et d'association sphère dure), en utilisant cependant les mêmes paramètres de fluide que dans la théorie SAFT-VR SW. La comparaison du profil de densité du fluide de sphères dures associatives entre le modèle théorique et la simulation moléculaire est représentée sur la Figure 1.12.

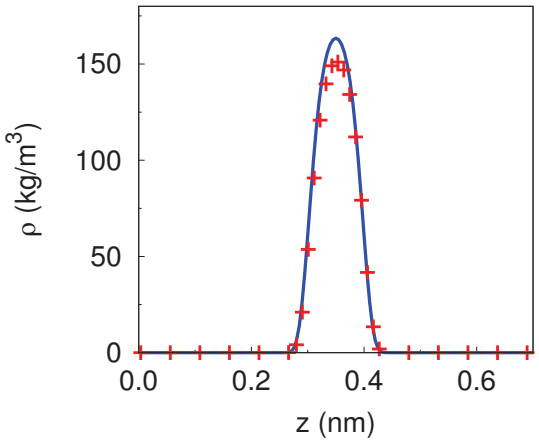

Figure 1.12. Profil de densité d'un fluide de sphères dures associatives à T=425 K et P=0.05 MPa dans un pore de taille H=0.7 nm. La ligne continue représente les résultats du modèle NLDFT/SAFT-VR et les symboles ceux de la simulation moléculaire GCMC.

Les résultats de la Figure 1.12 montrant un très bon accord entre la théorie NLDFT/SAFT-VR et les calculs GCMC, il semblerait donc que les termes dispersifs soient responsables des différences observées lorsqu'il n'y a qu'une seule couche du fluide qui est extrêmement confinée. L'hypothèse la plus probable est que le désaccord provient de l'approximation MF de la DFT. Cependant, il faut être conscient que l'utilisation de l'approximation MF n'est qu'un cas limitant, et qu'à partir d'un pore de taille 0.8 nm, qui est encore un ultra-micropore,

la théorie, avec l'approximation MF, donne des résultats tout à fait satisfaisants comparés aux calculs de simulation moléculaire, et permet de décrire le comportement de l'eau dans une large gamme de micropores. Une approche non MF compliquerait grandement le développement de la théorie NLDFT/SAFT-VR alors que l'approche MF permet tout de même de décrire la quasi totalité des micropores, tout en ayant connaissance de cette limite.

Nous avons également réalisé la même étude de comparaison entre le modèle théorique et les calculs GCMC pour l'adsorption d'eau dans un pore appartenant à la région des mésopores. La Figure 1.13 représente les profils de densité de l'eau à T=425 K dans un pore dont la taille a été fixée à H=3.033 nm pour différentes pressions en dessous de la pression de saturation.

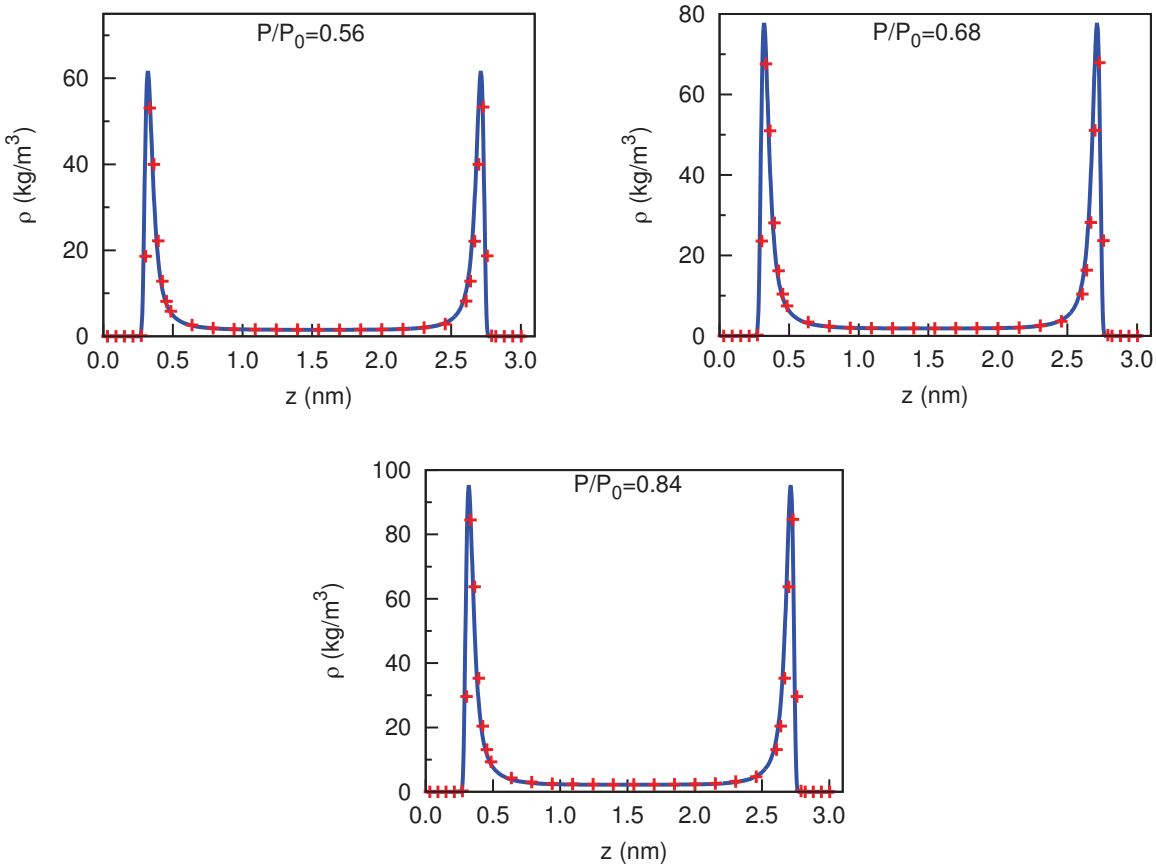

Figure 1.13. Profils de densité de l'eau dans un mésopore plan graphitique de taille 3.033 nm à T=425K. Les lignes continues représentent les résultats du modèle NLDFT/SAFT-VR et les symboles ceux des calculs GCMC.

On peut voir sur la Figure 1.13, comme pour l'ensemble des cas précédents, que les résultats obtenus par le modèle NLDFT/SAFT-VR sont en très bon accord avec les calculs de simulation moléculaire, malgré une légère surestimation au maximum du pic d'adsorption.

La comparaison des résultats théoriques d'adsorption d'eau avec les calculs de GCMC a permis de valider le développement proposé pour le terme d'association dans le cadre du couplage NLDFT/SAFT-VR. Ce modèle théorique a un grand avantage sur les calculs de simulation moléculaire : le temps de calcul. En effet, quand l'obtention d'un profil de densité en simulation moléculaire peut prendre plusieurs jours voire plusieurs semaines, ce temps n'est que de quelques secondes avec le modèle NLDFT/SAFT-VR. Ainsi, la section suivante sera consacrée à une étude plus approfondie du comportement de l'eau confinée uniquement avec le modèle NLDFT/SAFT-VR.

3) Etude du comportement de l'eau en milieu confiné

Le modèle NLDFT/SAFT-VR développé dans ces travaux de thèse a été utilisé pour étudier l'adsorption d'eau en milieu confiné. Nous allons commencer par l'étude de la condensation capillaire et du phénomène d'hystérésis d'adsorption-désorption d'eau qui peut se produire dans les micropores. Ainsi, pour les tailles de micropores étudiées précédemment (0.7, 0.8, 0.9 et 1.4 nm), nous avons calculé l'hystérésis d'adsorption-désorption de l'eau à T=425 K – température pour laquelle la pression de saturation est P_0 = 0.502 MPa. Pour cela, comme lors de l'étude du méthane, à une pression donnée, le profil de densité d'équilibre obtenu à la pression précédente est utilisé comme distribution initiale. Nous avons représenté sur la Figure 1.14 la quantité adsorbée moyenne par unité de surface N en fonction de la pression réduite P/P_0. Elle est définie par

$$N = \left(\frac{1}{N_A}\right)\frac{1}{2}\int_0^H \rho(z)dz \qquad (1.114)$$

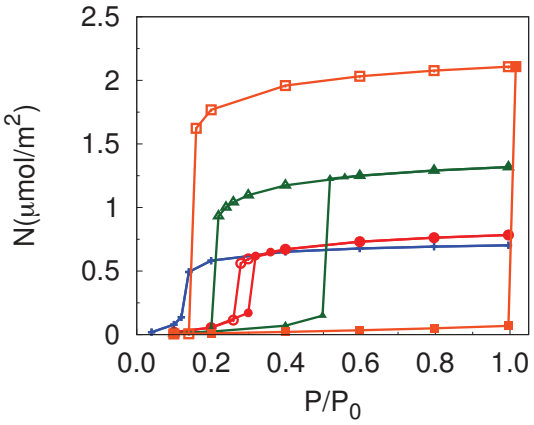

Figure 1.14. Hystérésis d'adsorption-désorption de l'eau dans des micropores plans graphitiques déterminés par le modèle NLDFT/SAFT-VR à T=425 K, pour des pores de taille 0.7 nm (croix), 0.8 nm (cercles), 0.9 nm (triangles) et 1.4 nm (carrés). Les symboles pleins représentent l'adsorption, les symboles vides la désorption.

On peut noter sur la Figure 1.14 que dans le pore le plus étroit (H=0.7 nm), la condensation capillaire se produit remarquablement tôt (à environ P/P_0 = 0.1) et cela peut expliquer qu'aucune hystérésis n'apparaisse lors de la description de la désorption. On peut également observer qu'à mesure que la taille du pore augmente, la pression correspondant à la transition de condensation capillaire augmente également jusqu'à une certaine taille de pore à partir de laquelle il n'y plus de condensation capillaire mais simplement une condensation à la pression de saturation car il n'y a alors plus d'effet du confinement sur l'équilibre thermodynamique du fluide. D'autre part, une fois que s'est produite la condensation, lors de la description de la désorption, la pression à laquelle se produit l'évaporation capillaire reste relativement constante quelle que soit la taille du pore. Ainsi, on observe qu'à mesure que la taille du pore augmente, l'hystérésis d'adsorption-désorption d'eau augmente aussi avant de se stabiliser (à partir de la taille du pore pour laquelle l'eau se condense à la pression de saturation).

Afin d'étudier les effets de la température sur les déplacements des équilibres de phase, nous avons représenté sur la Figure 1.15 la pression réduite à laquelle se produit la condensation capillaire en fonction de la taille du pore pour plusieurs températures entre 350 K et 500 K, ainsi que sur la Figure 1.16 la plus grande taille de pore H_{max} pour laquelle est observée une condensation capillaire en fonction de la température.

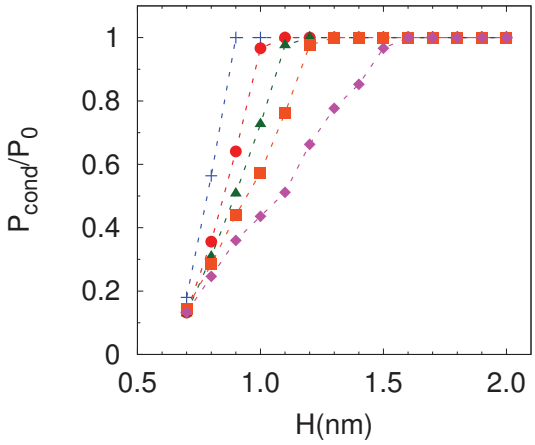

Figure 1.15. Pression de condensation réduite de l'eau en fonction de la taille du pore à T=350 K (croix), T=400 K (cercles), T=425 K (triangles), T=475K (carrés) et T=500K (losanges) déterminée avec le modèle NLDFT/SAFT-VR.

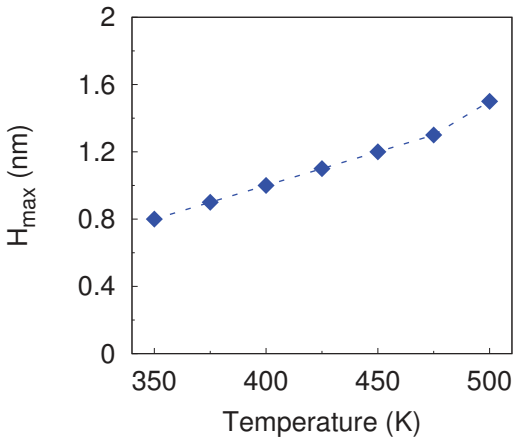

Figure 1.16. Plus grande taille de pore H_{max} pour laquelle il peut se produire une condensation capillaire en fonction de la température.

On peut observer sur la Figure 1.15, qu'à mesure que la température augmente, la gamme de micropores dans lesquels peut se produire une condensation capillaire augmente également. Ce comportement de l'eau confinée est une information importante et pertinente se dégageant des Figures 1.15 et 1.16. En effet, ce phénomène de remplissage des pores en fonction de la température et de la taille des pores peut faire de l'eau une molécule sonde intéressante pour la caractérisation de matériaux microporeux.

Enfin, nous avons également voulu étudier l'influence sur l'adsorption d'eau de sites d'activation présents sur la surface du solide. En effet, généralement les charbons actifs ne sont pas uniquement composés d'atomes de carbone, mais présentent à leur surface quelques

atomes d'autre nature, et particulièrement des atomes d'oxygène. En présence d'eau, ces atomes peuvent former des liaisons hydrogène et ainsi favoriser l'adsorption. Cette activation de la surface qui améliore l'affinité de l'eau avec la surface solide peut avoir des conséquences non seulement sur la quantité d'eau finalement adsorbée mais également sur le déplacement des transitions de phase. Des travaux de recherche sur l'adsorption d'eau sur des surfaces activées ont déjà été menés en utilisant la simulation moléculaire[70–76], mais encore très rarement par étude DFT[77]. En simulation moléculaire, des atomes d'oxygène peuvent être placés sur la surface graphitique (avec une certaine densité de site) et ainsi créer des liaisons hydrogène avec les sites présents sur les molécules d'eau. Dans notre modèle théorique, où la densité est traitée comme une variable continue, il n'est pas possible de traiter des sites discrets sur des surfaces en deux dimensions. Ainsi, en première approximation, nous proposons de simuler l'ensemble des sites d'activation présents sur une surface par un potentiel intégré qui vient s'ajouter au potentiel externe, de la même façon qu'un potentiel de Lennard-Jones devient le potentiel de Steele lorsqu'il est intégré. L'ensemble des sites d'activation d'une surface est alors pris en compte dans un potentiel d'attraction entre ce "mur" virtuel et les molécules d'eau. Pour cela, nous considérons deux surfaces homogènes S contenant chacune une densité surfacique de sites d'activation identique ρ_{site}, placées à une distance $z_{site} = 0.5\sigma$ de chaque surface graphitique à l'intérieur des pores. Le potentiel d'interaction intégré ϕ^{HB} entre une molécule d'eau et la surface de sites d'activation est alors défini par

$$\phi^{HB} = \int_S \rho_{site} u^{O-H} dS \tag{1.115}$$

où le potentiel d'interaction entre une molécule d'eau et un site u^{O-H} est un SW, d'amplitude ε_{HB} c'est-à-dire correspondant à la même interaction qu'entre deux molécules d'eau au sein du fluide. Ainsi,

$$u^{O-H} = \begin{cases} -\varepsilon_{HB} & si \;\; r < \sigma_{HB} \\ 0 & autrement \end{cases} \tag{1.116}$$

où σ_{HB} est défini par

$$\sigma_{HB} = \left(\frac{3}{4\pi} \kappa_{HB} \right)^{1/3} \tag{1.117}$$

Par intégration de l'équation (1.115), nous obtenons

$$\phi^{HB}(z) = \begin{cases} -\rho_{site}\pi\varepsilon_{HB}\left(\sigma_{HB}^2 - \left|z - z_{site}\right|^2\right) & si \ \left|z - z_{site}\right| < \sigma_{HB} \\ 0 \ si \ \left|z - z_{site}\right| > \sigma_{HB} \end{cases} \tag{1.118}$$

Afin de tester ce modèle, nous avons comparé l'isotherme de désorption de l'eau dans un charbon activé avec des résultats de simulation moléculaire GCMC issus des travaux de Müller *et al.*[70]. La Figure 1.17 représente la quantité moyenne d'eau adsorbée par unité de surface à la température de T=300 K (P_0=3.536 kPa) par un charbon activé avec une densité de sites ρ_{site}=1 nm^{-2}.

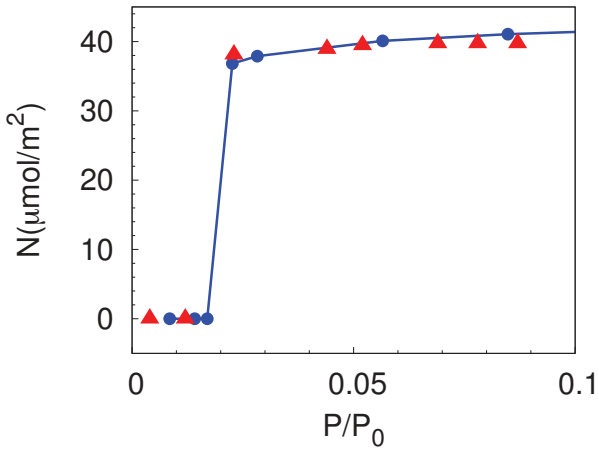

Figure 1.17. Isotherme de désorption de l'eau à 300 K dans un pore plan graphitique activé de taille 2 nm avec une densité de sites de 1 nm^{-2}. Les cercles représentent les résultats obtenus avec le modèle NLDFT/SAFT-VR et les triangles les résultats de simulation moléculaire de Muller *et al.*[70].

On peut observer sur la Figure 1.17 que l'approche très simple que nous avons proposé pour intégrer des sites d'activation, permettant des liaisons hydrogène entre les sites et les molécules d'eau, donne des résultats en excellent accord avec les calculs GCMC que ce soit en terme de quantités adsorbées, ou bien de pression à laquelle se produit la transition de phase correspondant à l'évaporation capillaire, durant le processus de désorption.

Ayant validé notre approche par la comparaison précédente, nous avons étudié l'influence de la densité de sites sur le comportement de l'eau lors du phénomène d'adsorption (ou de désorption) en utilisant le modèle NLDFT/SAFT-VR avec les sites d'activation. D'après les travaux de Müller *et al.*[70], il a été expérimentalement observé que la densité de sites dans un charbon actif varie typiquement entre 0.2 nm^{-2} et 1.4 nm^{-2}. La Figure 1.18 représente des isothermes d'adsorption d'eau dans un micropore de taille 0.9 nm à 425 K pour des surfaces activées avec des densités de site variant entre 0 nm^{-2} (surface non activée) et 1.2 nm^{-2}.

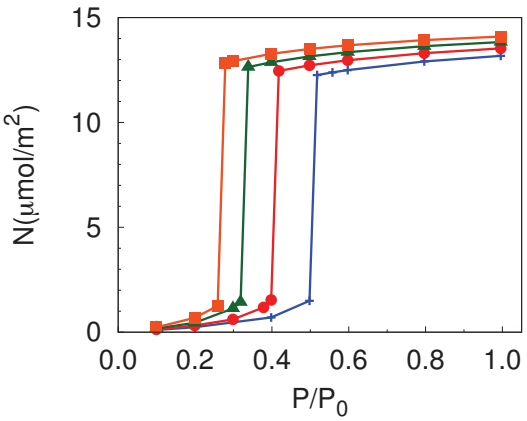

Figure 1.18. Isothermes d'adsorption d'eau dans un micropore de taille H=0.9 nm à T=425 K, pour des surfaces non activées (croix), et des surfaces activées avec une densité de sites de 0.4 nm^{-2} (cercles), 0.8 nm^{-2} (triangles) et 1.2 nm^{-2} (carrés).

Il peut être observé sur la Figure 1.18 que l'activation favorise non seulement l'adsorption d'eau mais également sa condensation dans le pore. Pour obtenir plus d'information sur les déplacements d'équilibre induits par les sites d'activation présents sur les surfaces, nous avons représenté sur la Figure 1.19 les pressions auxquelles se produisent la condensation et l'évaporation capillaires en fonction de la densité de sites dans le pore de taille 0.9 nm à 425K.

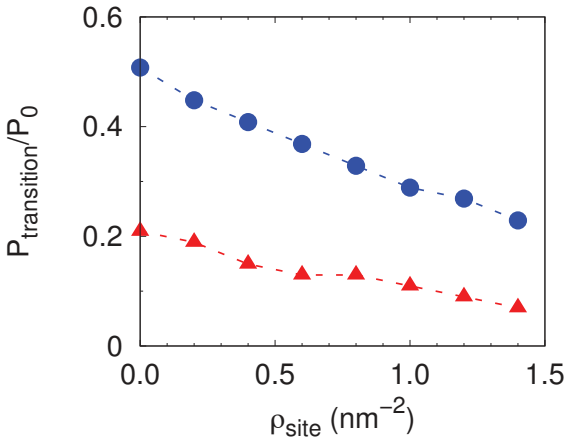

Figure 1.19. Pressions de condensation (cercles) et d'évaporation (triangles) réduites de l'eau en fonction de la densité de sites dans un pore de taille 0.9 nm^{-2} à 425 K.

Ainsi, les Figures 1.18 et 1.19 indiquent que la présence des sites d'activation augmente l'affinité des molécules d'eau avec les parois solides en créant des liaisons hydrogène, induisant l'augmentation de la quantité adsorbée et un décalage de la condensation capillaire vers des pressions plus basses. On peut également voir sur la Figure 1.19, que si l'on compare à la désorption d'eau sur des surfaces non-activées, à mesure que la densité de sites augmente, la pression à laquelle se produit l'évaporation capillaire diminue. De plus, la différence entre les pressions de condensation et d'évaporation se réduit lorsque l'on augmente la densité de sites.

Nous avons vu précédemment, lors de l'étude de l'adsorption d'eau sur des surfaces non activées, que la condensation capillaire n'apparaissait que pour certaines tailles de pores, toutes comprises dans la gamme des micropores. Pour voir si la densité de sites a un effet sur le comportement de l'eau dans les mésopores, nous avons représenté sur la Figure 1.20 les isothermes d'adsorption d'eau dans un pore de taille 3.033 nm à 425 K pour des surfaces activées avec des densités de sites comprises entre 0.4 nm^{-2} et 1.2 nm^{-2} ainsi que le cas de surfaces non activées.

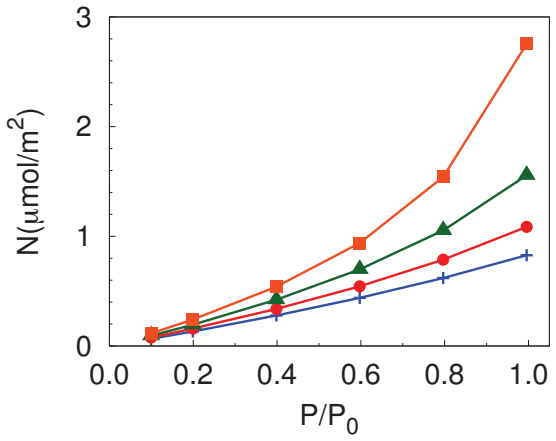

Figure 1.20. Isothermes d'adsorption de l'eau dans un mésopore graphitique de taille 3.033 nm à 425 K pour des surfaces non activées (croix), et des surfaces activées avec une densité de sites de 0.4 nm^{-2} (cercles), 0.8 nm^{-2} (triangles) et 1.2 nm^{-2} (carrés).

On observe sur la Figure 1.20 qu'en ajoutant des sites d'activation, quelle que soit leur densité, il n'y a toujours pas apparition de condensation capillaire dans ce mésopore mais seulement une augmentation de la quantité adsorbée à mesure que la densité de sites augmente.

Le modèle NLDFT/SAFT-VR que nous avons développé est capable de décrire le comportement en milieu confiné des monomères non-associatifs (méthane) et associatifs (eau) purs. Pour une étude complète de l'adsorption d'eau et de méthane, il reste maintenant à étudier l'adsorption du mélange binaire {eau-méthane}.

D. Étude du mélange eau/méthane en milieu confiné

1) Théorie

Pour exprimer l'énergie libre du mélange {eau-méthane} par couplage de l'équation SAFT-VR et une DFT non-locale, c'est-à-dire utilisant des WDA, nous nous sommes inspirés des travaux développés par Llovell *et al.*[29] dans lesquels a été étendue l'approche de Gloor *et al.*[27] pour l'étude de mélanges en phase inhomogène avec des LDA, principalement pour décrire les équilibres de phases ainsi que les tensions interfaciales des mélanges considérés. Considérant toujours une approximation MF, l'énergie libre totale du mélange {eau-méthane} s'écrit de la façon suivante :

$$A\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = A^{ideal}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] + A^{HS}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] + A_1^{sr}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] + A_2\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] + A^{att}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] + A^{assoc}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] \quad (1.119)$$

où la notation $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$ désigne l'ensemble des densités de chacun des composants du mélange. Ici, il s'agit de reformuler l'approche de Llovell *et al.*[29] en tenant compte des WDA introduites dans les parties B et C pour la description des termes d'interaction entre monomères et entre sites d'association d'un mélange binaire {eau-méthane}. Chacun des termes intervenant dans l'équation (1.119) est à présent détaillé.

a) <u>Terme idéal</u>

Ce terme de référence ne rendant pas compte d'interaction entre les molécules, quelle qu'en soit l'espèce, il est simplement la somme des contributions idéales de chacun des composants. Son expression est donnée par[2]

$$A^{ideal}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = Nk_BT\sum_{i=1}^{n} x_i\left[\ln\left(\rho_i(\mathbf{r})\Lambda_i^3\right) - 1\right] \quad (1.120)$$

b) Terme sphères dures

L'énergie libre d'un mélange de sphères dures dans l'approche de Llovell *et al.*[29] est donnée par

$$A^{HS}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) a^{HS}\left(\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right) \tag{1.121}$$

où le terme $a^{HS}(\{\rho_i(\mathbf{r})\})$ est donné par l'équation (1.37).

Tout comme pour les corps purs, pour exprimer cette fonctionnelle dans l'approximation WDA, l'expression de la MFMT[35,37] est utilisée avec les densités lissées $n_\alpha(\mathbf{r})$:

$$A^{HS}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = k_B T \int d\mathbf{r}\left[\Phi^{HS,s}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\} + \Phi^{HS,v}\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\right\}\right] \tag{1.122}$$

où les termes $\Phi^{HS,s}$ et $\Phi^{HS,v}$ sont respectivement donnés par les équations (1.79) et (1.80). Les densités lissées du mélange sont à présent définies par

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} n_{\alpha,i}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{1.123}$$

où les fonctions poids $\omega_i^{(\alpha)}$ propres à chaque composant sont données par

$$\omega_i^{(2)}(\mathbf{r}) = \pi\sigma_i^2 \omega_i^{(0)}(\mathbf{r}) = 2\pi\sigma_i \omega_i^{(1)}(\mathbf{r}) = \delta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \tag{1.124}$$

$$\omega_i^{(3)}(\mathbf{r}) = \Theta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \tag{1.125}$$

$$\omega_i^{(v_2)}(\mathbf{r}) = 2\pi\sigma_i \omega_i^{(v_1)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)\delta\left(\frac{\sigma_i}{2} - r\right) \tag{1.126}$$

c) Termes dispersifs (A_1^{sr}, A_2)

Les contributions dispersives dans le cadre des travaux de Llovell *et al.*[29] sont données par

$$A_1^{sr}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_1^{sr(ij)}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.127}$$

où le terme $a_1^{sr(ij)}(\rho(\mathbf{r}))$ apparaît du fait de la considération de l'approximation MF. Son expression est la suivante pour un potentiel SW

$$a_1^{sr(ij)} = -\rho\alpha_{ij}^{VdW}\left(g_0^{HS}\left[\sigma_x;\xi_x^{eff}\right]-1\right) \tag{1.128}$$

où la constante de van der Waals et la fonction de distribution radiale de paire sont respectivement données par les équations (1.40) et (1.41), et

$$A_2\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = \frac{1}{k_B T}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_2^{(ij)}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.129}$$

où le terme $a_2^{(ij)}(\rho(\mathbf{r}))$ est donné par l'équation (1.47).

La transformation de chacune des fonctionnelles de l'énergie libre des contributions dispersives pour introduire des WDA est réalisée par l'utilisation de l'approche CG qui a montré les meilleurs résultats lors de l'étude du méthane pur. De la même façon que pour les densités lissées de la FMT, la densité pondérée CG du mélange est définie par la somme des densités pondérées de chacun des composants du mélange :

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n}\bar{\rho}_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n}\frac{3}{4\pi\sigma_i^3}\int d\mathbf{r}\rho_i(\mathbf{r})\Theta\left(\sigma_i - |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right) \tag{1.130}$$

Ainsi, le terme de perturbation au premier ordre est donné par

$$A_1^{sr}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_1^{sr(ij)}\left(\bar{\rho}(\mathbf{r})\right) \tag{1.131}$$

où le terme $a_1^{sr(ij)}$ est maintenant donné par

$$a_1^{sr(ij)}\left(\overline{\rho}(\mathbf{r})\right) = -\overline{\rho}\alpha_{ij}^{VdW}\left[g_0^{HS}\left(\sigma_x;\overline{\xi_x^{eff}}\right)-1\right] \tag{1.132}$$

avec

$$g_0^{HS}\left(\sigma_x;\overline{\xi_x^{eff}}\right) = \frac{1-\overline{\xi_x^{eff}}/2}{\left(1-\overline{\xi_x^{eff}}\right)^3}, \tag{1.133}$$

$$\overline{\xi_x^{eff}} = c_1\left(\lambda_{ij}\right)\overline{\xi_x} + c_2\left(\lambda_{ij}\right)\overline{\xi_x}^2 + c_3\left(\lambda_{ij}\right)\overline{\xi_x}^3 \tag{1.134}$$

et

$$\overline{\xi_x} = \frac{\pi}{6}\overline{\rho}\sigma_x^3 \tag{1.135}$$

Quant au terme de perturbation au second ordre, dans l'approche CG pour les mélanges, il est donné par

$$A_2\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = \frac{1}{k_B T}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}x_i x_j a_2^{(ij)}\left(\overline{\rho}(\mathbf{r})\right) \tag{1.136}$$

où le terme $a_2^{(ij)}$ est

$$a_2^{(ij)}\left(\overline{\rho}(\mathbf{r})\right) = \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}\overline{K}^{HS}\left\{\overline{\xi_\alpha}\right\}\overline{\rho}(\mathbf{r})\frac{\partial a_1^{(ij)}\left(\rho(\mathbf{r})\right)}{\partial\rho(\mathbf{r})} \tag{1.137}$$

La compressibilité isotherme K^{HS} est toujours exprimée à partir des variables de la SPT mais évaluée à partir de la densité pondérée CG. Les variables SPT sont alors données par

$$\overline{\xi_\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{6}\overline{\rho}(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n}x_i\sigma_i^\alpha \tag{1.138}$$

et la compressibilité isotherme :

$$\overline{K}^{HS}\left\{\overline{\xi_\alpha}\right\} = \frac{\overline{\xi}_0\left(1-\overline{\xi}_3\right)^4}{\overline{\xi}_0\left(1-\overline{\xi}_3\right)^2 + 6\overline{\xi}_1\overline{\xi}_2\left(1-\overline{\xi}_3\right) + 9\overline{\xi}_2^3} \tag{1.139}$$

tandis que le terme $a_1^{(ij)}$ s'écrit

$$a_1^{(ij)}\left(\overline{\rho}(\mathbf{r})\right) = -\overline{\rho}\alpha_{ij}^{VdW} g_0^{HS}\left(\sigma_x ; \overline{\xi_x^{eff}}\right) \tag{1.140}$$

d) <u>Terme attractif</u>

Dans l'approximation MF utilisée dans le cadre de ce développement NLDFT/SAFT-VR, l'expression de l'énergie libre attractive est écrite de la même façon que dans les travaux de Llovell *et al.*[29]

$$A^{att}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\phi_{ij}^{att}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|\right) \tag{1.141}$$

où ϕ_{ij}^{att} est la partie attractive du potentiel d'attraction SW défini par l'équation (1.30).

e) <u>Terme d'association</u>

Dans les travaux de Llovell *et al.*[29], l'énergie libre due aux interaction entre les sites d'association est

$$A^{assoc}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = k_B T\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{n} x_i a_i^{assoc}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.142}$$

où le terme a_i^{assoc} est donné de manière générale par

$$a_i^{assoc} = \sum_{a=1}^{s}\left(\ln X_a^{(i)} - \frac{X_a^{(i)}}{2} + \frac{1}{2}\right) \tag{1.143}$$

De même que lors de l'étude de l'eau pure, on a choisi de suivre l'approche de Yu et Wu[36] pour exprimer cette fonctionnelle à l'aide des densités lissées de la FMT

$$A^{assoc}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = k_B T \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^{n} n_{0,i}(\mathbf{r})\xi_i(\mathbf{r}) a_i^{assoc}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.144}$$

De plus, l'eau étant le seul composant associatif dans le mélange, il ne sera question que d'auto-association entre molécules d'eau. Ainsi, lorsque les molécules de méthane sont considérées, que ce soit une interaction entre elles ou avec les molécules d'eau, cette contribution est nulle. L'équation (1.144) peut alors s'écrire

$$A^{assoc}\left[\left\{\rho_i(\mathbf{r})\right\}\right] = k_B T \int d\mathbf{r} n_{0,H_2O}(\mathbf{r})\xi_{H_2O}(\mathbf{r}) a_{H_2O}^{assoc}\left(\rho(\mathbf{r})\right) \tag{1.145}$$

où le terme a_{H2O}^{assoc} est toujours donné par l'équation (1.51), avec cependant la fraction de sites non associés écrite avec les densités lissées de la FMT, comme pour l'eau pure :

$$X_a(\mathbf{r}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 n_{0,H_2O}\xi_{H_2O}\Delta^{H_2O-H_2O}}}{4 n_{0,H_2O}\xi_{H_2O}\Delta^{H_2O-H_2O}} \tag{1.146}$$

Même si dans notre système, seule l'auto-association d'eau intervient, il ne faut pas oublier la présence du méthane. Celui-ci a une influence sur l'association entre deux sites des molécules d'eau, et sa présence intervient dans certains termes des fonctions présentes dans le terme $\Delta^{H2O-H2O}$, avec, par exemple, l'utilisation des densités lissées du mélange dans la fonction de distribution radiale de paire. La suite des équations sera écrite de manière générale, avant d'appliquer le cas particulier à l'équation (1.146).

Ainsi, le paramètre Δ^{ij} caractérisant l'interaction entre deux sites est donné par l'équation (1.53), mais où la fonction radiale de distribution de paire au contact $g_{ij}^{SW}(\sigma_{ij})$ va d'une part être exprimée à partir de l'expression de Yu et Wu[36] avec les densités lissées de la FMT pour la partie sphère dure g_{ij}^{HS}, et d'autre part par l'utilisation de la densité pondérée CG pour le

terme de perturbation à l'ordre 1. Il s'agit donc de l'extension aux mélanges de l'approche proposée pour les corps purs lors de l'étude de l'eau confinée. Ainsi, nous obtenons

$$g_{ij}^{SW}\left(\sigma_{ij}\right) = g_{ij}^{HS}\left(\sigma_{ij};\left\{n_\alpha\right\}\right) + \beta\varepsilon_{ij} g_1^{ij}\left(\sigma_{ij};\overline{\rho}\right) \tag{1.147}$$

où l'expression de la fonction radiale de distribution de paire des sphères dures, donnée par l'équation (1.87) pour les corps purs, est généralisée pour les mélanges

$$g_{ij}^{HS}\left(\sigma_{ij};\left\{n_\alpha\right\}\right) = \frac{1}{1-n_3} + \frac{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}\frac{n_2\zeta}{2\left(1-n_3\right)^2} + \left(\frac{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}\right)^2 \frac{n_2^2\zeta}{18\left(1-n_3\right)^3} \tag{1.148}$$

et le terme de perturbation au premier ordre est donné par

$$g_1^{ij}\left(\sigma_{ij};\overline{\rho}\right) = \frac{1}{2\pi\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3}\left[3\frac{\partial a_1^{(ij)}\left(\overline{\rho}\left(\mathbf{r}\right)\right)}{\partial\overline{\rho}\left(\mathbf{r}\right)} - \frac{\lambda_{ij}}{\overline{\rho}\left(\mathbf{r}\right)}\frac{\partial a_1^{(ij)}\left(\overline{\rho}\left(\mathbf{r}\right)\right)}{\partial\lambda_{ij}}\right] \tag{1.149}$$

où le terme a_1^{ij} est calculé avec l'équation (1.140).

Après obtention de l'ensemble des contributions à l'énergie libre du mélange {eau+méthane}, il suffit, pour déterminer les profils de densité des deux composés à l'équilibre dans le pore, de minimiser le grand potentiel par rapport à chacune des distributions de densité. Autrement dit, il faut résoudre le système d'équations suivant :

$$\frac{\delta\Omega\left[\left\{\rho_j\left(\mathbf{r}\right)\right\}\right]}{\delta\rho_i\left(\mathbf{r}\right)} = \frac{\delta A\left[\left\{\rho_j\left(\mathbf{r}\right)\right\}\right]}{\delta\rho_i\left(\mathbf{r}\right)} + V_{ext,i}\left(\mathbf{r}\right) - \mu_i \quad \forall \ i \tag{1.150}$$

où $V_{ext,i}$ est le potentiel extérieur représentant l'interaction entre les parois solides et chacun des composants i du mélange, choisi comme le potentiel de Steele créé par chacune des parois (équation (1.61)).

2) Validation par comparaison à la simulation moléculaire

De la même façon que pour l'étude des corps purs, l'extension du développement NLDFT/SAFT-VR a été validé en comparant des profils de densité à des calculs de simulation moléculaire de type GCMC. Pour cela, les méthodes Monte-Carlo décrites pour les corps purs (parties B et C) sont généralisées aux mélanges.

Les calculs de simulation moléculaire ne nous servant qu'à valider la théorie que nous avons établie dans la partie précédente, nous avons comparé des profils de densité du mélange {eau+méthane}pour plusieurs compositions, à la température de 425 K, sous une pression de 0.1MPa (c'est-à-dire en dessous de la pression de rosée pour cette température[78]) dans un pore de taille 1.5 nm (Figure 1.21).

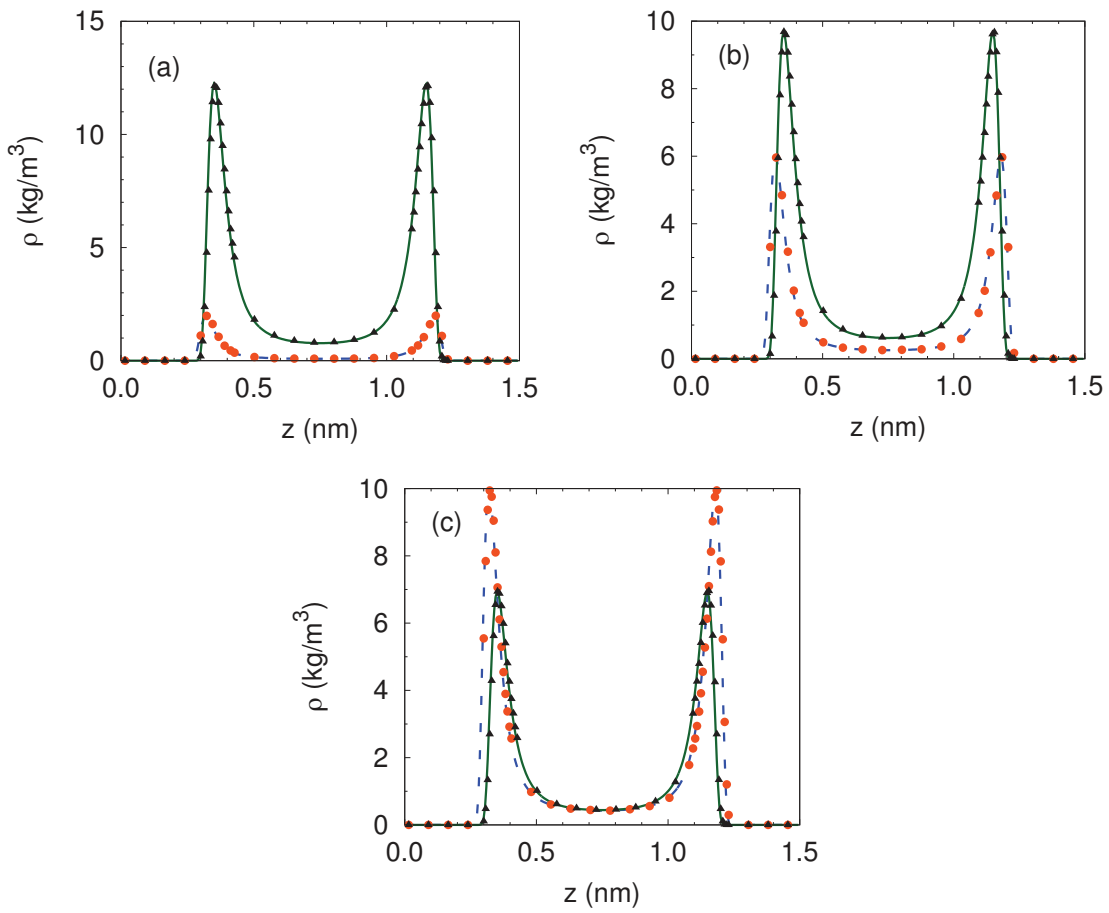

Figure 1.21. Profils de densité de l'eau déterminés par le modèle NLDFT/SAFT-VR (ligne pointillée) et les simulations GCMC (cercles) et du méthane déterminés par le modèle NLDFT/SAFT-VR (ligne continue) et les simulations GCMC (triangles) pour un mélange {eau-méthane} dont les fractions initiales sont 90% méthane/10% eau(a), 70% méthane/30% eau (b), 50% méthane/50% eau (c).

On peut ainsi voir sur la Figure 1.21, que quelles que soient les proportions initiales d'eau et de méthane dans le mélange, les profils de densité de chacun des composants obtenus par le modèle NLDFT/SAFT-VR sont en excellent accord avec ceux obtenus par simulation moléculaire. Ainsi, cela nous permet de conclure sur la validité de notre modèle qui, il faut le rappeler, est utilisé de façon purement prédictive puisqu'il n'y a aucun ajustement de paramètres d'interaction entre les molécules fluides qu'elles soient de même espèce ou d'espèces différentes.

Par ailleurs, on peut voir sur la Figure 1.21 que les pics d'adsorption de l'eau et du méthane apparaissent décalés. Ceci est également observé lorsque l'on représente la fraction molaire de chacun des composants dans les conditions décrites ci-dessus (Figure 1.22).

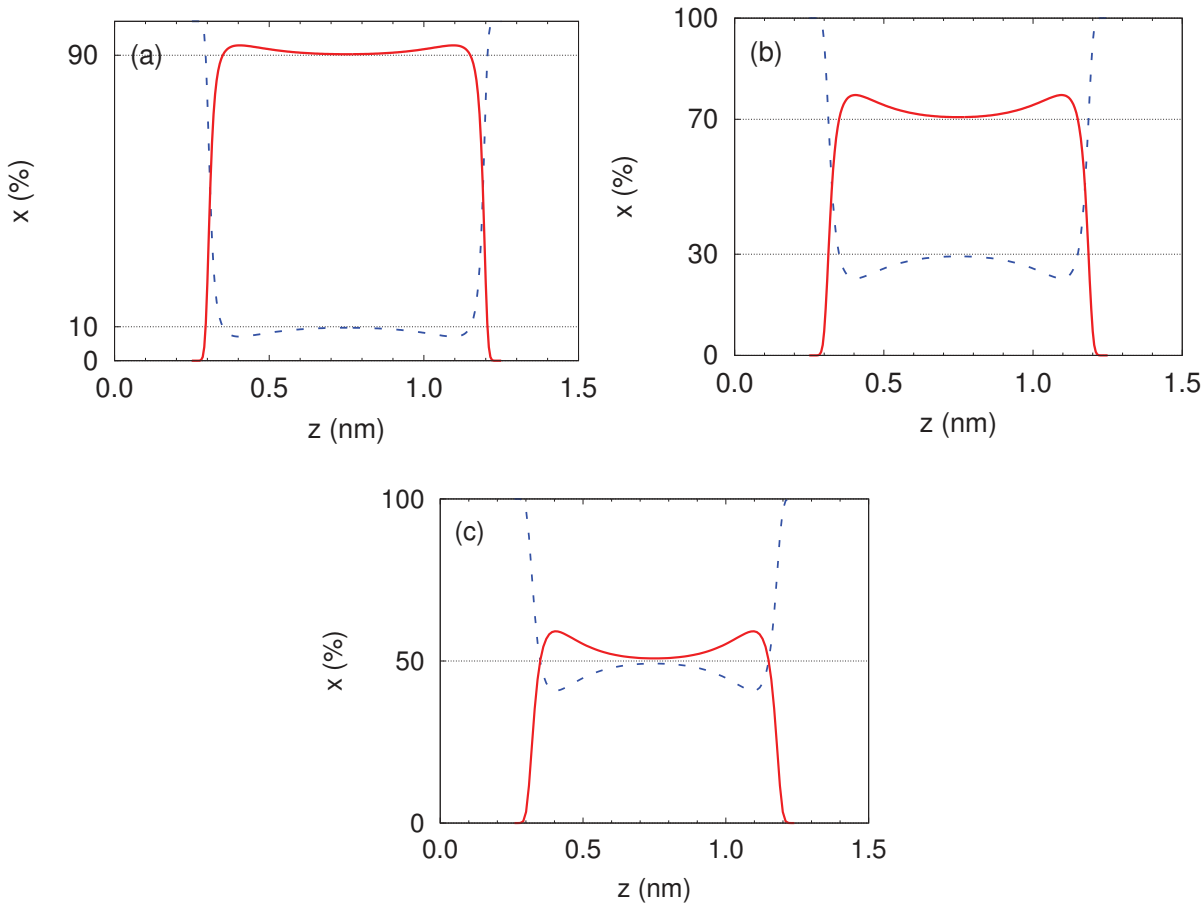

Figure 1.22. Fraction molaire locale de l'eau (pointillés) et du méthane (trait plein) dans un pore plan graphitique de taille 1.5 nm, à 425 K et 0.1 MPa. Les fractions initiales des composés sont 90% méthane/10% eau (a), 70% méthane/30% eau (b) et 50% méthane/50% eau (c).

Les observations des Figures 1.21 et 1.22 peuvent être trompeuses sur l'interprétation de la mouillabilité du substrat. En effet, la molécule d'eau ayant un diamètre plus petit que celui du méthane, et étant donné que nous représentons les centres de gravité des molécules lorsque nous traçons le profil de densité de chacun des composants, il apparaît alors que les molécules de méthane et d'eau se répartissent en réalité sur les mêmes couches fluides. La Figure 1.21 montre également, qu'au niveau des pics d'adsorption, les proportions d'eau et de méthane ne sont plus identiques aux compositions initiales. Cela est particulièrement visible sur la Figure 1.21(c) dont le mélange {eau + méthane} est équimolaire dans la phase *bulk* : on voit alors qu'au niveau des pics d'adsorption, il y a plus d'eau que de méthane.
En réalité, c'est un effet géométrique de l'interaction entre chaque composant et le solide (puisque l'on a $\sigma_{H2O/graphite} < \sigma_{CH4/graphite}$) et non pas de son intensité (ε_{sf}) – et donc de l'hydrophobicité ou hydrophilicité de la surface - qui est responsable de la répartition des centres de gravité du méthane et de l'eau dans les pores.

3) Etude du comportement du mélange eau/méthane en milieu confiné

L'extension du modèle NLDFT/SAFT-VR pour l'étude des mélanges binaires {eau+méthane} a été validée précédemment par comparaison à des résultats de simulation moléculaire. Ainsi, nous sommes à présent capable de mener une étude plus complète de l'adsorption du mélange {eau+méthane} en milieu confiné. Pour cela, deux phénomènes seront analysés : l'influence de l'hydrophobicité ou de l'hydrophilicité du solide sur l'adsorption de l'eau (et donc du méthane) et la sélectivité du solide graphitique.

a) Influence du potentiel extérieur

Afin d'étudier l'effet de l'affinité du solide avec l'eau sur l'adsorption à la fois de l'eau et du méthane, nous avons tout d'abord considéré les conséquences d'une paroi solide rendue plus hydrophobe. Pour cela, nous avons ajouté un paramètre ajustable pour le calcul de $\varepsilon_{solide/eau}$, qui représente l'interaction entre le solide et l'eau. Pour le calcul de cette valeur pour l'interaction entre les molécules d'eau et les parois solides, la règle de Lorentz-Berthelot est modifiée comme suit

$$\varepsilon_{sf} = (1-k)\sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}} \qquad (1.151)$$

où la valeur du paramètre k est comprise entre 0 et 1. Pour produire un effet d'hydrophobicité des parois solides, la valeur du paramètre k est augmentée au fur et à mesure, sans que l'interaction solide-méthane ne soit changée. Nous avons représenté les profils de densité de l'eau (a) et du méthane (b) dans des pores de taille 1.5 nm (Figure 1.23) et 0.9 nm (Figure 1.24) à T=425 K et P=0.1 MPa pour plusieurs valeurs du paramètre k : 0, 0.25 et 0.5.

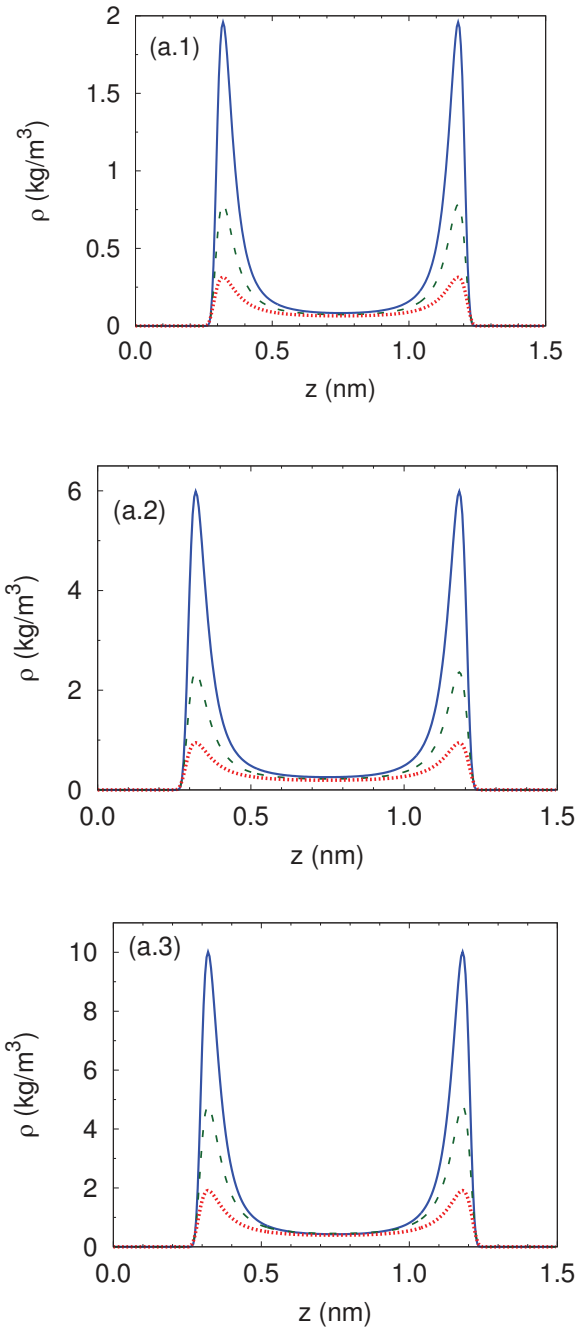

Figure 1.23.a. Profils de densité de l'eau dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 1.5 nm en fonction du paramètre k : k=0 (ligne continue), k=0.25 (tirets), k=0.5 (pointillés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (a.1), 30%-70% (a.2) et 50%-50% (a.3).

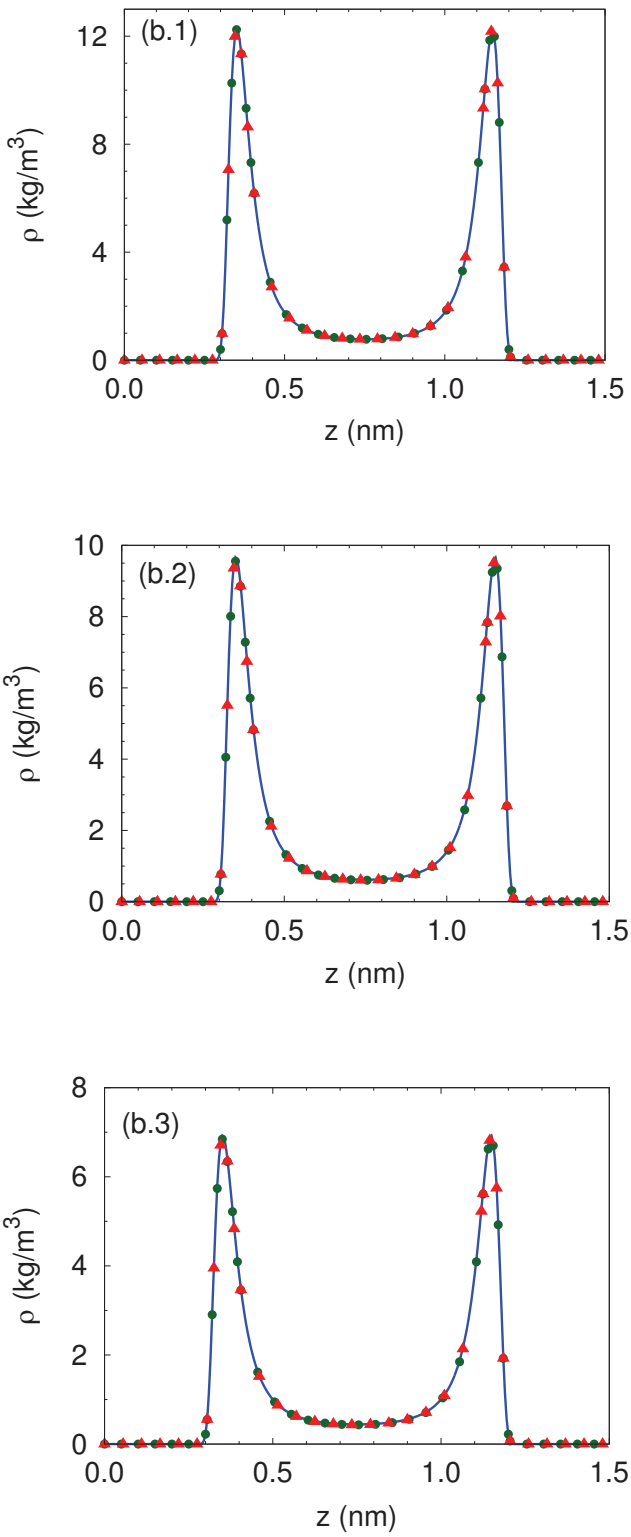

Figure 1.23.b. Profils de densité du méthane dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 1.5 nm en fonction du paramètre k : k=0 (ligne continue), k=0.25 (cercles), k=0.5 (triangles) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (b.1), 30%-70% (b.2) et 50%-50% (b.3).

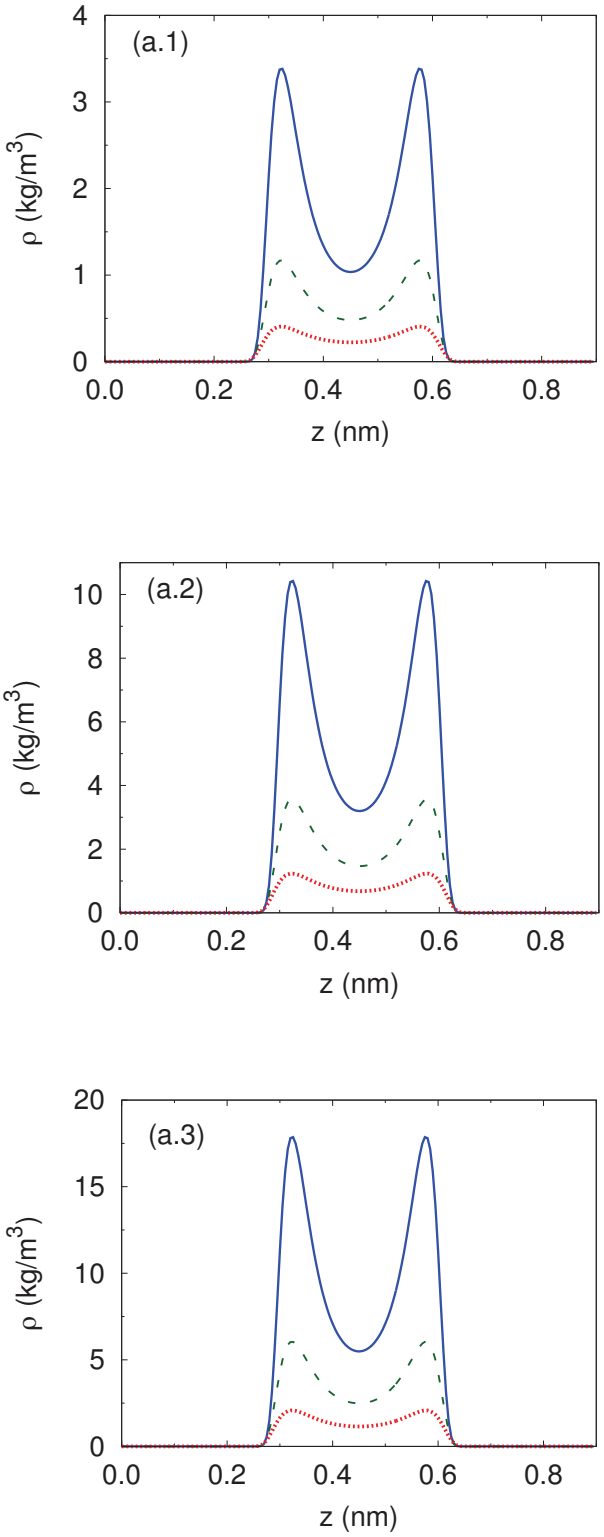

Figure 1.24.a. Profils de densité de l'eau dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 0.9 nm en fonction du paramètre k : k=0 (ligne continue), k=0.25 (tirets), k=0.5 (pointillés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (a.1), 30%-70% (a.2) et 50%-50% (a.3).

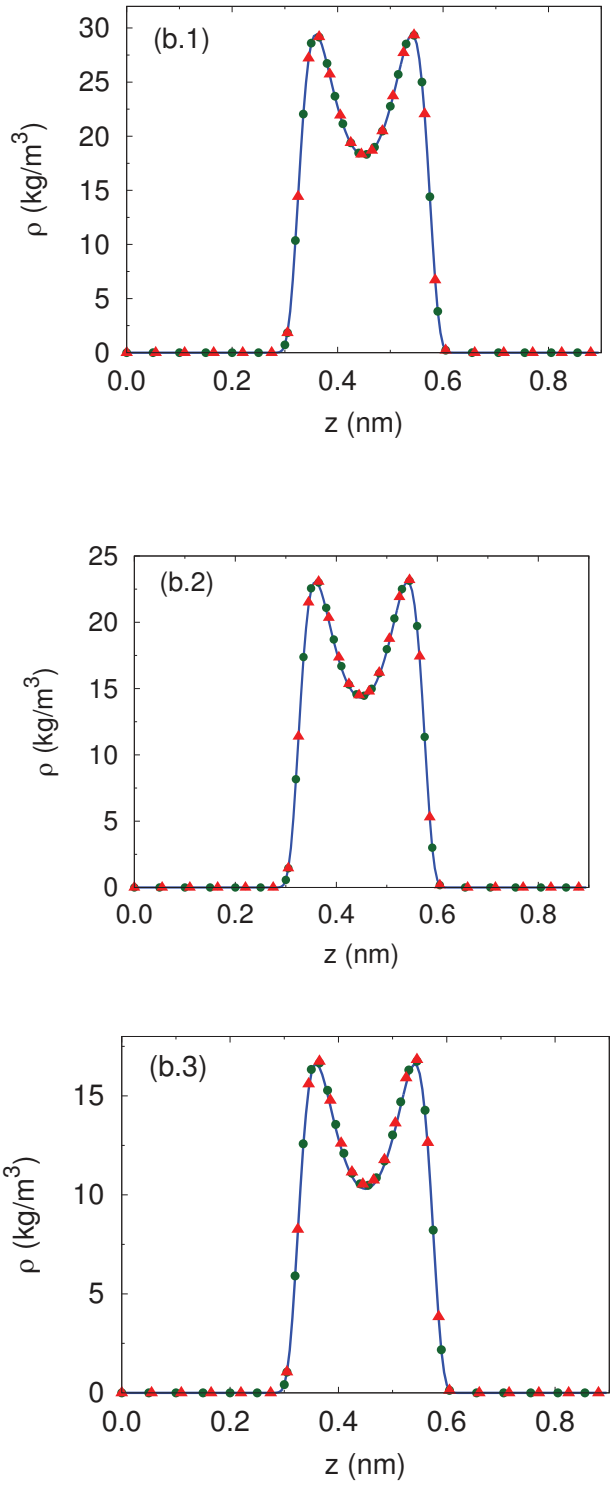

Figure 1.24.b. Profils de densité du méthane dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 0.9 nm en fonction du paramètre k : k=0 (ligne continue), k=0.25 (pointillés), k=0.5 (tirets) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (b.1), 30%-70% (b.2) et 50%-50% (b.3).

Les Figures 1.23.a et 1.24.a nous montrent qu'en augmentant la valeur du paramètre k, nous observons effectivement une diminution de la densité des pics d'adsorption de l'eau dans le pore. C'est la baisse de l'affinité entre les molécules d'eau et les parois solide qui en est responsable. Cependant, ce qu'il est intéressant d'observer, c'est l'effet de cette baisse d'adsorption d'eau sur l'adsorption de méthane, les équations permettant d'obtenir les profils de densité de l'eau et du méthane étant couplées. En effet, on peut voir sur la Figure 1.23.b que pour les mélanges de composition eau-méthane 30%-70% et 50%-50%, l'augmentation de l'hydrophobicité de parois solides implique tout d'abord une légère augmentation de l'adsorption de méthane lorsque le paramètre k varie de 0 à 0.25 puis l'adsorption de méthane n'évolue plus lorsque la valeur du paramètre k augmente encore. Pour la composition eau-méthane 10%-90% ainsi que pour tous les cas de la Figure 1.24.b (c'est-à-dire pour le pore de 0.9 nm), il apparait que la diminution de l'adsorption d'eau, par diminution de son affinité avec les parois solides, n'a pas d'incidence sur l'adsorption du méthane, quelle que soit la valeur du paramètre k. Une étude des différentes contributions au potentiel chimique du méthane et du potentiel extérieur montre que ce dernier est prépondérant sur les variations du potentiel chimique dues à la baisse de l'adsorption d'eau, ce qui explique que ce potentiel extérieur "contrôle" essentiellement dans ce cas l'adsorption de méthane qui, dès lors, ne varie que très peu lorsque celle de l'eau change.

D'autre part, l'effet d'une paroi solide rendue plus hydrophile sur l'adsorption d'eau et de méthane a également été étudié. Pour cela, nous avons ajouté des sites d'activation permettant l'association de ceux-ci avec des molécules d'eau. Le potentiel extérieur V_{ext} appliqué sur les molécules d'eau a été modifié par l'ajout au potentiel de Steele (équation (1.58)) du potentiel intégré défini par l'équation (1.118), correspondant à l'interaction entre les molécules d'eau et les sites d'activation, comme cela a été fait précédemment dans le cas de l'eau pure.
Ainsi pour les mêmes conditions que pour l'étude sur l'influence de l'hydrophobie des parois, c'est-à-dire T=425 K et P=0.1 MPa, nous avons représenté sur les Figures 1.25 et 1.26 les profils de densité de l'eau (a) et du méthane (b) dans des pores de taille respective 1.5 nm et 0.9 nm pour différentes compositions initiales et différentes valeurs de la densité de sites d'activation.

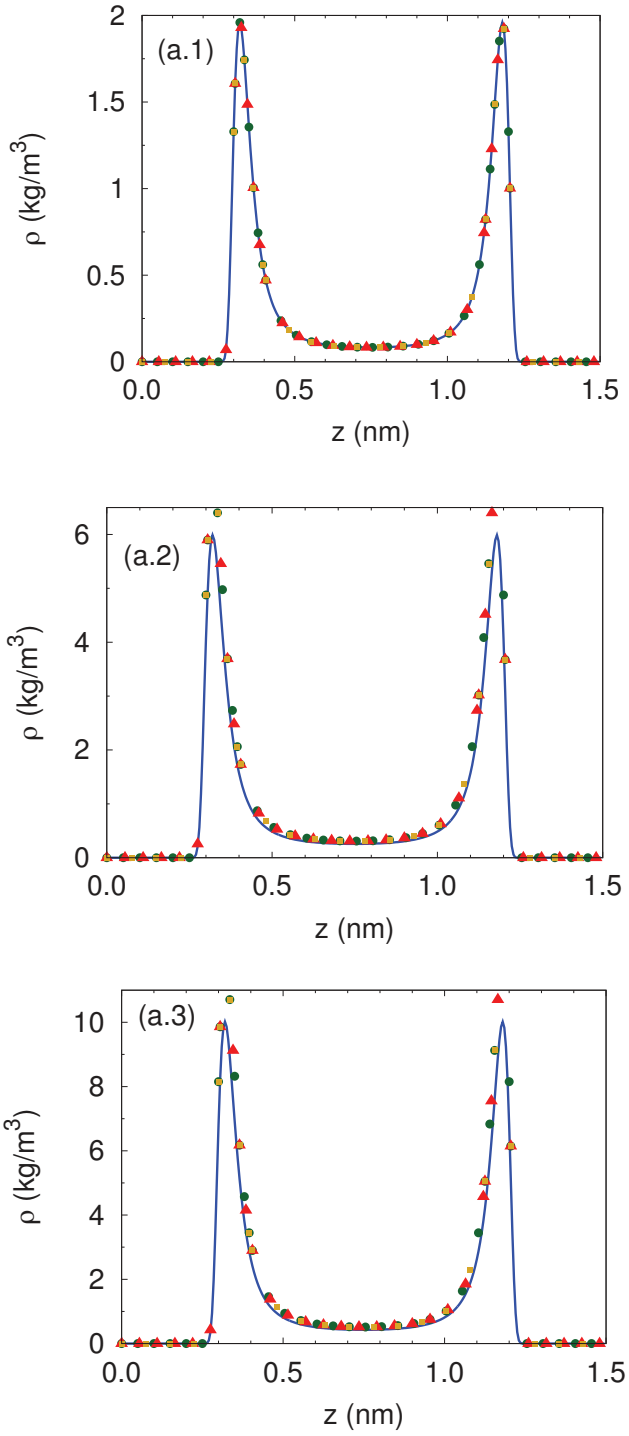

Figure 1.25.a. Profils de densité de l'eau dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 1.5 nm en fonction de la densité de sites d'activation : 0 nm^{-2} (ligne continue), 0.4 nm^{-2} (cercles), 0.8 nm^{-2} (triangles), 1.2 nm^{-2} (carrés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (a.1), 30%-70% (a.2) et 50%-50% (a.3).

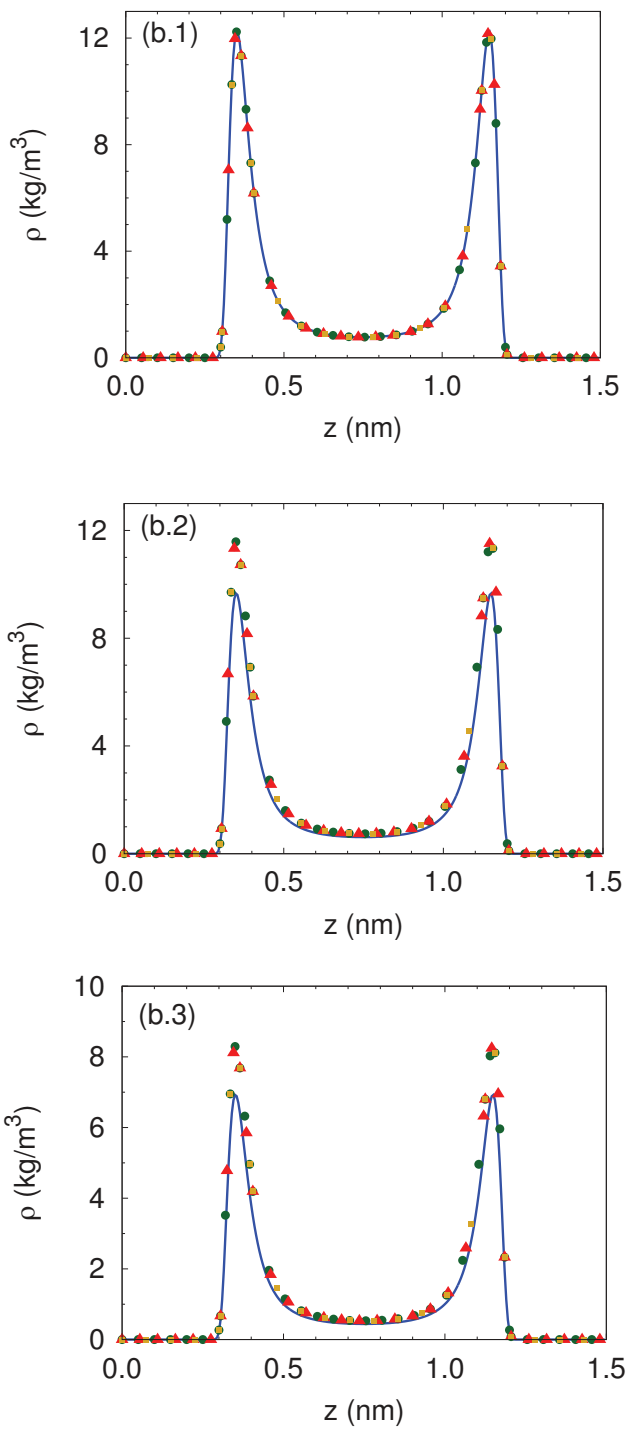

Figure 1.25.b. Profils de densité du méthane dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 1.5 nm en fonction de la densité de sites d'activation : 0 nm^{-2} (ligne continue), 0.4 nm^{-2} (cercles), 0.8 nm^{-2} (triangles), 1.2 nm^{-2} (carrés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (b.1), 30%-70% (b.2) et 50%-50% (b.3).

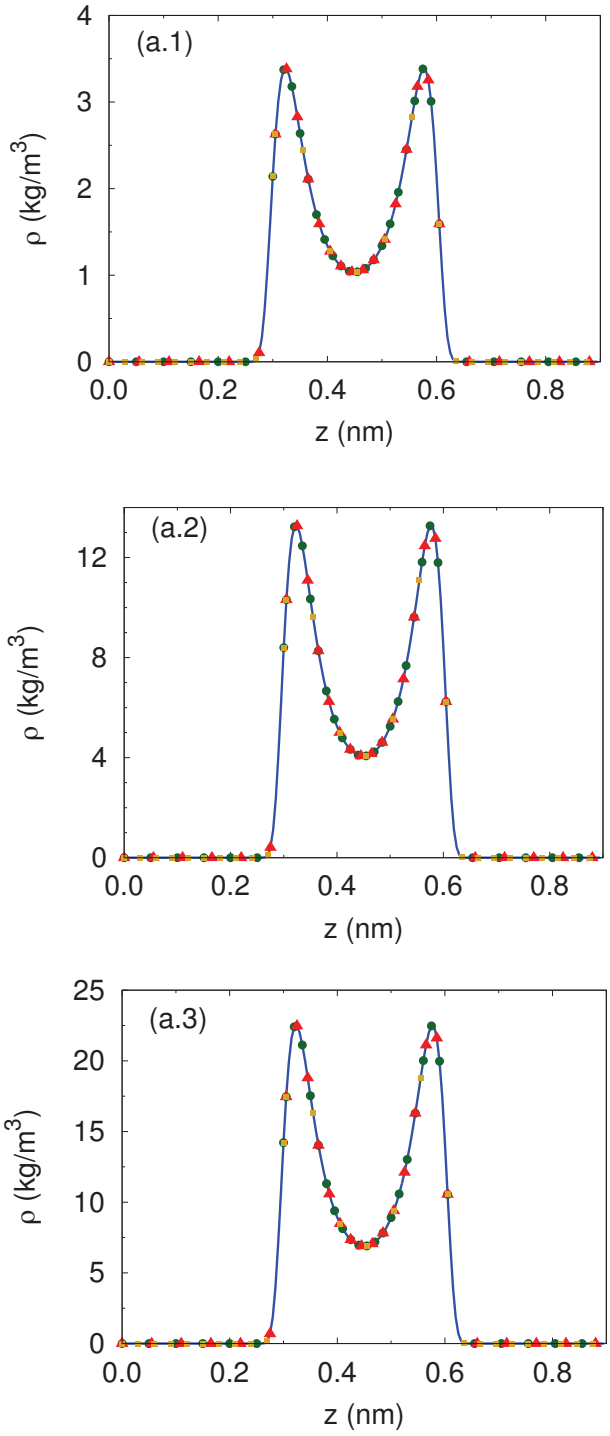

Figure 1.26.a. Profils de densité de l'eau dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 0.9 nm en fonction de la densité de sites d'activation : 0 nm^{-2} (ligne continue), 0.4 nm^{-2} (cercles), 0.8 nm^{-2} (triangles), 1.2 nm^{-2} (carrés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (a.1), 30%-70% (a.2) et 50%-50% (a.3).

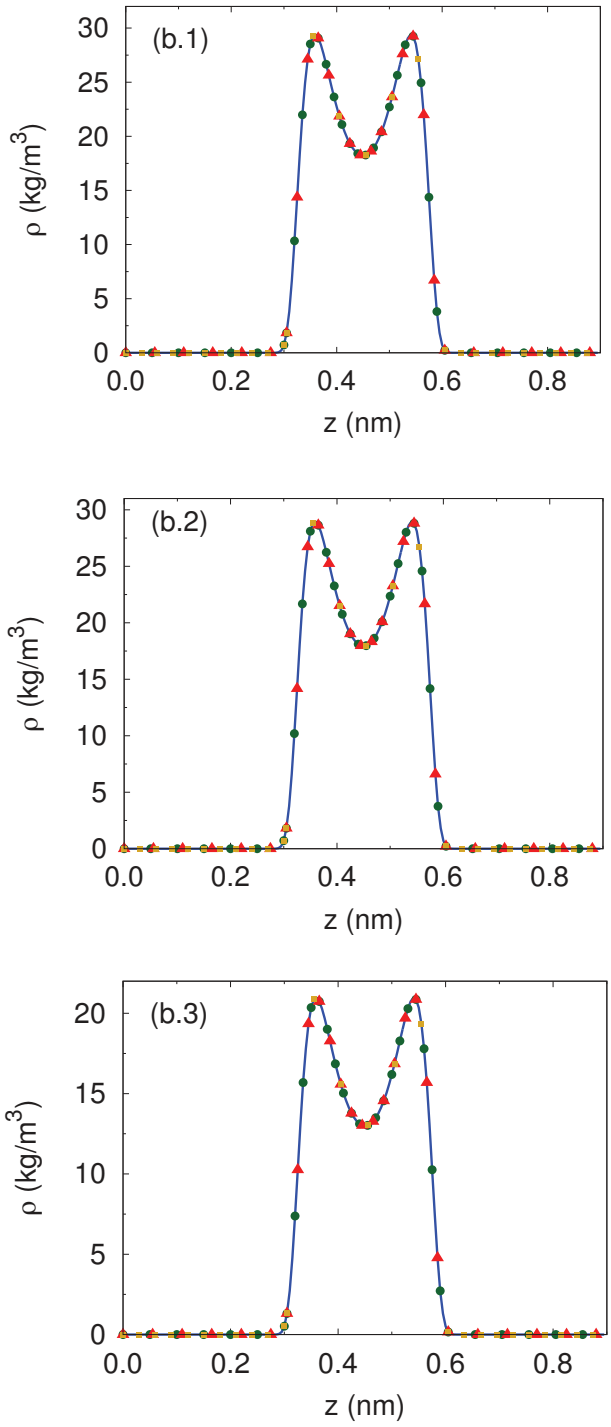

Figure 1.26.b. Profils de densité du méthane dans le mélange {eau-méthane} à 425 K et 0.1 MPa dans un pore plan graphitique de taille 0.9 nm en fonction de la densité de sites d'activation : 0 nm-2 (ligne continue), 0.4 nm-2 (cercles), 0.8 nm-2 (triangles), 1.2 nm-2 (carrés) pour différentes compositions initiales eau-méthane : 10%-90% (b.1), 30%-70% (b.2) et 50%-50% (b.3).

On peut remarquer, à partir des Figures 1.25(a,b) et 1.26(a,b), différentes conséquences de l'ajout de sites d'activation sur l'adsorption d'eau et de méthane selon la taille du pore, la composition initiale et la densité de sites d'activation. Tout d'abord, il semble que dans le pore le plus petit (H=0.9 nm, Figure 1.26), l'adsorption conjointe d'eau et de méthane ait atteint sa valeur maximale avant l'ajout de sites d'activation, puisque l'on observe que la densité des pics d'adsorption du méthane et de l'eau n'augmente pas par augmentation de la densité de sites, excepté dans le cas de la composition initiale eau-méthane 30%-70% où la densité des pics d'adsorption d'eau augmente uniquement lorsque la densité de sites d'activation atteint la valeur maximale de 1.2 nm^{-2}. Cependant, si on augmente la taille du pore, et que nous considérons le cas du pore de 1.5 nm (Figure 1.25), on peut observer que l'ajout des sites d'activation va augmenter la densité des pics d'adsorption de l'eau, excepté pour le cas de la composition eau-méthane 10%-90% où l'on est en présence de très peu d'eau dans des conditions de basse pression. Cela peut s'expliquer par le fait que, contrairement au pore de taille 0.9 nm, dans ce cas, de l'espace reste disponible dans le pore pour que plus de molécules d'eau viennent s'accommoder. Dans ce pore, on peut également observer qu'en augmentant le densité de sites d'activation de 0 nm^{-2} à 0.4 nm^{-2}, l'augmentation de l'adsorption d'eau a également pour conséquence d'augmenter la densité du méthane qui reste ensuite constante, sauf dans le cas de la composition eau-méthane 10%-90%, où les sites d'activation n'ont déjà pas d'influence sur l'adsorption de l'eau. Une étude détaillée des différentes contributions au potentiel chimique de chacun des composants dans des conditions plus larges de tailles de pore, de température et de pression constitue une perspective à ce travail afin de mieux analyser ces comportements.

b) Sélectivité

L'un des objectifs de cette thèse était d'étudier l'influence de la présence d'eau sur l'adsorption de fluides comme le méthane. Cela peut être vu de deux façons différentes. D'une part, lors de la description d'une isotherme d'adsorption d'un mélange binaire {eau+méthane} de composition initiale donnée, un facteur de sélectivité peut être défini pour rendre compte du pouvoir de séparation des composés dû à l'adsorption. D'autre part, il est également possible de faire la comparaison de la quantité de méthane adsorbée à une température donnée et pour une gamme de pression équivalente, lorsque celui-ci est considéré comme un corps pur ou bien en présence d'eau dans un mélange binaire.

Concernant le premier point de vue, le facteur de sélectivité, noté S, peut être défini comme

$$S_{CH_4/H_2O} = \frac{\left(x_{CH_4} / y_{CH_4} \right)}{\left(x_{H_2O} / y_{H_2O} \right)} \tag{1.152}$$

où x est la fraction molaire du composé dans la phase adsorbée et y et la fraction molaire du composé dans la phase gaz *bulk*. Dans le cas de l'équation (1.152), la sélectivité du méthane par rapport à l'eau est définie. Pour un mélange binaire initialement composé de 50% de méthane et 50% d'eau, le facteur de sélectivité S est déterminé pour trois températures différentes (400 K, 425 K et 450 K) en fonction de la pression réduite (Figure 1.27).

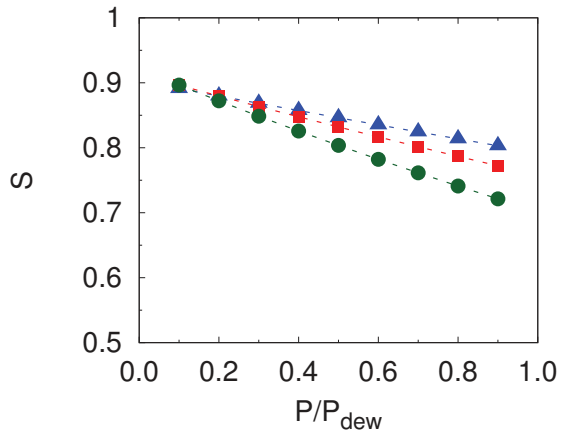

Figure 1.27. Facteur de sélectivité du méthane par rapport à l'eau en fonction de la pression réduite pour un mélange {eau-méthane} équimolaire dans un pore plan graphitique de 1.5 nm à 400 K (triangles), 425 K (carrés) et 450 K (cercles).

La Figure 1.27 montre que quelles que soient la température et la pression d'étude, le facteur de sélectivité du méthane par rapport à l'eau est toujours inférieur à 1. Cela signifie que la phase adsorbée est constituée d'une plus grande proportion d'eau que de méthane alors que le mélange *bulk* est équimolaire. De plus, lorsque la température et/ou la pression augmente, le facteur de sélectivité diminue, accentuant donc la baisse de l'affinité du méthane avec les parois solides, où l'eau est préférentiellement adsorbée.

Toujours pour ce mélange {eau+méthane} équimolaire, nous avons représenté sur la Figure 1.28 le facteur de sélectivité du méthane par rapport à l'eau, à T=425K pour trois tailles de pore différentes : 0.9 nm, 1.2 nm et 1.5 nm.

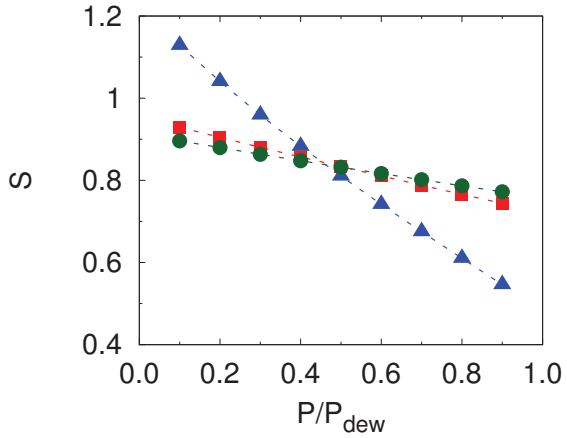

Figure 1.28. Facteur de sélectivité du méthane par rapport à l'eau en fonction de la pression réduite pour un mélange {eau-méthane} équimolaire à T=425 K pour des pores plans graphitiques de 0.9 nm (triangles), 1.2 nm(carrés) et 1.5 nm (cercles).

La Figure 1.28 montre que le solide est d'une manière générale plus sélectif à l'eau qu'au méthane. En effet, à l'exception du cas du pore le plus petit (0.9 nm) et pour des pressions relatives très faibles (inférieures à 0.2), le facteur de sélectivité est toujours inférieur à 1. Par ailleurs, on observe également que la sélectivité diminue rapidement en fonction de la pression, quelle que soit la taille du pore. Ainsi, de manière générale, que ce soit en fonction de la température, de la pression ou du confinement, le solide graphitique est plus sélectif à l'eau qu'au méthane. Ceci montre que la capacité d'adsorption de méthane peut être diminuée en présence de vapeur d'eau.

Par ailleurs, pour analyser plus profondément l'influence de la présence d'eau sur l'adsorption de méthane dans un micropore plan graphitique, nous avons calculé la quantité moyenne de méthane adsorbé à la température de 425 K dans un pore de taille 1.5 nm pour différentes fractions molaires d'eau présente initialement dans le mélange binaire {eau+méthane} ainsi que la quantité moyenne de méthane pur adsorbé dans les mêmes conditions. Etant donné que la densité du méthane dans la phase bulk à 425 K, pour une pression donnée, est différente selon qu'il y ait absence d'eau ou bien des quantités d'eau initiales différentes, nous avons plutôt choisi de représenter sur la Figure 1.28 le rapport entre la quantité moyenne de méthane adsorbé et la densité bulk de méthane dans les conditions données en fonction de la pression.

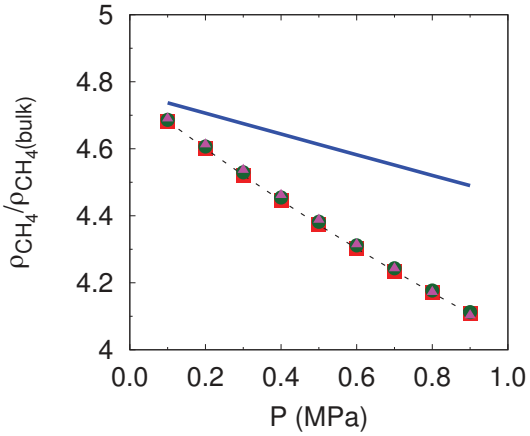

Figure 1.29. Rapport entre la densité moyenne du méthane dans un pore graphitique plan de 1.5 nm et la densité du méthane bulk à 425 K en fonction de la pression. La ligne continue représente le méthane pur, les symboles le méthane dans un mélange binaire {eau+méthane} de composition initiale : 90% méthane/10% eau (carrés), 70% méthane/30% eau (cercles) et 50% méthane/50% eau (triangles). La ligne pointillée sert de guide.

Ainsi, la Figure 1.29 montre que la présence d'eau diminue la capacité d'adsorption du méthane sur le solide par rapport au cas où seul le méthane est présent dans le pore, dans les mêmes conditions thermodynamiques. En effet, plus la pression augmente, plus la densité réduite moyenne de méthane dans le mélange binaire s'écarte des valeurs obtenues lorsque le méthane est seul. Cependant, on observe que la proportion d'eau initialement présente dans le mélange n'influe pas sur l'adsorption de méthane. Ainsi, ce serait plutôt la présence d'eau qui serait responsable d'une diminution de la capacité d'adsorption du méthane alors que l'augmentation de la proportion d'eau initialement présente dans le mélange n'a pas de répercussions supplémentaires.

Conclusions

Le développement d'un nouveau couplage entre une théorie fonctionnelle de la densité et l'équation SAFT-VR a permis l'étude de l'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange dans des pores plans graphitiques. Ceci a été réalisé par l'introduction de densités pondérées : d'une part, les densités lissées issues de la FMT pour les termes traitant de sphères dures et d'autre part, une densité pondérée de type *Coarse Graining* pour les termes de perturbation. Les travaux de cette thèse ont abouti à l'étude de fluides modélisés comme des monomères, qu'ils soient associatifs ou non. Une comparaison des distributions de densité obtenues pour le méthane et l'eau par cette théorie à des calculs de simulation moléculaire de type GCMC à modèle de fluide équivalent a permis la validation de cette approche.

L'étude de l'adsorption de méthane a montré que les termes d'énergie libre relatifs à l'interaction entre monomères pouvaient être décrits par la MFMT concernant les sphères dures, mais que celle-ci ne pouvait être étendue aux termes de perturbation qui sont alors considérés non localement par l'utilisation d'une autre densité pondérée (CG). L'étude des profils de densité du méthane en milieu confiné et de la condensation capillaire a mis en avant la robustesse du modèle NLDFT/SAFT-VR développé.

L'étude de l'adsorption d'eau a permis d'ajouter le terme d'énergie libre dû à l'interaction entre sites associatifs traité non localement par la MFMT et l'approximation CG. Il est apparu que la condensation capillaire de l'eau dans ce type de pores a lieu dans les micropores, et est à la fois une fonction de la taille de pore et de la température d'étude. L'ajout de sites d'activation, via un potentiel intégré, a été étudié pour analyser l'influence de l'interaction entre le solide et le fluide sur l'adsorption. Cela a conduit à l'observation d'un décalage de la pression de condensation capillaire et une augmentation de la quantité adsorbée par l'activation des surfaces.

Enfin, l'étude de l'adsorption du mélange {eau+méthane} a étendu pour les mélanges binaires la théorie que nous avons développée précédemment, sans besoin de faire intervenir des paramètres d'ajustement dans les règles de mélange. Il a été observé que le changement d'interaction entre les parois solides et l'eau (en modifiant l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité des surfaces) n'a que peu d'influence sur l'adsorption de méthane. D'autre part, il semble que l'adsorption de méthane est diminuée en présence d'eau, mais que la proportion d'eau n'est pas un facteur prépondérant. Une investigation plus approfondie de ces phénomènes et de leurs causes constitue une des perspectives de ce travail de thèse.

CHAPITRE 2

Etude expérimentale de l'adsorption et confrontation aux résultats théoriques

CHAPITRE 2

Etude expérimentale de l'adsorption et confrontation aux résultats théoriques

Introduction

Ce chapitre est consacré à la confrontation des résultats sur l'adsorption de méthane et d'eau obtenus par le modèle NLDFT/SAFT-VR développé dans le chapitre précédent à des résultats obtenus expérimentalement, et à la mise en œuvre de cette confrontation. En effet, s'il est nécessaire de comparer les résultats d'une théorie développée à un autre modèle ou une autre technique de calcul (ce qui a été fait à l'échelle du pore en comparant les résultats du modèle NLDFT/SAFT-VR à ceux de simulation moléculaire de type GCMC), il est également indispensable de confronter ces résultats à ceux obtenus par une technique expérimentale. La comparaison d'une théorie à des résultats de simulation moléculaire nous permet de les valider en obtenant des résultats similaires par deux approches différentes à l'échelle du pore. C'est également une comparaison à l'échelle microscopique, nous renseignant sur la précision de la description des interactions et des phénomènes intervenant à l'échelle moléculaire. Cependant, il est également important que la théorie décrite à l'échelle microscopique puisse représenter les phénomènes se produisant à l'échelle macroscopique dans des conditions "réelles", c'est-à-dire mesurés dans un échantillon réel à l'aide de techniques expérimentales. Ces phénomènes sont décrits par la mesure des isothermes d'adsorption, qui, pour une température donnée et maintenue constante tout au long de l'expérience, représente la quantité de matière d'un fluide adsorbée par un solide en fonction de la pression. Nous pouvons rencontrer différentes allures d'isothermes d'adsorption et leur forme peut dépendre du substrat sur lequel le gaz est adsorbé ou encore de l'interaction entre le fluide adsorbé et le solide. Elles ont été classées en plusieurs types par l'IUPAC[79], et sont représentées sur la Figure 2.1.

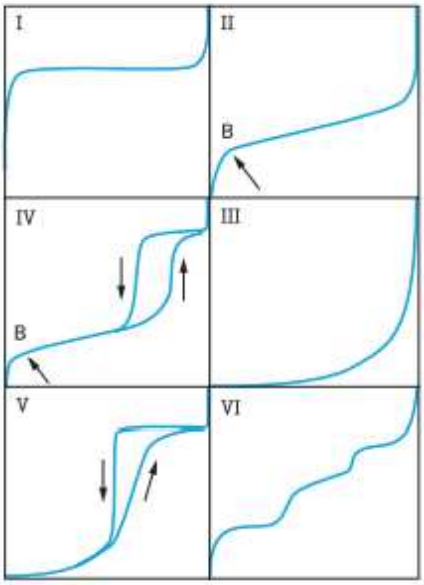

Figure 2.1. Classification des isothermes d'adsorption (reproduite à partir de Rouquerol *et al.*[61])

L'isotherme de type I est caractéristique des adsorbants microporeux. En effet, on observe une montée brutale de la quantité adsorbée à très basse pression puis un plateau horizontal. Ce phénomène intervient dans les micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur taille est petite. Sur l'isotherme de type II, on peut observer une montée plus progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression. Cela correspond à des matériaux non poreux ou macroporeux où la couche adsorbée s'épaissit au fur et à mesure. L'isotherme de type IV ressemble à celle de type II au départ, mais se différencie aux plus hautes pressions par la présence d'un plateau, puis lors de la désorption, il apparait une hystérésis. Ceci est typique des adsorbants mésoporeux dans lesquels il y a une condensation capillaire, responsable de la présence de l'hystérésis. Les isothermes d'adsorption de type III et V ont la particularité d'avoir une courbure inversée aux plus basses pressions. Ceci est interprété comme étant caractéristique de faibles interactions entre l'adsorbant et le gaz adsorbé, et se rencontre généralement pour l'adsorption de vapeur d'eau sur des substrats hydrophobes. Enfin, l'isotherme de type VI est observée dans le cas d'adsorption sur des surfaces homogènes avec l'apparition de couches successives.

Il s'agit maintenant de faire un lien entre la description microscopique de l'adsorption qui permet l'évaluation de la quantité adsorbée à l'échelle du pore et la mesure expérimentale des isothermes d'adsorption dans un échantillon réel, composé d'un réseau de pores de diverses tailles en nombre différent (Figure 2.2).

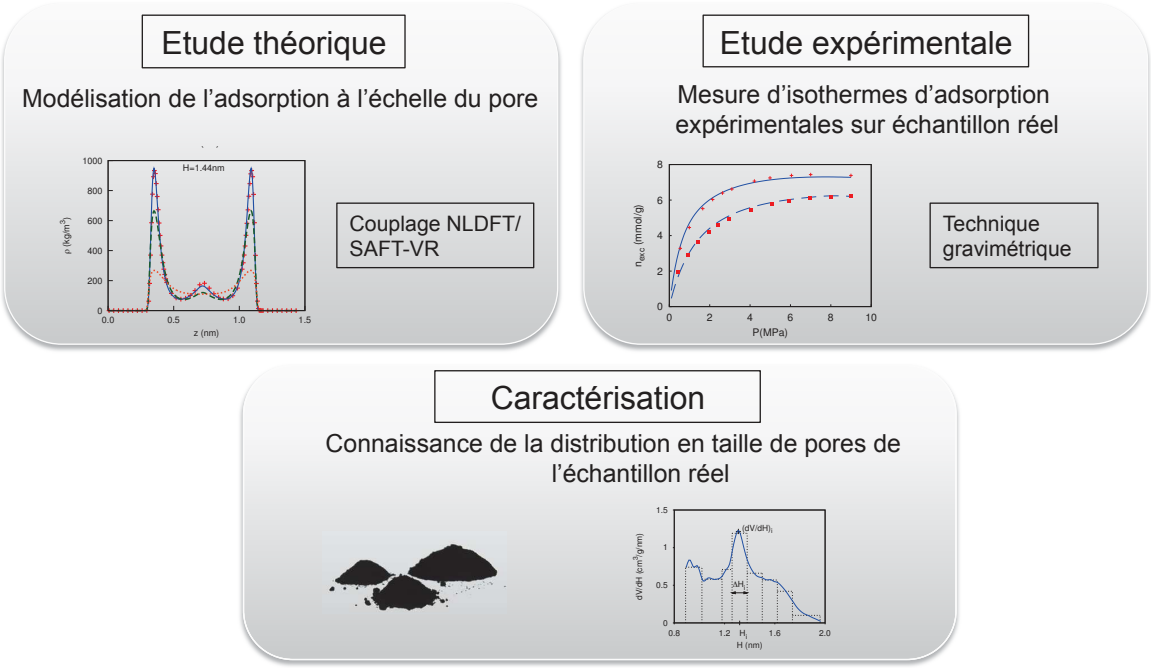

Figure 2.2. Principe de la comparaison entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux.

Ainsi, nous avons décrit dans le chapitre précédent le couplage entre une DFT non locale et l'équation d'état SAFT-VR choisi pour représenter l'adsorption du méthane, de l'eau et de leur mélange à l'échelle du pore. Concernant la mesure expérimentale d'isothermes d'adsorption sur des échantillons réels, il existe deux techniques principales : la technique manométrique et la technique gravimétrique.

Le principe de la technique manométrique consiste à détendre un gaz stocké dans une cellule tampon vers une cellule d'adsorption contenant l'échantillon poreux à étudier. Les volumes des cellules tampon et d'adsorption étant préalablement étalonnés, il suffit ensuite d'utiliser une équation d'état appropriée afin de déduire la quantité adsorbée comme la différence de quantité de matière présente dans la phase *bulk* avant et après adsorption. C'est une technique relativement simple et qui permet la mesure d'isothermes d'adsorption dans un domaine de pression pouvant atteindre quelques dizaines de bars. Cette limitation en pression est principalement due à la difficulté d'obtenir une calibration précise des volumes (de la cellule de mesure et de la cellule de référence) à de plus hautes pressions. De plus amples informations relatives à cette méthode de mesure sont disponibles dans la littérature[80–84].

La seconde méthode, la technique gravimétrique, est basée sur l'utilisation d'une balance à suspension magnétique et renseigne directement sur les variations de masse d'un échantillon placé en contact avec le gaz à adsorber. C'est donc cette fois-ci une différence de pesée qui nous donne la quantité de gaz qui a été adsorbée. La technique de mesure propre à cet appareillage offre la possibilité de mener des investigations dans de larges domaines de pression et de température sans pour autant dégrader l'incertitude associée à la mesure[85–88].
Disposant d'une microbalance à suspension magnétique au laboratoire, nous avons fait le choix d'étudier les phénomènes d'adsorption par la technique gravimétrique afin d'explorer une gamme étendue de pression et de température. Elle permet également d'avoir une meilleure régulation de la température de l'ensemble de l'appareil afin que celle-ci soit maintenue constante dans l'ensemble de la chambre d'adsorption pendant toute la durée de la manipulation. Nous détaillerons le dispositif et l'exploitation des mesures expérimentales dans la partie B de ce chapitre.

Avant cela, il faut être conscient que la confrontation entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux ne peut pas se faire d'une manière directe. En effet, la modélisation permet d'obtenir les profils de densité – donc la quantité adsorbée – d'un fluide à l'échelle d'un pore dont la taille est définie. Expérimentalement, nous mesurons la quantité adsorbée dans un échantillon réel constitué d'un ensemble de pores de tailles différentes. Afin de pouvoir reconstituer une isotherme d'adsorption modélisée, il faut alors connaître le nombre de pores constituant le matériau solide utilisé et leurs tailles, ce qui est appelé la distribution en taille de pores ("*Pore Size Distribution*" – PSD). Pour cela, nous avons établi un nouveau modèle de caractérisation de milieux microporeux, dont est constituée la majorité des matériaux utilisés par la suite. Ce modèle est à présent décrit dans la partie suivante.

A. Caractérisation de matériaux microporeux

1) Introduction

Cette partie consiste à décrire un nouveau modèle de détermination de la PSD d'un matériau microporeux (pour rappel, dont les pores ont une taille inférieure à 2nm). L'adsorption de gaz est la technique de caractérisation la plus répandue lorsqu'il s'agit de déterminer la PSD d'un matériau poreux. Elle est en général conduite par des gaz simples, tels que le diazote (N_2) ou l'argon (Ar), à basse température, par exemple à 77 K (température normale de liquéfaction du diazote). Le dioxyde de carbone (CO2) ou d'autres molécules sondes sont aussi parfois utilisées à température ambiante afin de limiter les problèmes de diffusion qui peuvent être rencontrés avec le diazote ou l'argon à basse température.

Comme on peut le voir sur l'isotherme de type I de la Figure 2.1, on observe lors de l'adsorption dans les micropores, un phénomène de remplissage progressif des pores en fonction de la pression. Cette pression de remplissage dépend fortement de la taille des micropores et pour cela, est utilisée pour déterminer la PSD d'un matériau microporeux à partir d'isothermes d'adsorption expérimentales. L'une des méthodes les plus populaires utilisées dans les porosimètres à gaz commercialisés pour accéder à la PSD des matériaux microporeux est le modèle de Horváth et Kawazoe[89] (HK) du fait de sa simplicité. Dans le formalisme original du modèle HK, la pression de remplissage est une fonction analytique de la taille de pore d'un matériau microporeux constitué de pores plans. Cependant, même si ce modèle est encore largement utilisé, il est aussi connu pour surestimer la pression de remplissage par comparaison à des études DFT et de simulation moléculaire[90,91]. D'autres travaux ont pourtant montré des résultats similaires entre le modèle HK et des méthodes plus sophistiquées telles que la NLDFT[92–94], mais Gauden *et al.*[94,95] ont mis en évidence que cette bonne correspondance n'était valable que pour les ultramicropores dans lesquels le processus de remplissage primaire des pores est dominant.

Ainsi, pendant plusieurs années, des efforts ont été accomplis pour modifier et améliorer le modèle HK. Tout d'abord, la méthode a été étendue à d'autres géométries de pores, les pores cylindriques par Saito *et al.*[96], et les pores sphériques par Cheng *et al.*[97]. Cheng *et al.*[97,98] ont également amélioré le modèle en prenant en considération la non-linéarité des isothermes

d'adsorption pour les hautes pressions relatives. D'autre part, Rege *et al.*[99] ont indiqué que dans le modèle HK original, les interactions adsorbant/adsorbat n'étaient pas correctement calculées et ont proposé une version corrigée pour les trois géométries de pores en considérant pour la première fois les interactions entre les molécules fluides adsorbées d'une couche et celles présentes sur les couches fluides proches dans le micropore rempli. Dans le même temps, Lastokie[90] et Dombroski *et al.*[91] ont revisité la méthode HK en soulignant les différentes erreurs qui apparaissent dans le papier original de Horváth et Kawazoe. Ils ont recalculé la différence d'énergie libre moyenne due à l'adsorption grâce à deux représentations de la densité adsorbée : une première version "non pondérée" correspondant à une densité considérée comme uniforme dans le pore, et une seconde version "pondérée" dans laquelle ils emploient une structure du profil plus réaliste. La version non pondérée se retrouve étonnamment en meilleur accord avec des résultats issus d'une DFT. Cependant, il semble que les profils de densité ajustés dans la version pondérée surestiment grandement la densité moyenne dans le pore, et donc les quantités adsorbées, ce qui peut expliquer les mauvais résultats obtenus avec cette version. De leur côté, Ustinov *et al.*[100] ont reconsidéré l'approche HK par une analyse thermodynamique rigoureuse. Ils l'ont appliquée à l'adsorption de benzène mais leur méthode est limitée du fait qu'elle considère que la phase adsorbée ne peut être représentée que par une ou deux couches liquides, ce qui n'est pas toujours le cas, comme nous allons le montrer. Cette méthode fut néanmoins améliorée par Kowalczyk *et al.*[101] en incorporant de nouveaux algorithmes numériques. Plus récemment, Gauden *et al.*[95] ont proposé d'appliquer l'équation de Dubinin-Astakhov à la place de l'équation d'Henry dans l'équation HK afin de prendre en compte la non-idéalité du fluide adsorbé. Cette correction a permis une amélioration du modèle pour les plus grands micropores.

Il est également intéressant de noter le développement de théories plus rigoureuses pour l'obtention de PSD de matériaux microporeux comme des NLDFT[92,102] ou des QSDFT[103] (« *Quenched Solid* » DFT). Ces théories sont très puissantes, mais leur implémentation est relativement difficile pour des expérimentateurs, puisque cela requiert non seulement un savoir sur la DFT mais également sur des techniques de minimisation pour obtenir la PSD d'un matériau à partir de l'inversion d'un kernel constitué des isothermes d'adsorption de pores individuels, et ceci est encore un problème mal posé. Ainsi, ces méthodes sont uniquement utilisées dans les appareillages commerciaux développés par les fabricants de

porosimètres à gaz, et non pas par les expérimentateurs qui développent leurs propres dispositifs.

C'est pourquoi cet état de l'art sur la détermination de la PSD d'un matériau microporeux nous permet de penser qu'il existe encore de la place pour le développement de modèles thermodynamiques simples (dans la veine du modèle HK) qui certes, peuvent être un peu moins rigoureux que les méthodes de type DFT, mais qui pourront être utilisés plus facilement si leur efficacité est prouvée. Ainsi, durant les travaux menés au cours de cette thèse, nous avons développé un nouveau modèle thermodynamique pour être capable de relier la pression de remplissage d'un micropore à sa taille dans toute la gamme des micropores et pour des pores de géométrie plane, dont nous allons à présent donner les détails.

2) Nouveau modèle de caractérisation

Dans le but de déterminer la pression de remplissage des micropores, nous utilisons le principe suivant : à l'équilibre, les potentiels chimiques de la phase libre μ^{bulk} et de la phase adsorbée du fluide μ^{ads} dans le pore sont égaux, ce qui nous amène à la relation

$$\mu^{bulk} - \mu^{ads} = 0 \tag{2.1}$$

Dans les conditions thermodynamiques classiquement utilisées pour la caractérisation des solides microporeux, i.e. très basses pressions et basses températures ou température ambiante, le gaz de la phase *bulk* peut être considéré comme étant idéal et donc[2]

$$\mu^{bulk} = k_B T \ln\left(\frac{\Lambda^3 P}{k_B T}\right) \tag{2.2}$$

Les simulations moléculaires réalisées dans des pores plans montrent généralement que la phase adsorbée est faite de plusieurs couches de fluide denses et parallèles aux parois solides (ce qui a été observé dans le Chapitre 1). Le nombre, la densité et la position de ces couches dépendent du couple fluide/solide, de la taille du pore H et des conditions thermodynamiques (température T et pression P). Ici, nous avons utilisé une représentation simplifiée du fluide adsorbé en considérant que celui-ci est composé de plusieurs couches structurées homogènes parallèles aux parois solides (Figure 2.3) qui ont une épaisseur h.

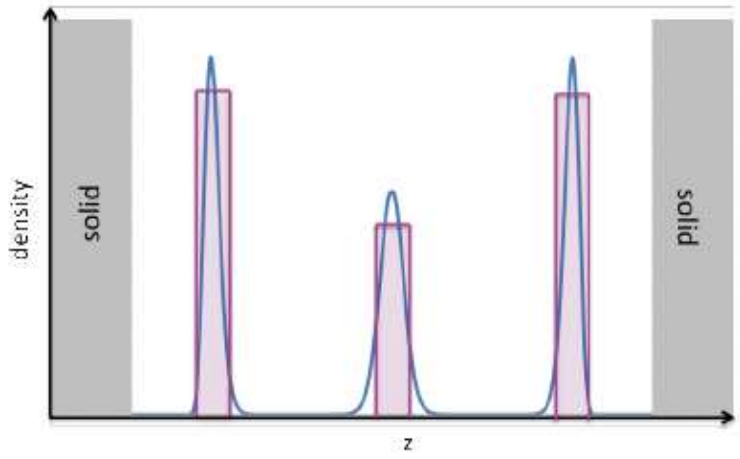

Figure 2.3. Schématisation du fluide adsorbé dans un pore plan.

La représentation des couches fluides que nous avons adoptée nous permet de définir une densité moyenne de chacune des couches $<\rho_i>$ de telle sorte que l'adsorption nette dans le pore soit conservée. En d'autres termes, la relation suivante est respectée

$$\langle \rho_i \rangle h = \int_{z_{i_1}}^{z_{i_2}} \rho(z) dz \tag{2.3}$$

z_{i1} et z_{i2} désignant les abscisses correspondant respectivement au début et à la fin du pic d'adsorption réel.

Dans ces pores, le nombre de couches fluides N_f ainsi que leur position z_i ont été obtenus à partir de simulations moléculaires de type GCMC qui montrent que la valeur de ces deux paramètres dépend non seulement de la taille du pore, ce qui est classiquement considéré dans la littérature, mais également de la pression, ce qui n'a jamais été pris en compte auparavant. Ainsi, pour chaque taille de pore et pour chaque valeur de pression, la phase adsorbée est considérée comme une somme de N_f couches homogènes de densité $<\rho_i>$ et son potentiel chimique est donné par :

$$\mu^{ads} = \mu^{id} + \sum_{i=1}^{N_f} \left(\mu_i^{rep} + \mu_i^{att} + \mu_i^{sf} + \mu_i^{ff} \right) \tag{2.4}$$

où le potentiel chimique idéal est classiquement écrit[104] :

$$\mu^{id} = k_B T \ln\left(\Lambda^3 \sum_{i=1}^{N_f} \langle \rho_i \rangle \right) \tag{2.5}$$

La potentiel chimique répulsif est simplement considéré comme celui de sphères dures et est exprimé grâce à l'équation de Carnahan et Starling[57] :

$$\mu_i^{rep} = k_B T \left(\frac{8\eta_i - 9\eta_i^2 + 3\eta_i^3}{(1-\eta_i)^3} \right) \tag{2.6}$$

où la compacité η_i est donné par

$$\eta_i = \frac{\pi}{6} \langle \rho_i \rangle \sigma_{ff}^3 \tag{2.7}$$

Une approximation champ moyen est utilisée pour exprimer le potentiel chimique attractif avec l'utilisation du potentiel de Weeks-Chandler-Andersen[105] (WCA) :

$$\mu^{att} = 4\pi \langle \rho_i \rangle \int_0^{+\infty} u^{att}(r) r^2 dr = -\frac{32}{9} \sqrt{2} \langle \rho_i \rangle \varepsilon_{ff} \sigma_{ff}^3 \tag{2.8}$$

μ^{sf}_i correspond au potentiel chimique dû à l'interaction entre les molécules fluides de la couche i et chacune des parois solides que nous avons choisies de modéliser par le potentiel de Steele défini par l'équation (1.58). Ainsi,

$$\mu_i^{sf} = V^{Steele}(z_i) + V^{Steele}(H - z_i) \tag{2.9}$$

De la même façon, chaque fois que nous sommes en présence d'au moins deux couches fluides dans le pore, nous allons ajouter une interaction entre les molécules de la couche considérée et celles de chacune des autres couches présentes. Cette interaction est modélisée

par le potentiel d'interaction 10-4 qui correspond au potentiel de Lennard-Jones intégré sur une surface :

$$\mu^{ff} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_f} 2\pi\varepsilon_{sf}\langle\rho_j\rangle h_j \left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z_j - z_i}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z_j - z_i}\right)^{4}\right] \qquad (2.10)$$

où h_j est la largeur du rectangle définissant la couche fluide homogène j.

Ainsi, comme la densité moyenne du fluide $<\rho_i>$ dans chaque couche dépend à la fois de la taille du pore et de la pression, le fait de combiner les équations (2.1) à (2.10) permet d'obtenir une équation implicite du type f (P,H)=0 entre la pression de remplissage d'un micropore et sa taille. Contrairement au modèle HK, cette équation n'est pas explicite mais sa résolution n'en est pas plus difficile.

3) Utilisation et limites du modèle

a) Densité moyenne dans le pore

La première information à connaître afin d'utiliser ce modèle sont les densités moyennes $<\rho_i>$ qui interviennent dans chacun des termes permettant de calculer le potentiel chimique de la phase adsorbée, celles-ci dépendant à la fois de la taille du pore et de la pression. Pour cela, des simulations moléculaires de type Monte-Carlo ont été réalisées afin d'obtenir les fonctions $<\rho_i>$(H,P) dans l'ensemble de la gamme des micropores. Cependant, le but n'est pas de devoir connaître des techniques comme la simulation moléculaire afin d'obtenir toutes les informations nécessaires à l'utilisation de ce modèle. Il s'agit plutôt d'apporter une nouvelle méthode, et fournir ces informations nécessaires dans le cas des gaz classiquement utilisés dans la caractérisation des matériaux microporeux (N_2, Ar, *etc*...) pour différentes géométries afin d'être ensuite utilisées à souhait. C'est pour cela que, dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons établi une base de données de ces densités moyennes $<\rho_i>$ en fonction de la taille de pore et de la pression, dans une gamme allant de 10^{-8} à 10^{-1} MPa, pour l'adsorption de N_2 et Ar à 77 K dans des micropores graphitiques plans. La même méthode pourra bien sûr être appliquée à des géométries différentes, pour d'autres gaz comme le CO_2 ainsi que

d'autres surfaces adsorbantes. Il s'agit donc ici de ne donner que quelques détails sommaires sur les calculs de simulations effectués.

Une boite de simulation parallélépipédique standard est utilisée pour modéliser les pores plans avec des conditions aux bords usuelles dans les directions x et y. Les dimensions suivant les axes x et y ont été fixées à 15 σ_{ff}, mais de plus fortes valeurs ont été utilisées dans les plus petits pores aux pressions les plus basses pour assurer un nombre de particules suffisant dans la boite. Les molécules de diazote et d'argon ont été représentées par des sphères de Lennard-Jones dont les paramètres d'interaction sont donnés dans le Tableau 2.1.

	σ_{ff} (nm)	ε_{ff}/k_B (K)
Diazote	0.3615	101.5
Argon	0.34	120

Tableau 2.1. Paramètres d'interaction du diazote[106] et de l'argon[107].

L'interaction entre une molécule fluide et chaque paroi solide graphitique est modélisée par le potentiel de Steele (équation (1.58)), où les paramètres d'interaction du graphite, ses propriétés, ainsi que les règles de mélange sont identiques à ceux du Chapitre 1. Des simulations GCMC ont été réalisées indépendamment en phase bulk pour relier la pression au potentiel chimique du diazote et de l'argon, ce dernier étant calculé par une méthode du viriel. Entre 10^7 et 10^9 configurations sont nécessaires afin d'équilibrer le système, puis la densité dans l'ensemble du pore est déterminée par une moyenne sur environ 10^9 configurations.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, les profils de densité obtenus par la simulation moléculaire ont permis de déterminer la schématisation simple des pics d'adsorption (Figure 2.3) par la connaissance de leur nombre et de leur densité. De plus, ces calculs ont également permis de déterminer la largeur des pics d'adsorption h, paramètre utilisé ensuite pour déterminer la variable $<\rho_i>$ (équation (2.3)) rentrant dans le calcul du potentiel chimique de la phase adsorbée. Il a été remarqué grâce aux calculs de simulation moléculaire, que la largeur des pics d'adsorption, qui correspond en fait à la position des centres de masse des molécules, ne variait que très peu en fonction de la pression et de la taille du pore. En première approximation, cette valeur est donc supposée constante pour chacun des gaz considéré, tout en faisant cependant une distinction entre une couche fluide près d'une paroi solide, et une couche fluide comprise entre deux autres couches fluides. Pour le diazote, la largeur des pics

d'adsorption est de 4.65 10^{-2} nm pour les couches près des parois solides, et de 0.122 nm pour les couches intermédiaires. Pour l'argon, la largeur des pics d'adsorption est de 4.31 10^{-2} nm pour les couches près des parois solides, et de 9.43 10^{-2} nm pour les couches intermédiaires. Les densités $<\rho_i>$ ont alors été déterminées à partir de la largeur des pics d'adsorption et de la quantité adsorbée dans chaque pic de telle sorte que l'adsorption dans le pore est conservée (cf. équation (2.3)). La fonction $<\rho_i>(H)$ est alors ajustée par une fonction adéquate pour chaque pression considérée (Figure 2.4).

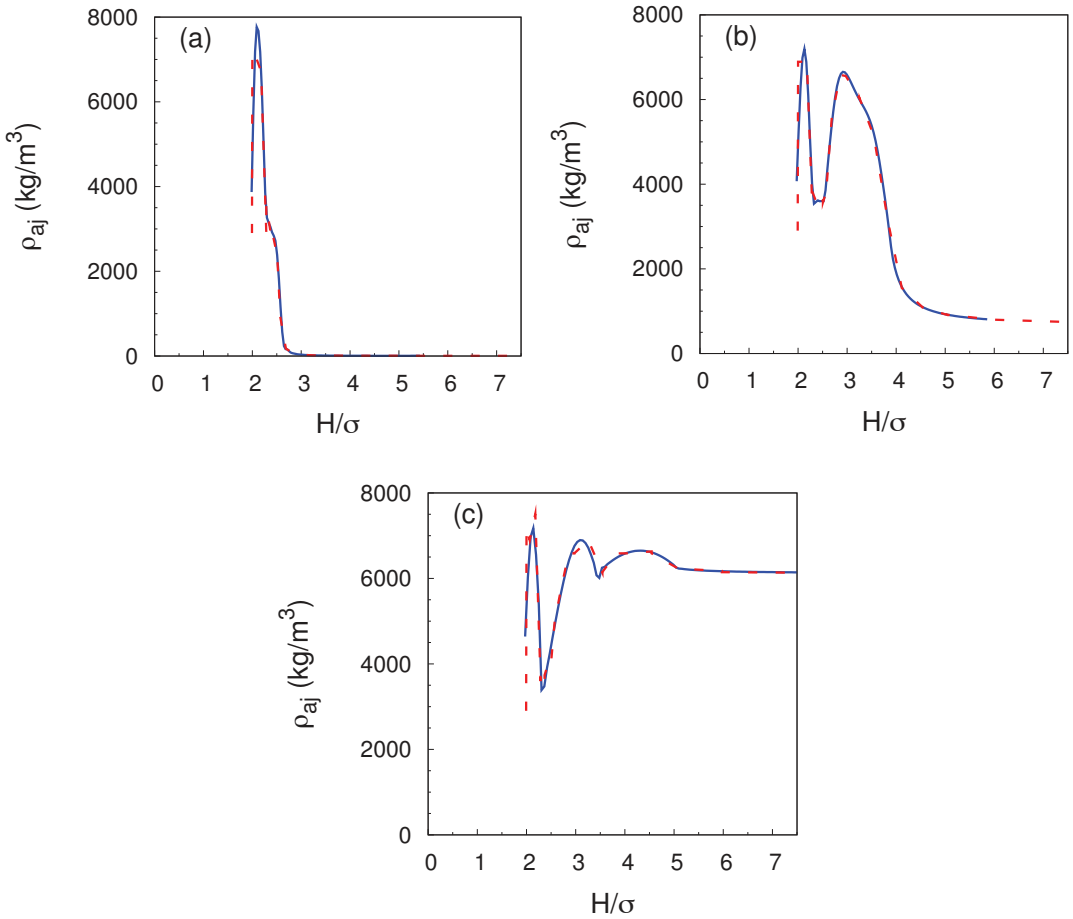

Figure 2.4. Densité moyenne du diazote à 77 K dans des micropores graphitiques plans à 10^{-7} MPa (a), 10^{-5} MPa (b), 10^{-3} MPa (c) en fonction de la taille de pore relative (rapport entre la taille du pore et le diamètre σ_{ff} de la molécule fluide). Les pointillés représentent les résultats de simulation moléculaire et la ligne continue l'ajustement utilisé dans le modèle.

On peut voir sur la Figure 2.4 que pour une pression donnée, la densité moyenne varie avec la taille du pore. Ce comportement est dû au nombre de couches fluides qui peuvent s'accommoder dans le pore à mesure que la taille de pore augmente et que celui-ci se remplit.

Prenons un exemple : pour une pression intermédiaire (Figure 2.4(b)), le pore n'est rempli qu'avec une seule couche fluide pour H/ σ_{ff} < 2.2 puis deux couches peuvent s'accommoder pour des tailles de pore plus grandes. Les densités moyennes $<\rho_i>$ en fonction de la taille de pore et de la pression relative (P/P_0) pour chacun des deux gaz étudiés (N_2 et Ar) sont reportées dans les Tableaux 2.2 à 2.5.

Taille Pore (nm) | P/P_0	1.00E-07	1.00E-06	5.00E-06	1.00E-05	5.00E-05	1.00E-04
0.70	6574.33	7194.33	7197.79	2913.59	3563.86	6892.08
0.72	6699.24	7081.24	7194.47	7045.07	5396.33	6892.15
0.76	6120.51	6715.23	5855.44	7841.57	6891.62	6896.12
0.80	2947.11	2910.77	3601.58	7430.79	3916.35	3597.14
0.83	1898.47	2962.00	3198.81	3790.90	3539.25	3592.62
0.85	369.24	2873.45	3130.20	3348.11	3451.27	3634.84
0.88	96.09	2376.43	3087.64	3333.68	3514.71	3571.49
0.90	40.20	933.02	3079.44	3322.48	3651.49	3810.99
0.94	14.35	176.11	3102.09	3435.68	4740.30	5565.85
1.00	5.06	54.09	4757.29	3911.32	6577.27	6581.22
1.04	3.15	33.40	226.54	5565.57	6577.05	6557.83
1.14	1.52	15.64	84.95	195.53	5257.23	6017.52
1.24	1.04	10.41	54.11	113.89	1420.94	5142.76
1.34	0.80	8.20	41.37	86.55	564.73	3149.69
1.44	0.69	7.20	35.53	74.24	440.09	1559.04
1.59	0.61	6.46	31.38	64.32	412.25	1089.20
1.77	0.53	5.83	347.61	59.02	347.61	912.09
2.09	0.51	5.37	317.43	54.88	268.07	802.43

Taille Pore (nm) | P/P_0	5.00E-04	1.00E-03	5.00E-03	1.00E-02	5.00E-02	1.00E-01
0.70	7198.11	7198.38	7198.38	7197.66	7580.53	3697.84
0.72	5789.28	7012.15	6965.66	6892.14	8097.93	5239.95
0.76	6895.77	7060.89	7198.39	7512.74	7198.30	7198.39
0.80	3601.77	3601.40	3783.40	3598.32	3599.77	5897.91
0.83	3598.53	3594.24	3595.15	3610.98	3809.40	4006.36
0.85	3677.19	3687.83	3904.60	3965.80	4244.81	4162.09
0.88	3805.27	3871.77	4056.75	4120.59	4635.59	4655.96
0.90	4118.02	4610.62	4971.14	4972.23	4901.34	5143.98
0.94	5203.43	6122.18	6125.53	5666.61	6279.79	5819.80
1.00	6469.78	6585.32	6968.72	6585.68	6585.82	6765.28
1.04	6967.27	6585.48	6587.82	6585.83	6892.03	6968.76
1.14	6564.04	6880.23	6889.86	6890.71	6892.01	6891.99
1.24	6034.79	6101.98	6161.42	6134.01	6202.42	6202.79
1.34	5610.93	6012.52	6585.69	6585.85	6585.96	6892.07
1.44	5353.85	5756.91	6587.13	6588.19	7044.53	7198.21
1.59	5091.42	5500.10	6065.57	6632.40	6721.16	6608.34
1.77	4951.97	5404.35	5988.49	6258.75	7044.62	6892.28
2.09	4828.25	5350.90	5946.85	6174.06	6866.55	6891.74

Tableau 2.2. Densités moyennes $<\rho_i>$ (en kg/m^3) du diazote des couches fluides se trouvant près des parois solides en fonction de la taille de pore H et de la pression relative P/P_0.

Taille Pore (nm) \ P/P_0	3.75E-07	3.75E-06	1.87E-05	3.75E-05	1.87E-04	3.75E-04
0.7	11906.61	11992.02	11992.83	12525.03	11991.47	12524.71
0.76	10914.79	11978.60	11989.50	11991.27	12524.70	12524.85
0.8	4764.63	5572.99	5957.02	5986.36	5991.08	6260.08
0.83	762.95	5341.11	5786.01	5955.90	6234.38	6261.70
0.85	196.34	5203.17	5822.48	6019.58	6404.54	6558.28
0.88	67.30	4797.66	6142.55	6492.39	8411.41	9018.94
0.9	35.28	652.02	6928.66	8566.34	9854.80	9054.59
0.94	14.67	177.78	10100.47	10357.49	10652.69	10770.23
1	6.26	68.43	11380.17	11454.81	11458.01	7099.94
1.04	4.16	44.92	11422.69	11443.96	11455.87	11456.68
1.1	2.58	27.86	157.70	10035.21	11418.33	11448.44
1.14	2.35	22.63	124.87	293.99	10565.91	8966.00
1.2	1.89	18.14	95.34	215.67	9744.57	9926.43
1.24	1.49	16.25	84.51	186.23	8944.77	5548.10
1.3	1.39	14.10	72.96	161.40	1785.89	9410.89
1.34	1.36	13.72	68.64	149.24	1335.55	8863.57
1.4	1.20	12.06	61.98	134.81	1069.88	8062.23
1.44	1.15	11.48	60.17	129.53	975.98	7514.12
1.5	1.11	11.09	56.73	121.70	873.00	6401.57
1.59	0.99	10.70	55.48	113.26	789.12	4749.74
1.77	1.00	9.76	51.47	103.81	699.66	3159.04
2.09	0.29	3.13	15.81	31.63	140.18	347.65

Taille Pore (nm) \ P/P_0	1.87E-03	3.75E-03	1.87E-02	3.75E-02	1.87E-01
0.7	12114.50	12114.50	11992.23	11990.98	11991.61
0.76	11992.22	11992.22	11991.89	11893.58	12619.41
0.8	6261.13	6261.13	6266.20	6263.57	6463.79
0.83	6615.96	6615.96	7005.40	6990.81	7051.05
0.85	6885.48	6885.48	8031.83	7923.37	8646.16
0.88	9587.03	9587.03	8527.34	9593.33	9060.59
0.9	9059.73	9860.39	10391.63	5364.13	10126.54
0.94	10924.31	10924.31	11190.94	10792.01	10927.01
1	12125.76	12125.76	11992.91	12125.43	11457.99
1.04	11458.14	11458.14	11467.90	12259.69	11990.68
1.1	11989.49	11990.68	12524.67	12124.79	11992.08
1.14	11979.27	11979.27	11992.95	12522.37	12483.26
1.2	10336.50	9743.84	10659.45	10792.95	10926.76
1.24	10788.64	10781.70	10925.17	11190.26	11325.78
1.3	11457.54	11458.25	11458.97	12123.95	11457.62
1.34	12126.00	12126.01	12124.92	11457.70	11457.87
1.4	11981.46	11986.30	12257.40	12255.95	11991.37
1.44	10153.37	10153.37	12525.40	12124.74	11995.74
1.5	9925.90	10386.62	11982.60	11983.23	10660.08
1.59	9837.99	9837.99	11990.97	11459.11	11459.66
1.77	9713.84	9713.84	11327.69	11505.48	12525.96
2.09	3503.92	3503.92	9756.00	10243.97	11134.07

Tableau 2.3. Densités moyennes $<\rho_i>$ (en kg/m^3) de l'argon des couches fluides se trouvant près des parois solides en fonction de la taille de pore H et de la pression relative P/P_0.

Taille Pore (nm)	P/P0	5.00E-04	1.00E-03	5.00E-03	1.00E-02	5.00E-02	1.00E-01
0.70							
0.72							
0.76							
0.80							
0.83							
0.85							
0.88							
0.90							
0.94							
1.00							
1.04							
1.14							
1.24				515.74	782.17	2353.35	2366.51
1.34		219.79	1067.33	2496.59	2505.20	2512.59	2630.41
1.44		70.20	282.90	2376.08	2476.22	2575.44	2726.44
1.59					1513.03	1503.88	1862.76
1.77						2502.85	2608.29
2.09						188.76	2410.01 / 2255.75*

Tableau 2.4. Densités moyennes $<\rho_i>$ (en kg/m^3) du diazote des couches fluides intérieures en fonction de la taille de pore H et de la pression relative P/P_0., *densité moyenne (en kg/m^3) du diazote de la couche centrale dans le cas de l'apparition de 5 couches fluides

Taille Pore (nm)	P/P0	3.75E-04	1.87E-03	3.75E-03	1.87E-02	3.75E-02	1.87E-01
0.7							
0.76							
0.8							
0.83							
0.85							
0.88							
0.9							
0.94							
1							
1.04							
1.1							
1.14							
1.2			1641.91	4423.27	4867.28	4924.94	4990.64
1.24			4848.44	4848.44	4986.11	5104.28	5172.98
1.3		481.72	5222.92	5228.46	5233.13	5537.48	5234.30
1.34		171.64	5511.75	5511.75	5536.26	5233.34	5234.13
1.4		35.78	4423.02	4749.09	5221.21	5279.28	5476.95
1.44			411.64	411.64	5234.46	5501.26	5665.41
1.5			87.76	262.63	2736.56	2768.16	4868.64
1.59					5475.30	5232.76	5234.14
1.77					95.23	5176.40	5708.50
2.09							227.09

Tableau 2.5. Densités moyennes $<\rho_i>$ (en kg/m^3) de l'argon des couches fluides intérieures en fonction de la taille de pore H et de la pression relative P/P_0.

b) Pression de remplissage

Une fois que les densités moyennes $<\rho_i>$ ont été déterminées en fonction de la pression et de la taille de pore, nous pouvons les utiliser afin de calculer le potentiel chimique de la phase adsorbée puis pour résoudre l'équation (2.1). Ceci permet d'obtenir la pression de remplissage d'un micropore en fonction de sa taille dans le cas de l'adsorption de diazote et d'argon dans des pores plans graphitiques. La résolution de l'équation (2.1), dans les conditions étudiées, n'a pas été ambiguë car deux cas se sont présentés : soit pour une pression définie, la représentation de la quantité $\Delta\mu=\mu^{gaz}-\mu^{ads}$ en fonction de la taille de pore aboutit à une solution unique (Figure 2.5), soit cela mène à deux solutions très proches séparées de moins de 0.02 nm.

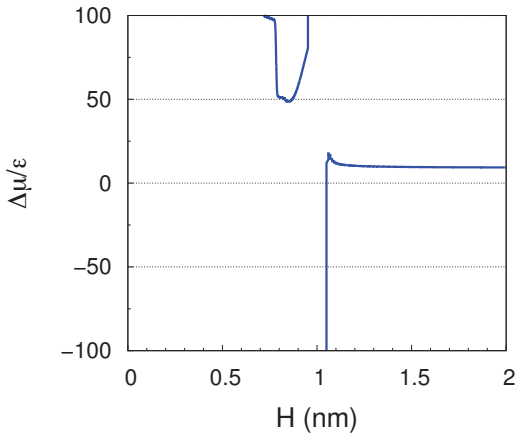

Figure 2.5. $\Delta\mu$ de l'argon à 5.10^{-7} MPa en fonction de la taille de pore.

Finalement, les pressions de remplissage des micropores (à une pression donnée, c'est la taille de pore H qui permet d'obtenir la solution à l'équation (2.1)) sont obtenues pour le diazote et l'argon à 77K. Elles sont comparées sur les Figures 2.6 et 2.7 à celles obtenues par le modèle HK original ainsi qu'à un modèle NLDFT plus réaliste développé par Dombrowski *et al.*[102].

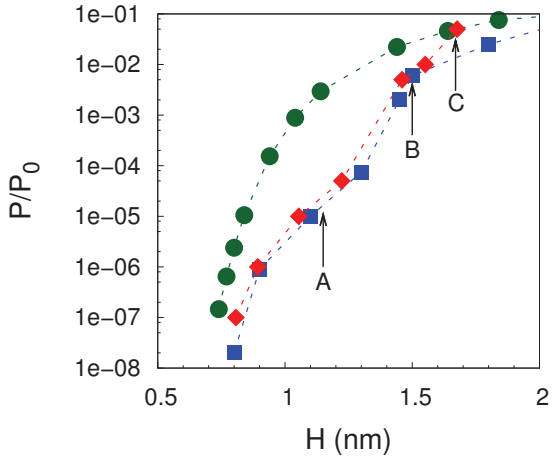

Figure 2.6. Pression de remplissage relative P/P_0 en fonction de la taille de pore pour le diazote à 77K. Notre modèle est représenté par les losanges, le modèle HK par les cercles et le modèle NLDFT de Dombrowski *et al.*[102] par les carrés.

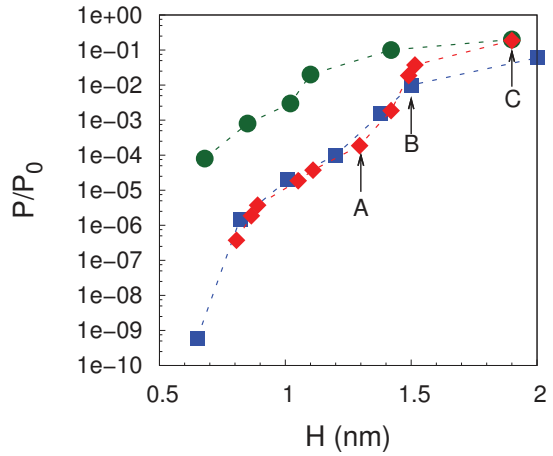

Figure 2.7. Pression de remplissage relative P/P_0 en fonction de la taille de pore pour l'argon à 77K. Notre modèle est représenté par les losanges, le modèle HK par les cercles et le modèle NLDFT de Dombrowski *et al.*[102] par les carrés.

Comme on peut le voir sur les Figures 2.6 et 2.7, le modèle que nous avons développé donne des pressions de remplissage en excellent accord avec les résultats obtenus par la NLDFT, alors que le modèle HK les surestime systématiquement. De plus, ce modèle est capable de reproduire les inflexions présentes dans la courbe des pressions de remplissage qui coïncident avec l'apparition d'une couche supplémentaire dans les pores suffisamment grands. Pour s'en rendre compte, nous avons représenté sur la Figure 2.8 le nombre de couches fluides

accommodées en fonction de la taille de pore et de la pression, obtenu à partir des résultats de simulation moléculaire.

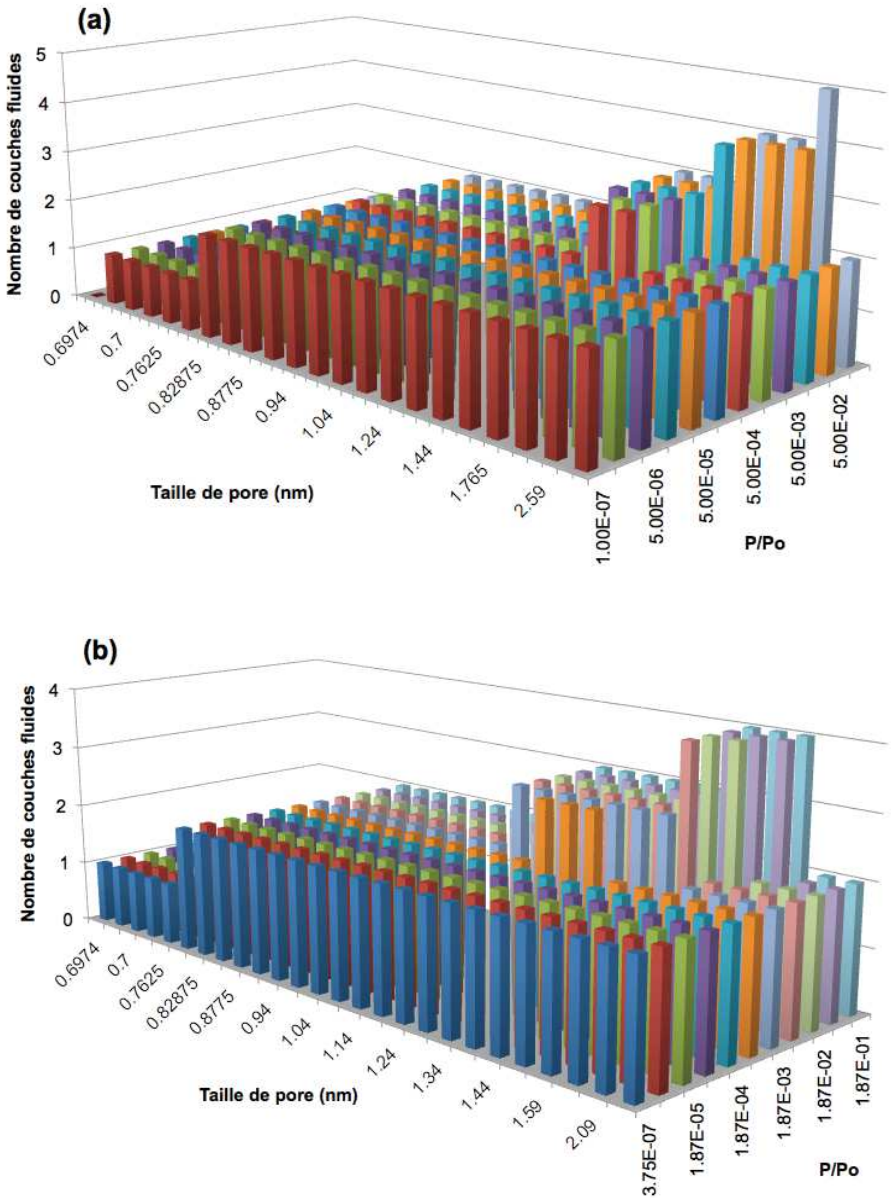

Figure 2.8. Nombre de couches fluides présentes dans le pore en fonction de la taille du pore et de la pression dans des pores plans graphitiques à 77K pour le diazote (a) et l'argon (b).

Ainsi, les points A et B mis en évidence sur les Figures 2.6 et 2.7 correspondent respectivement à l'apparition d'une troisième et d'une quatrième couche fluide dans le pore, ce qui produit les points d'inflexion dans la courbe de la pression de remplissage des micropores qui ne peuvent être reproduits par le modèle HK original. Cela correspond à ce

qui est appelé le remplissage secondaire qui est rencontré dans le cas des micropores les plus grands (H> 1.4-1.6 nm). Pour une discussion plus précise sur les mécanismes de remplissage des pores, on peut se référer à l'article de Ohba *et al.*[108]. On note également qu'en approchant la limite supérieure du domaine des micropores (2 nm), notre modèle obtient les mêmes résultats de pression de remplissage que le modèle HK (point C sur les Figures 2.6 et 2.7). Ceci peut être expliqué par le fait que ces pores sont remplis uniquement par deux couches fluides (voir Figure 2.8) quelle que soit la pression. Cette configuration est donc équivalente à un remplissage primaire, connu pour être bien représenté par le modèle HK.

c) Limites du modèle

Ce modèle de pression de remplissage est relativement simple et donne des résultats comparables à des théories plus sophistiquées. Cependant, il faut être prudent sur son utilisation et sur les interprétations qui en découlent car comme nombre de modèles, il a ses limites. En effet, l'obtention de la distribution en tailles de pore d'un solide microporeux se fait de manière indirecte. Comme cela a été évoqué précédemment, il s'agit tout d'abord d'effectuer la mesure d'une isotherme d'adsorption d'un gaz (en général du diazote ou de l'argon) à basse température ce qui permet d'obtenir la quantité de gaz adsorbé n_{ads} (ou V_{ads} s'il s'agit du volume adsorbé) en fonction de la pression (souvent, il sera plutôt considéré la pression relative, définie ici comme le rapport entre la pression absolue et la pression de saturation à la température donnée). En faisant l'hypothèse que lorsqu'un pore se remplit, le fluide adsorbé a la densité de sa phase liquide à la température considérée, on peut alors calculer le volume cumulé des pores V_{cum} en fonction de la pression réduite. Connaissant alors la relation entre la pression de remplissage d'un pore et sa taille P(H), grâce au modèle développé ici par exemple, c'est le volume cumulé en fonction de la taille des pores qui peut être obtenu. Par dérivation, la distribution en taille de pores est alors construite. Cette PSD représente la dérivée du volume cumulé par rapport à la taille de pore (dV/dH) en fonction de la taille de pore H. Ce processus est résumé sur la Figure 2.9.

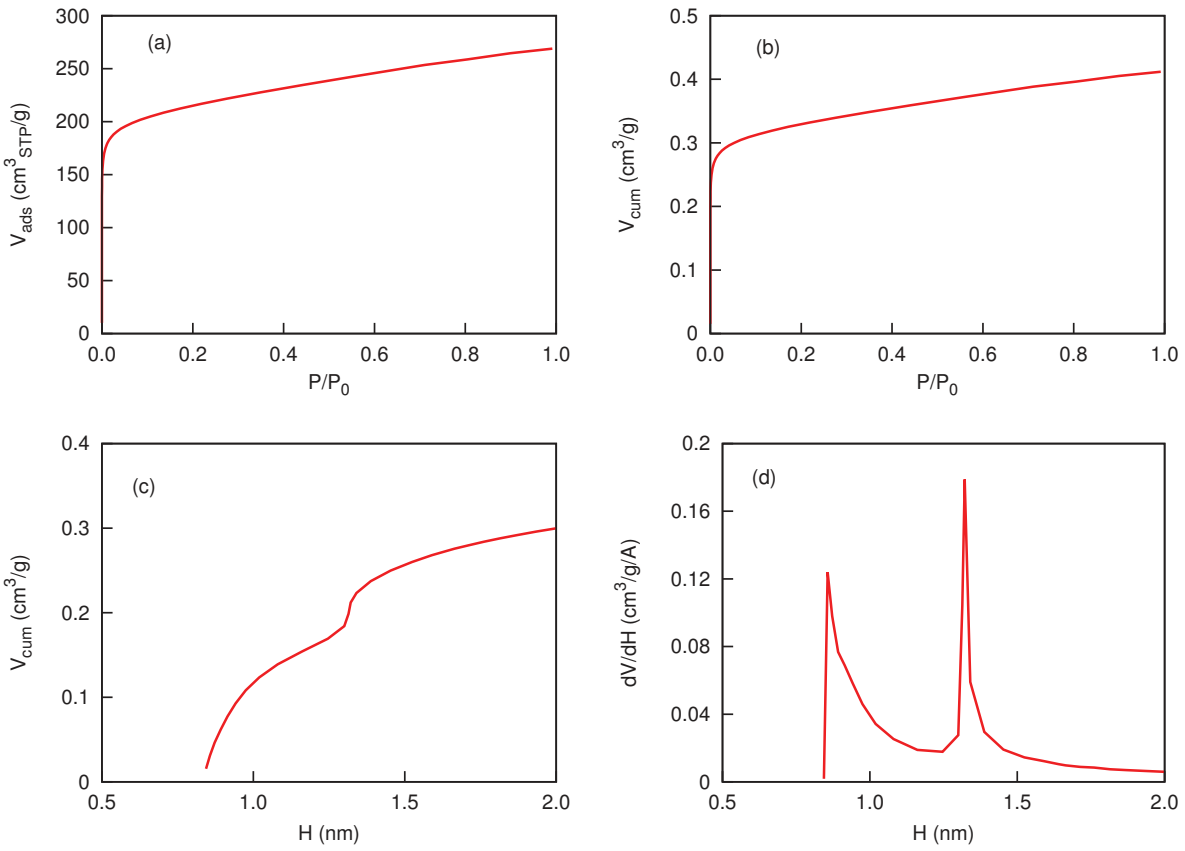

Figure 2.9. Processus de détermination de la PSD d'un solide microporeux : (a) mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (diazote ou argon, en général) à basse température, (b) calcul du volume cumulé en fonction de la pression relative, (c) représentation du volume cumulé en fonction de la taille de pore, (d) calcul de la dérivée du volume cumulé par rapport à la taille de pore (PSD) en fonction de la taille de pore.

Ainsi, la notion de remplissage est essentielle dans la détermination d'une PSD. Si une attention plus particulière est donnée à la dérivée du volume cumulé (dV/dH), les limites du modèle peuvent alors être dessinées. En effet, on peut considérer que

$$\frac{dV}{dH} = \frac{dV}{dP} \cdot \frac{dP}{dH} \tag{2.11}$$

Grâce aux calculs de simulation moléculaire, les isothermes d'adsorption de l'azote dans des micropores monodisperses peuvent être représentées. Sur la Figure 2.10, la densité moyenne du fluide adsorbé – ici, le diazote – est décrite en fonction de la pression relative.

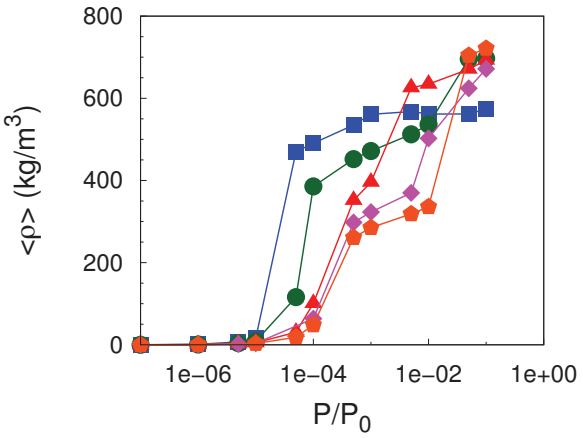

Figure 2.10. Densité moyenne de diazote dans un micropore plan obtenue par simulation GCMC en fonction la pression relative pour différentes tailles de pore : 1.14 nm (carrés), 1.24 nm (cercles), 1.44 nm (triangles), 1.59 nm (losanges), 1.77 nm (pentagones).

À des facteurs multiplicatifs près, la densité moyenne de diazote dans le pore peut être assimilée au volume cumulé adsorbé. Ainsi, la quantité (dV/dP) peut être représentée par la dérivée des courbes présentées sur la Figure 2.10. Il est remarquable de voir qu'au delà d'une taille de pore (H= 1.24 nm), le remplissage se fait en deux étapes : une première correspondant à l'adsorption des couches fluides les plus proches des parois solides, puis un remplissage secondaire lors de l'apparition des couches intérieures. Le remplissage secondaire se produit à des pressions relatives différentes selon la taille du pore, et cela correspond à la pression à laquelle le pore est entièrement rempli. Cependant, le remplissage primaire pour tous ces pores dont H > 1.24 nm se produit, lui, à des pressions relatives équivalentes. Lors du calcul de la dérivée (dV/dH), un pic peut alors apparaître systématiquement pour les pores dont la taille est supérieure à 1.3 nm et son amplitude sera d'autant plus grande que ces pores seront présents en plus grand nombre. Il sera alors difficile d'interpréter cette partie de la PSD, ne sachant pas si ce pic peut effectivement être assimilé à la taille de pore pour laquelle le remplissage total se fait à cette pression, ou bien à d'autres pores de tailles plus grandes. Pour l'adsorption de diazote, nous avons estimé que ce pic, qui peut être « fictif » ou réel selon le cas, pouvait apparaître pour des tailles de pore comprises entre 1.3 nm et 1.4 nm. La même observation générale peut être faite en considérant l'argon comme gaz d'étude pour la caractérisation.

D'autre part, nous avons vu sur les Figures 2.6 et 2.7 que lors de la représentation de la pression de remplissage des micropores en fonction de leur taille P(H), il apparaissait une

inflexion de la courbe (point A) due, ici aussi, au remplissage secondaire. Ce brusque changement de pente peut alors induire un artefact sous la forme d'un pic étroit et de très forte amplitude (forte valeur de dP/dH), qui affecterait un trop grand nombre de pores aux tailles correspondantes. Ceci peut engendrer une erreur sur l'évaluation du volume total des pores constituant le solide microporeux. Pour la caractérisation à l'aide d'isothermes de diazote, la zone de pores affectée est comprise entre 1.2 nm et 1.5 nm alors que pour l'adsorption d'argon, celle-ci se situe entre 1.3 nm et 1.5 nm. De plus, les limites induites par l'utilisation de la dérivée (dP/dH) ne sont pas seulement dues au modèle développé ici, mais peuvent aussi se retrouver dans des modèles plus sophistiqués, tels que les calculs par NLDFT, où cette inflexion est également observée. Dans ce cas, ceci conduit à une PSD systématiquement nulle autour de H=1.3 nm quel que soit le matériau caractérisé par adsorption de diaztote à 77K[109]. D'après Landers *et al.*[109], seule la très récente *Quenched-Solid* DFT développée par Neimark *et al.*[103], qui ne considère plus le solide comme une surface plane et lisse, mais permet de tenir compte de l'hétérogénéité de surface, permettrait de palier à ce problème.

Ainsi, quelle que soit la méthode utilisée pour déterminer la PSD d'un solide microporeux (modèle thermodynamique, NLDFT, simulation moléculaire, *etc* …) il faut garder à l'esprit que celle-ci montre des limites et qu'il faut l'appliquer avec précaution. En combinant les effets induits par les dérivées (dV/dP) et (dP/dH), il semble alors qu'il est difficile d'interpréter correctement une PSD pour une gamme de taille de pores comprise entre 1.2 nm et 1.5 nm dans le cas d'adsorption de diazote ou d'argon à basse température et d'un modèle de pores simple. Si les travaux développés dans le cadre de cette thèse n'ont permis que de mettre en avant ces limites, il sera intéressant de mener des recherches futures pour la détermination de PSD dans toute la gamme des micropores, par l'utilisation d'autres molécules sondes pour la mesure d'isothermes d'adsorption ou par le couplage à d'autres phénomènes physiques qui peuvent permettre d'accéder à des informations complémentaires sur la structure de ces milieux poreux.

B. Technique gravimétrique de mesure d'isothermes d'adsorption

Avant de passer à la confrontation entre isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées, la technique expérimentale gravimétrique permettant la mesure des isothermes d'adsorption expérimentales ainsi que l'adaptation du dispositif expérimental qui a été réalisé dans cette thèse sont décrites dans cette partie.

1) Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est principalement constitué d'une balance à suspension magnétique (Figure 2.11). Il s'agit d'un appareil de marque Rubotherm pouvant fonctionner jusqu'à 150 bar et 423.15 K. Cette balance d'une précision de 10 μg est couplée au logiciel MessPro permettant l'acquisition des données.

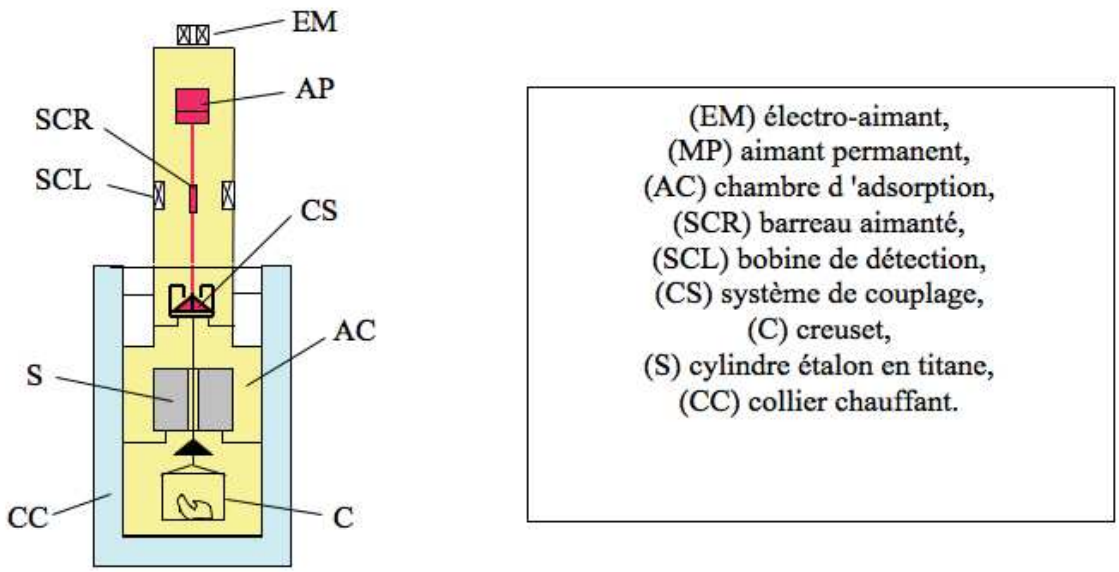

Figure 2.11. Schéma de la balance à suspension magnétique.

La balance à suspension magnétique permet le suivi automatique des variations de masse d'un échantillon placé dans un creuset (C) en contact avec le gaz à adsorber. Au lieu d'être directement suspendu à la balance, le creuset est couplé à un aimant permanent (MP) par un

système de couplage (CS). Un électroaimant (EM) placé à l'extérieur de la cellule de mesure maintient l'échantillon en "suspension libre" grâce à une unité de contrôle électronique.

La position de l'aimant permanent est maintenue constante par un système de régulation comprenant un barreau aimanté (SCR) et une bobine de détection (SCL) qui a pour fonction de détecter la position de l'aimant permanent et de la contrôler en modifiant le courant qui circule dans l'électroaimant. Le creuset, le système de couplage et les aimants permanents sont situés dans la chambre d'adsorption (AC) dans laquelle le gaz à adsorber est soumis aux conditions expérimentales imposées de température et de pression.
La chambre d'adsorption est maintenue à température constante à l'aide d'une double enveloppe dans laquelle circule une huile de silicone régulée en externe par un bain thermostaté. La température au sein de la cellule d'adsorption est mesurée à l'aide d'une sonde de type Pt100, étalonnée en trois points entre 0°C et 150°C et dont l'incertitude est estimée à ± 0.1°C. La stabilité du système global est de l'ordre de ± 0.3°C.

Concernant la mesure et le contrôle de la pression, un circuit composé de capillaires, de vannes, de bouteilles de gaz et de capteurs de pression assure la transmission du gaz d'étude vers la chambre d'adsorption et le contrôle de la pression sur les différentes parties du sytème. La pression est mesurée à l'aide de capteurs de pression de marque Wika dont la précision est de 0.01% pleine échelle.
Un cylindre étalon en titane, de masse et de volume connus, est également présent dans le système afin de mesurer la masse volumique de la phase gazeuse surnageant dans la chambre d'adsorption.

2) Principe de mesure sur la balance à suspension magnétique

Le principe de mesure est basé sur l'équilibre mécanique de l'ensemble des forces agissant sur le système placé au sein de la chambre d'adsorption. Le système est défini par la combinaison de plusieurs ou de l'ensemble des éléments suivants : (tige, aimant permanent), creuset, adsorbant, gaz adsorbé, corps étalon. Les forces agissant sur le système sont le poids – ou force de pesanteur (FP) -, la force magnétique due au champ magnétique créé par les courants induits dans l'électroaimant (FM) et la poussée d'Archimède (PA) induite par le gaz environnant, comme représentées sur la Figure 2.12.

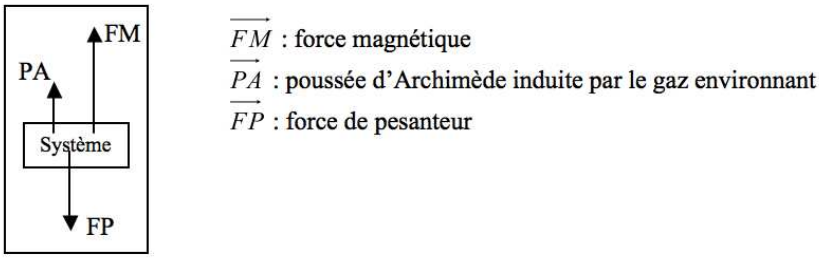

Figure 2.12. Schématisation des forces agissant sur le système.

En projection suivant la verticale, la condition d'équilibre mécanique conduit à la relation suivante :

$$\frac{FM}{g} + \rho_{gaz} V_{sys} - m_{sys} = 0 \qquad (2.12)$$

où g est l'accélération de la pesanteur, ρ_{gaz} la densité du gaz qui surnage, V_{sys} et m_{sys} respectivement le volume et la masse du système. La quantité FM/g représente le signal délivré par la balance, homogène à une masse.

La balance permet trois mesures distinctes qui sont représentées sur la Figure 2.13.

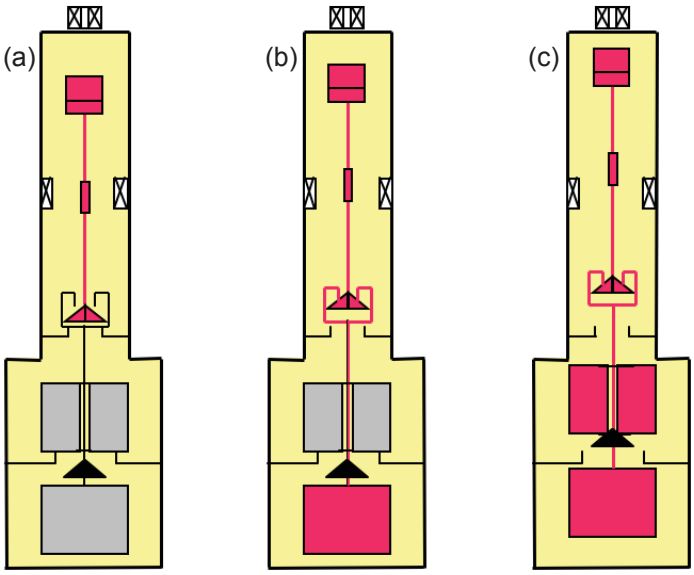

Figure 2.13. Représentation des trois positions de mesures permises par la balance à suspension magnétique : ZP (a), MP1 (b) et MP2 (c) . Les parties en rose correspondent aux éléments pesés.

En appliquant l'équation (2.12) aux trois positions de mesures correspondant aux signaux ZP, MP1 et MP2, nous obtenons les relations suivantes :

- En position ZP (*Zero Point*) : seule la tige est suspendue et pesée. Ainsi,

$$ZP = m_t - \rho_{gaz} V_t \tag{2.13}$$

où m_t et V_t sont respectivement la masse et le volume de la tige.

- En position MP1 (*Measuring Point 1*) : un premier système de couplage rend solidaire la tige et le creuset (qui contiendra plus tard l'échantillon). Ainsi,

$$MP1 = \left(m_t + m_c\right) - \rho_{gaz}\left(V_t + V_c\right) \tag{2.14}$$

où m_c et V_c sont respectivement la masse et le volume du creuset

- En position MP2 (*Measuring Point 2*) : un deuxième système de couplage rend solidaire le système précédent (tige+creuset) et le cylindre étalon. Ainsi,

$$MP2 = \left(m_t + m_c + m_{ét}\right) - \rho_{gaz}\left(V_t + V_c + V_{ét}\right) \tag{2.15}$$

où $m_{ét}$ et $V_{ét}$ sont respectivement la masse et le volume du corps étalon.

Les quantités de matière adsorbées sont déterminées en déposant un substrat (l'adsorbant) dans le creuset. En intégrant dans l'équation (2.14) les masses et volumes de l'adsorbant et du gaz adsorbé, respectivement $m_{adsorbant}$, m_{ads}, $V_{adsorbant}$, V_{ads}, cette relation devient :

$$MP1 = \left(m_t + m_c + m_{adsorbant} + m_{ads}\right) - \rho_{gaz}\left(V_t + V_c + V_{adsorbant} + V_{ads}\right) \tag{2.16}$$

Puis en combinant les équations (2.13) et (2.16), la masse de gaz adsorbé à la surface du substrat s'exprime comme suit :

$$m_{ads} = \left(MP1 - ZP\right) + \rho_{gaz}\left(V_c + V_{adsorbant} + V_{ads}\right) - \left(m_c + m_{adsorbant}\right) \quad (2.17)$$

Cependant, il est impossible expérimentalement de déterminer le volume de la phase adsorbée. Par conséquent, la seule mesure accessible est la quantité adsorbée d'excès $m_{excès}$ définie par

$$m_{excès} = m_{ads} - \rho_{gaz}V_{ads} = \left(MP1 - ZP\right) + \rho_{gaz}\left(V_c + V_{adsorbant}\right) - \left(m_c + m_{adsorbant}\right) \quad (2.18)$$

Ainsi, la mesure de la quantité adsorbée d'excès requiert la connaissance de quatre termes. Le premier, la quantité (MP1-ZP), est obtenu par simple différence des valeurs des signaux données par la balance dans les positions MP1 et ZP. La détermination de la densité du gaz qui surnage ainsi que les deux termes caractéristiques du creuset et de l'adsorbant (m_c+$m_{adsorbant}$ et V_c+$V_{adsorbant}$) se déduisent des procédures suivantes :

- Détermination de la densité ρ_{gaz}

La densité du gaz qui surnage peut être dans certains cas déterminée à l'aide d'une équation d'état spécifique du gaz considéré – par exemple l'équation de Span et Wagner[110] pour le dioxyde de carbone, celle de Setzmann et Wagner[111] pour le méthane ou encore celle de Span *et al.*[112] pour le diazote. Les incertitudes relatives sur les données issues de ces équations sont inférieures à 0.05% jusqu'à 100 bar et 150°C.

Par ailleurs, la balance offre la possibilité de mesurer directement cette quantité et peut donc s'étendre à tout type de gaz ainsi qu'à leurs mélanges. Dans ce cas précis, les équations d'état deviennent inappropriées puisque les prédictions sont entachées d'une incertitude importante impliquant des erreurs numériques sur les quantités adsorbées pouvant même induire des erreurs d'interprétation sur les isothermes d'adsorption. Ainsi, par la technique gravimétrique, la densité du gaz est déduite des mesures des signaux MP1 et MP2. En effet, en combinant les équations (2.14) et (2.15), nous pouvons obtenir

$$\rho_{gaz}\left(P,T\right) = \frac{m_{ét} - \left(MP2 - MP1\right)}{V_{ét}} \quad (2.19)$$

Les caractéristiques du corps étalon sont connues et sont les suivantes : $m_{ét}$ = 20.03414 g, $V_{ét}$= 4.44373 cm^3.

- Calibration à l'hélium (He)

La calibration à l'hélium, gaz qui est considéré comme ne s'adsorbant pas, est utilisée afin de déterminer les masses et volumes du creuset et du substrat. Le milieu poreux étant disposé dans le creuset, la calibration à l'hélium consiste à relever les valeurs des signaux sur les positions ZP et MP1 en fonction de la pression pour la température d'étude fixée. Sachant que l'hélium n'est pas adsorbé, nous obtenons la relation suivante

$$\left(MP1 - ZP\right) = \left(m_c + m_{adsorbant}\right) - \rho_{He}\left(V_c + V_{adsorbant}\right) \qquad (2.20)$$

La relation de linéarité entre (MP1-ZP) et la densité de l'hélium permet de déduire les termes (m_c+$m_{adsorbant}$) et (V_c+$V_{adsorbant}$) insérés ensuite dans l'équation (2.18).

La masse d'excès peut également être déduite à partir de la quantité (MP2-ZP) à partir de la combinaison des équations (2.14) et (2.16), auquel cas, lors de la calibration à l'hélium, c'est (MP2-ZP) qu'il faudra exprimer comme une fonction de la densité de l'hélium pour obtenir les valeurs de (m_c+$m_{adsorbant}$+$m_{ét}$) et (V_c+$V_{adsorbant}$+$V_{ét}$).
L'isotherme d'adsorption expérimentale est finalement décrite par la mesure de la quantité de matière adsorbée d'excès à plusieurs valeurs de pression pour une température choisie et maintenue constante.

L'incertitude sur la détermination de la masse adsorbée d'excès résulte de l'addition des incertitudes qui affectent chaque terme de l'équation (2.18) :

$$\Delta m_{excès} = \Delta\left(MP1\right) + \Delta\left(ZP\right) + \left(V_c + V_{adsorbant}\right)\Delta\rho_{gaz} + \rho_{gaz}\Delta\left(V_c + V_{adsorbant}\right) + \Delta\left(m_c + m_{adsorbant}\right) \qquad (2.21)$$

L'incertitude sur le terme ZP est directement liée à la précision de la balance soit ± 10 μg alors que l'incertitude sur la quantité MP1 résulte de la stabilité du système lors d'une mesure de quantité adsorbée. Celle-ci est déduite d'un critère de stabilité estimé à 80 μg[85,88]. L'erreur commise sur l'estimation des caractéristiques du système constitué par le creuset et l'adsorbant provient de la précision relative à la procédure de calibration à l'hélium. Un calcul d'incertitude conduit aux résultats suivants : Δ(V_c+$V_{adsorbant}$)= ± 0.01 cm^3 et Δ(m_c+$m_{adsorbant}$)= ± 20 μg[84,88]. L'incertitude relative sur la densité du gaz, qu'elle soit déterminée à l'aide de

l'équation (2.19) ou bien estimée à partir d'une équation d'état spécifique au gaz d'étude, est inférieure à 0.05%. Les erreurs induites par l'incertitude de la température et par celle relative à la pression sont négligeables.

Finalement, l'incertitude relative globale sur la détermination de la masse adsorbée d'excès est inférieure à 1% sur toute la gamme de température et de pression d'étude

3) Adaptation du dispositif pour la génération de vapeur d'eau

Dans les conditions de température et de pression étudiées – entre 30°C et 120°C et entre quelques bars et quelques dizaines de bars -, le méthane est supercritique. Son conditionnement en bouteille haute pression ne pose pas de problème pour une injection de quantité de gaz dans la chambre d'adsorption dont la pression est contrôlée par le système de vannes et les capteurs de pression. En revanche, lorsque l'adsorption d'eau est étudiée dans les conditions thermodynamiques décrites précédemment, celle-ci se trouve sous forme liquide. Afin de pouvoir étudier l'adsorption de vapeur d'eau, il est préalablement nécessaire de la générer en amont de son introduction dans la balance. Pour cela, nous avons modifié le circuit attenant à la balance comme suit (Figure 2.14).

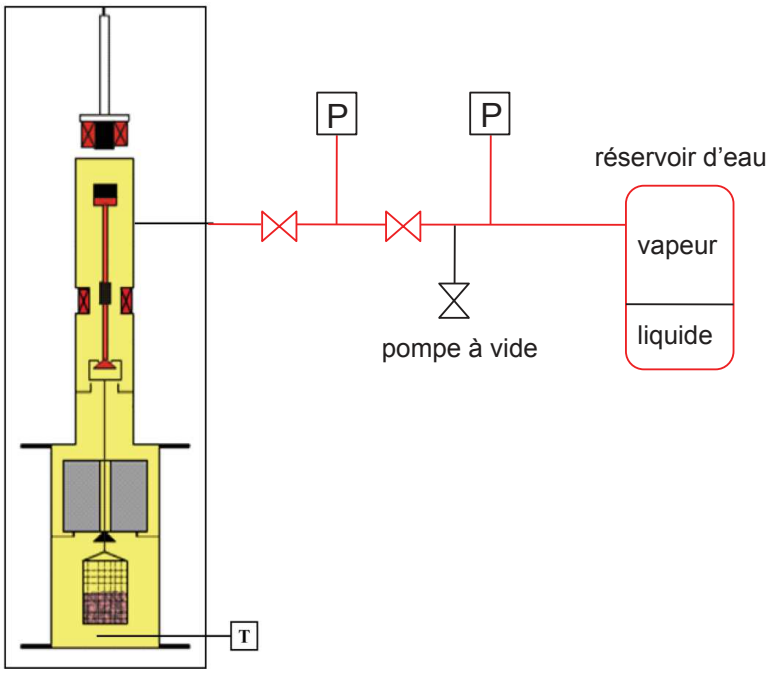

Figure 2.14. Dispositif de génération et de contrôle de la pression de vapeur d'eau.

Le dispositif présenté sur la figure ci-dessus est constitué d'un réservoir d'eau liquide pure, de capillaires connectant ce réservoir et la balance à suspension magnétique, de vannes classique et micrométriques ainsi que de capteurs de pression. Un vide préalable est réalisé avant toute expérimentation. Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau jusqu'à la chambre d'adsorption, l'ensemble de ce dispositif est chauffé à une température plus élevée que la température d'étude dans la balance et maintenue constante grâce à un fil chauffant enroulé tout autour des capillaires, des vannes et du réservoir d'eau. La vaporisation de l'eau liquide à l'intérieur du réservoir permet d'obtenir de l'eau sous forme gazeuse à la pression de saturation de la température du réservoir. Le système de vannes permet d'injecter la quantité de vapeur d'eau voulue dans la chambre d'adsorption, sans toutefois dépasser la pression de saturation de l'eau à la température de mesure de l'isotherme d'adsorption, ceci afin d'éviter la condensation de l'eau dans le circuit ou dans la phase surnageante. Les capteurs de pression permettent d'une part de contrôler la pression de vapeur dans le réservoir d'eau, et d'autre part, de contrôler la pression d'injection de la vapeur d'eau dans la balance à suspension magnétique. Plusieurs thermocouples sont également installés le long du circuit additionnel pour vérifier que la température reste bien supérieure à celle dans la cellule de mesure.

4) Protocole de mesure

Avant toute mesure, l'échantillon sur lequel se fait la mesure d'isothermes d'adsorption est placé dans le creuset à l'intérieur de la cellule de mesure. Il est purifié sous vide pendant environ 24 heures à haute température (autour de 150°C).

Ensuite, comme cela a été précisé auparavant, une étape de calibration à l'hélium est nécessaire afin de déterminer les masses et les volumes des différents éléments constitutifs du système. Il s'agit de mesurer les valeurs des signaux ZP et MP2 en fonction de la pression, à la température à laquelle la mesure de l'isotherme d'adsorption est souhaitée. La quantité (MP2-ZP) est alors représentée par une fonction linéaire de la densité de l'hélium, dont la pente et le coefficient directeur sont respectivement le volume et la masse du creuset, du cylindre étalon et de l'adsorbant. Un exemple est présenté sur la Figure 2.15.

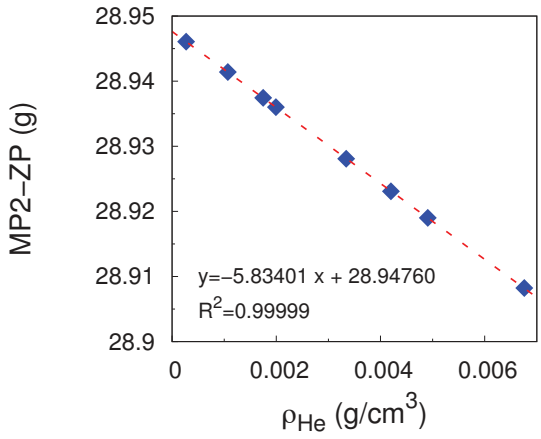

Figure 2.15. Exemple de calibration à l'hélium. Les symboles sont les points mesurés expérimentalement et la ligne continue est la droite d'ajustement.

Le succès de la calibration de l'échantillon à l'hélium est vérifié par le coefficient de régression linéaire R^2, qui doit être au plus proche de la valeur de 1.

Par la suite, l'isotherme d'adsorption expérimentale est déterminée de la manière suivante. Lorsque la température de la cellule de mesure est stable et correspond à la température d'étude, une dose de gaz est injectée et l'évolution du système en terme de masse est contrôlée via le logiciel Messpro (logiciel commercial de la balance à suspension magnétique). En effet, il est possible de suivre l'évolution au cours du temps des quantités MP1 et MP2 pour chaque injection de gaz et ainsi s'assurer de l'équilibre ou de la stabilité du système (Figure 2.16).

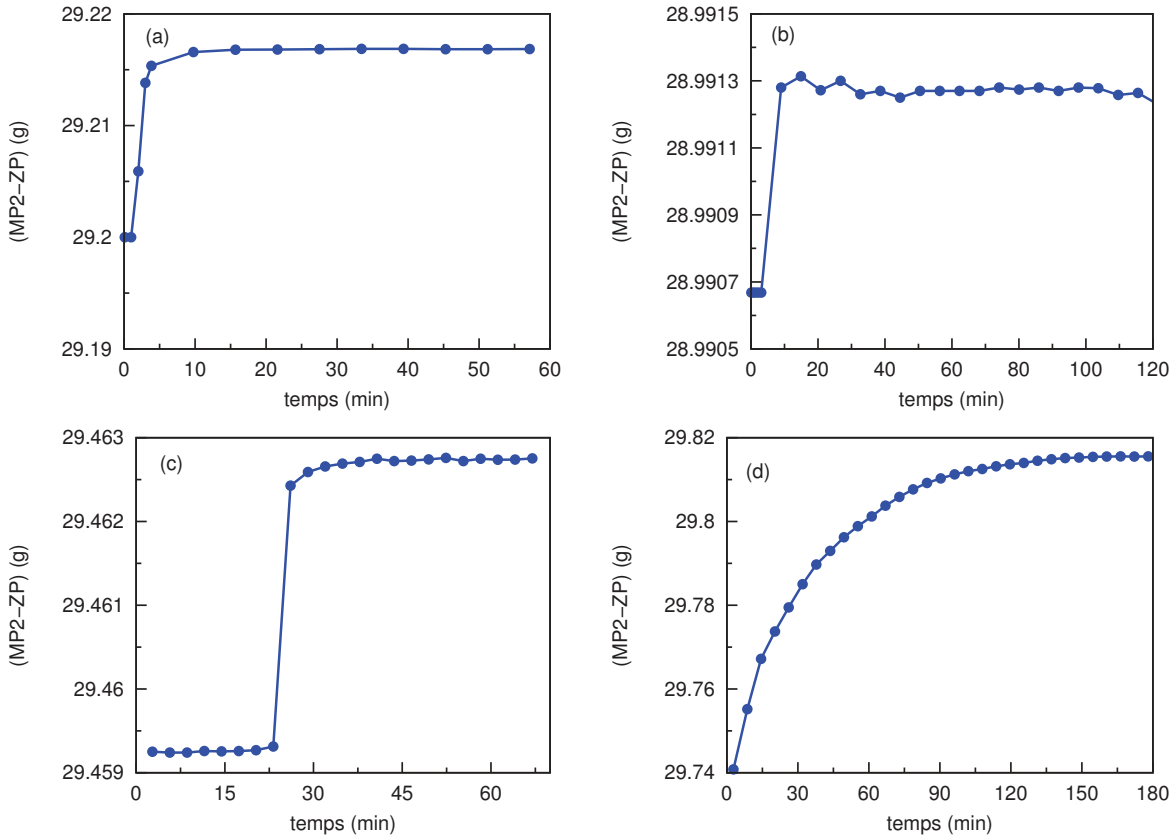

Figure 2.16. Exemples de courbes de stabilité du méthane sur des charbons actifs à 40°C à 1MPa (a) et 7MPa (b) et de l'eau à 113°C à 0.02 MPa (c) et 0.075 MPa (d).

Il est possible de choisir arbitrairement un critère de stabilité qui dépend principalement du type de système étudié. Un bon compromis dans le cadre de cette étude est de considérer que l'équilibre est atteint lorsque l'écart entre les dernières valeurs obtenues est inférieur à 80 µg (Figure 2.16).

Sur la Figure 2.16, on peut remarquer que le temps nécessaire à la stabilité du système dépend du fluide à adsorber et de la pression d'étude. Concernant l'adsorption de méthane, c'est un fluide dont les interactions avec le solide microporeux sont relativement simples. Il se trouve dans un état supercritique pour les conditions de température et de pression étudiées et les isothermes peuvent être généralement décrites jusqu'à des pressions pouvant atteindre environ 10 MPa. Dans ce cas, la stabilité du système peut prendre d'autant plus de temps que la pression est élevée du fait des perturbations engendrées par l'apport de matière effectué lors de l'injection successive de doses de gaz. Cependant, nous avons remarqué que le protocole prend en général entre 30 minutes et une heure. Concernant l'adsorption d'eau, l'interaction du fluide avec le solide microporeux est plus complexe du fait de la présence des liaisons

hydrogène. L'eau est sous forme vapeur lors de son injection dans la balance à suspension magnétique et les gammes de pressions étudiées sont beaucoup moins élevées que pour le méthane, du fait des valeurs des pressions de saturation aux températures d'étude permises par la balance (maximum 150°C). Il y a également possibilité que sous l'effet du confinement, l'eau puisse se condenser dans les pores (comme cela a été vu dans le chapitre précédent). Ainsi, pour toutes ces raisons, l'évolution vers un système stable lors de la mesure d'un point d'une isotherme d'adsorption d'eau est beaucoup plus longue que pour le méthane. Si une condensation capillaire se produit, l'obtention d'un seul point peut parfois prendre jusqu'à 5 heures environ.

Une fois la stabilité du système atteinte, les paramètres ZP, MP1 et MP2 sont relevés et une autre dose de gaz est injectée dans la cellule de mesure. L'isotherme d'adsorption est alors décrite par injections successives de dose de gaz, c'est-à-dire par pas de pression.

5) Mesures d'isothermes d'adsorption de méthane et d'eau

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux de mesures d'isothermes d'adsorption d'eau et de méthane obtenus dans le cadre des travaux menés dans cette thèse. L'hélium et le méthane ont été fournis par Linde Gas et leurs puretés sont respectivement de 99.95% et 99.999%.

L'eau utilisée est une eau dite de classe "supra pure", c'est-à-dire obtenue après divers traitements destinés à la débarrasser de la présence d'ions étrangers. Ces traitements consistent successivement en :

- un passage sur colonne de charbon actif suivi d'une osmose inverse,
- un passage sur une autre colonne de charbons actifs, suivi de la traversée de deux colonnes de lits mélangés (formés d'un ensemble de résines cationiques et anioniques)
- enfin un passage à travers une cartouche contenant à la fois du charbon actif et des lits mélangés.

A la sortie de cette chaîne de purification, la résistivité électrique de l'eau atteint 18MΩ.cm et correspond donc à un degré de pureté tel que la concentration en ions étrangers n'excède pas 10^{-10} mol/cm^3.

Les solides microporeux utilisés dans cette thèse pour l'adsorption de méthane et d'eau sont des charbons actifs obtenus dans le commerce. Les isothermes d'adsorption de méthane ont été mesurées sur le charbon actif Carboxen-1012 fourni par Sigma Aldrich. Il s'agit d'un échantillon sous la forme de grains de poudre dont le choix a été motivé par le fait qu'une étude récente a montré qu'il est strictement microporeux et que ses pores peuvent être assimilés à une géométrie plane[113]. Préalablement à la mesure des isothermes, nous avons effectué la calibration à l'hélium des volumes et masses des éléments du système à 41°C et 80°C. Les mesures sont visibles dans les Tableaux 2.6 et 2.7 ainsi que sur les Figures 2.17 et 2.18.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ρ_{He} (g/cm^3)	ZP (g)	MP2 (g)	(MP2-ZP) (g)
40.8	0.734	0.0011225	5.82217	34.91755	29.09538
41.0	1.624	0.0024726	5.82051	34.90794	29.08743
41.0	2.652	0.0040199	5.82038	34.89869	29.07831
41.0	3.683	0.0055579	5.81939	34.88865	29.06926

Tableau 2.6. Mesures effectuées lors de la calibration à l'hélium du charbon actif Carboxen-1012 à 41°C.

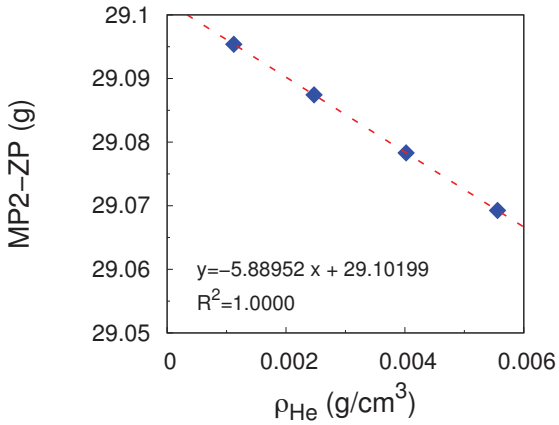

Figure 2.17. Courbe de calibration à l'hélium du charbon actif Carboxen-1012 à 41°C.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ρ_{He} (g/cm^3)	ZP (g)	MP2 (g)	(MP2-ZP) (g)
80.0	0.599	0.0008152	5.89613	35.09321	29.19708
80.0	1.61	0.0021828	5.89088	35.0799	29.18902
80.1	2.682	0.0036205	5.88647	35.06689	29.18042
80.2	3.613	0.0048602	5.90765	35.08081	29.17316
80.2	4.748	0.0063598	5.91247	35.07669	29.16422

Tableau 2.7. Mesures effectuées lors de la calibration à l'hélium du charbon actif Carboxen-1012 à 80°C.

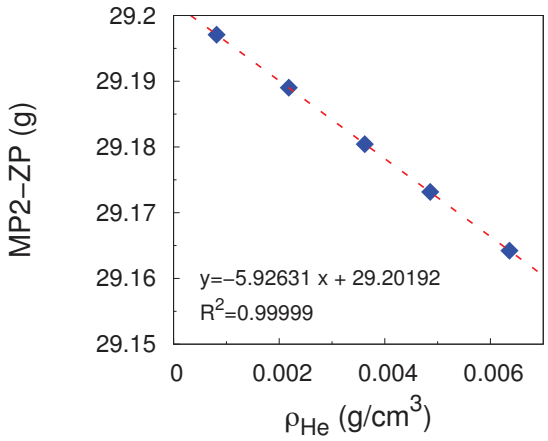

Figure 2.18. Courbe de calibration à l'hélium du charbon actif Carboxen-1012 à 80°C.

Les isothermes d'adsorption de méthane ont ensuite été mesurées aux températures de 41°C et 80°C. Les Tableaux 2.8 et 2.9 rassemblent les données collectées lors de ces mesures et la Figure 2.19 représente les isothermes d'adsorption expérimentales.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
40.6	0.542	5.81903	14.91242	34.94874	3.28
40.6	0.990	5.81443	14.92067	34.94456	4.45
40.7	1.655	5.80774	14.92327	34.92832	5.52
41.3	2.634	5.79833	14.91734	34.89416	6.39
40.9	3.097	5.80169	14.92045	34.88247	6.62
40.6	4.213	5.78918	14.90343	34.83166	7.07
40.8	4.987	5.78563	14.89469	34.79914	7.25
41.0	6.050	5.77815	14.87831	34.74942	7.39
41.1	6.999	5.77172	14.86262	34.70329	7.44
40.9	8.995	5.75584	14.82445	34.59913	7.39

Tableau 2.8. Données mesurées pour établir l'isotherme d'adsorption du méthane sur le Carboxen-1012 à 41°C.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
79.7	0.549	5.91678	15.09580	35.13374	1.96
80.0	1.026	5.91649	15.10713	35.13335	2.92
79.9	1.522	5.90614	15.10406	35.11810	3.63
80.0	2.082	5.91541	15.11824	35.11835	4.22
80.0	2.510	5.89086	15.09576	35.08509	4.58
79.8	3.051	5.90462	15.11072	35.08638	4.94
79.8	4.126	5.87738	15.08248	35.03068	5.45
79.8	5.172	5.88730	15.08851	35.00967	5.77
79.9	6.038	5.86591	15.06245	34.96097	5.95
79.8	7.085	5.86060	15.05016	34.92108	6.09
80.1	8.108	5.85409	15.03586	34.87948	6.18
80.0	9.079	5.84764	15.02119	34.83892	6.21

Tableau 2.9. Données mesurées pour établir l'isotherme d'adsorption du méthane sur le Carboxen-1012 à 80°C.

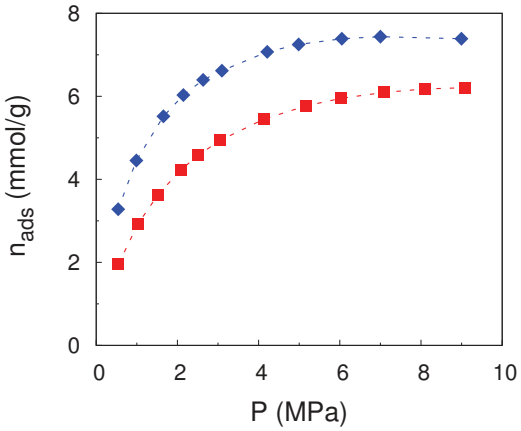

Figure 2.19. Isothermes d'adsorption expérimentales de méthane sur le Carboxen-1012 à 41°C (losanges) et 80°C (carrés).

Sur la Figure 2.19, les isothermes d'adsorption du méthane sur le Carboxen-1012 ont une allure caractéristique d'un adsorbant microporeux. Cependant, le méthane étant dans un état supercritique lors de son injection dans la balance, il n'est pas forcément rigoureux de les assigner aux isothermes d'adsorption de type I puisqu'il ne peut y avoir de condensation de fluide, et donc éventuellement l'observation d'une hystérésis lors de la désorption. Nous pouvons en revanche noter l'augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression jusqu'à atteindre un plateau de saturation, quelle que soit la température d'étude. De plus, lorsque la température d'étude augmente, la quantité adsorbée diminue, ce qui est en général observé lors de l'adsorption de gaz comme le méthane[84,88].

Lors de la mesure des isothermes d'adsorption d'eau sur le même charbon actif Carboxen-1012, nous avons rencontré des difficultés techniques du fait que cet échantillon soit sous forme de poudre. En effet, l'eau est sous forme vapeur et les conditions expérimentales peuvent parfois produire des points de condensation sur l'ensemble du trajet pris par la vapeur d'eau avant qu'elle ne soit adsorbée dans le solide poreux. Cela nous est arrivé avec la conséquence que l'échantillon ne reste pas dans le creuset mais se répande dans la chambre d'adsorption, empêchant le bon fonctionnement de la balance à suspension magnétique, et obligeant ensuite à un démontage et à un nettoyage de la chambre d'adsorption. Pour remédier à ce problème, nous avons changé le matériau poreux pour l'adsorption d'eau et choisi le charbon actif Ecosorb, conditionné sous forme de bâtonnets rigides. Ce charbon actif, fourni par la société Jacobi, est décrit comme essentiellement microporeux. Même si

une étude approfondie de ses propriétés structurales n'est pas disponible dans la littérature, une première approximation peut être faite en faisant l'hypothèse que ses pores sont principalement à géométrie plane. Nous avons réalisé deux isothermes d'adsorption d'eau sur ce charbon, préalablement calibré à l'hélium. Les mesures de calibration sont résumées dans les Tableaux 2.10 et 2.11 ainsi que sur les Figures 2.20 et 2.21.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ρ_{He} (g/cm^3)	ZP (g)	MP2 (g)	(MP2-ZP) (g)
80.7	0.323	0.0004391	5.89852	35.35101	29.45249
80.6	0.510	0.0006931	5.89583	35.34670	29.45087
80.5	0.704	0.0009564	5.89368	35.34294	29.44926
80.5	0.906	0.0012299	5.89324	35.34089	29.44765

Tableau 2.10. Mesures effectuées lors de la calibration à l'hélium du charbon actif Ecorsorb à 80°C.

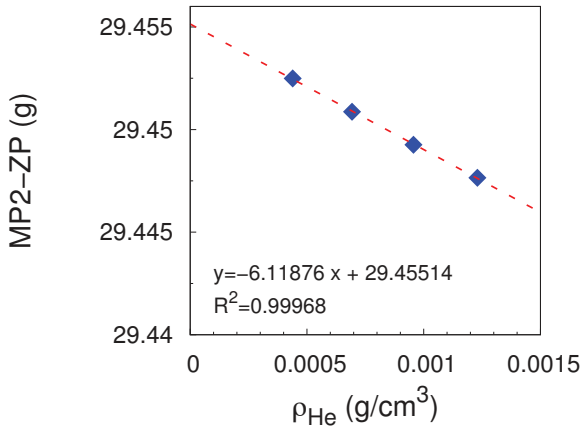

Figure 2.20. Courbe de calibration à l'hélium du charbon actif Ecosorb à 80°C.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ρ_{He} (g/cm^3)	ZP (g)	MP2 (g)	(MP2-ZP) (g)
112.1	0.303	0.00037851	5.96458	35.4199	29.45532
112.3	0.504	0.00062884	5.96232	35.41606	29.45374
112.3	0.699	0.00087156	5.96115	35.41346	29.45231
112.4	0.901	0.0011224	5.9623	35.41308	29.45078
112.5	1.116	0.0013888	5.95809	35.40721	29.44912

Tableau 2.11. Mesures effectuées lors de la calibration à l'hélium du charbon actif Ecorsorb à 113°C.

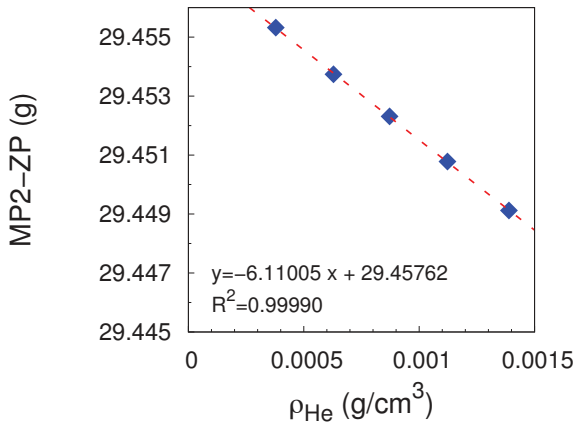

Figure 2.21. Courbe de calibration à l'hélium du charbon actif Ecosorb à 113°C.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau sur le charbon actif Ecosorb ont ensuite été mesurées aux températures de 80°C et 113°C. Les Tableaux 2.12 à 2.15 rassemblent les données recueillies lors de ces mesures et les Figures 2.22 et 2.23 représentent les isothermes d'adsorption et de désorption expérimentales.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
80.6	0.0090	5.90509	15.31511	35.36497	0.16
80.7	0.0170	5.91046	15.32675	35.37644	0.44
80.7	0.0220	5.91161	15.33520	35.38473	0.77
80.7	0.0250	5.91514	15.34600	35.39547	1.09
80.6	0.0270	5.91045	15.35660	35.40594	1.76
80.6	0.0300	5.90927	15.38564	35.43498	3.10
80.9	0.0320	5.90892	15.42527	35.47453	4.86
80.9	0.0330	5.91029	15.46511	35.51438	6.56
80.5	0.0340	5.90655	15.50744	35.55688	8.61
80.8	0.0350	5.90498	15.53254	35.58174	9.78
80.9	0.0360	5.91012	15.57057	35.61978	11.24
80.4	0.0375	5.90502	15.60537	35.65450	12.99
80.5	0.0392	5.90803	15.64177	35.69082	14.47
80.5	0.0400	5.91055	15.67248	35.72155	15.71
80.5	0.0405	5.91274	15.69798	35.74699	16.74
80.5	0.0415	5.90990	15.72967	35.77867	18.26
80.5	0.0424	5.91061	15.74976	35.79878	19.12
80.5	0.0433	5.90897	15.77264	35.82162	20.20
80.8	0.0449	5.90644	15.79667	35.84562	21.38
80.9	0.0489	5.90759	15.81203	35.86095	22.01

Tableau 2.12. Données mesurées pour établir l'isotherme d'adsorption de l'eau sur Ecosorb à 80°C et calcul de la quantité adsorbée.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
80.6	0.0469	5.90801	15.81041	35.85938	21.92
80.7	0.0466	5.90868	15.80971	35.85863	21.85
80.7	0.0440	5.90996	15.80335	35.85234	21.52
80.5	0.0424	5.90694	15.79443	35.84346	21.25
80.7	0.0415	5.91078	15.78972	35.83876	20.88
80.5	0.0405	5.91166	15.78342	35.83247	20.56
80.5	0.0400	5.90770	15.77147	35.82056	20.21
80.8	0.0390	5.90447	15.75596	35.80512	19.67
80.7	0.0382	5.90542	15.74613	35.79529	19.19
80.6	0.0372	5.90793	15.69759	35.74673	16.93
80.6	0.0367	5.90517	15.67357	35.72271	16.00
80.7	0.0351	5.91540	15.62500	35.67415	13.40
80.9	0.0346	5.90945	15.60239	35.65165	12.67
80.7	0.0338	5.90906	15.56290	35.61205	10.94
80.8	0.0318	5.91769	15.43133	35.48057	4.75
80.6	0.0305	5.91742	15.40214	35.45146	3.48
80.6	0.0284	5.91739	15.37702	35.42639	2.37
80.8	0.0268	5.91868	15.36103	35.41046	1.60
80.9	0.0215	5.91680	15.34040	35.38995	0.77
80.7	0.0136	5.90966	15.32401	35.37380	0.36
80.8	0.0088	5.91866	15.32902	35.37897	0.19

Tableau 2.13. Données mesurées pour établir l'isotherme de désorption de l'eau sur Ecosorb à 80°C et calcul de la quantité adsorbée.

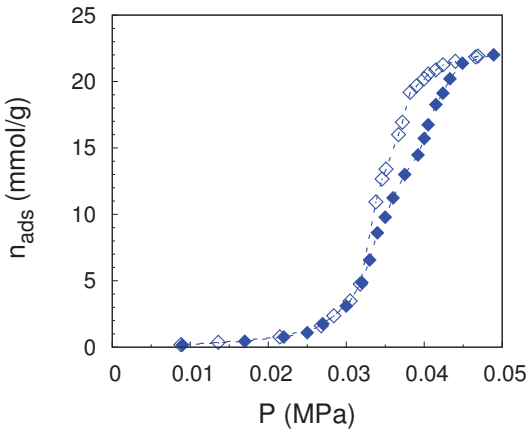

Figure 2.22. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de l'eau sur Ecosorb à 80°C.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
112.8	0.019	5.97031	15.38045	35.42976	0.13
113.0	0.038	5.96097	15.37599	35.42479	0.35
112.8	0.058	5.97078	15.39383	35.44218	0.71
112.8	0.065	5.97164	15.39904	35.44712	0.90
112.8	0.069	5.96755	15.39450	35.44457	0.98
112.8	0.091	5.95643	15.42627	35.47377	2.79
113.0	0.102	5.95623	15.50676	35.54400	5.91
112.9	0.115	5.95257	15.61889	35.64584	10.58
113.2	0.123	5.95168	15.68494	35.71943	13.88
113.2	0.126	5.95213	15.71319	35.75991	15.65
113.2	0.128	5.95085	15.75778	35.80442	17.67
112.9	0.130	5.95105	15.79950	35.84611	19.50
113.0	0.139	5.95189	15.82781	35.87415	20.72
113.0	0.150	5.95304	15.85345	35.88678	21.24

Tableau 2.14. Données mesurées pour établir l'isotherme d'adsorption de l'eau sur Ecosorb à 113°C et calcul de la quantité adsorbée.

$T_{balance}$ (°C)	P (MPa)	ZP (g)	MP1 (g)	MP2 (g)	n_{ads} (mmol/$g_{charbon}$)
113.0	0.134	5.95144	15.80834	35.87245	20.65
113.0	0.121	5.95186	15.66873	35.85876	20.01
113.0	0.116	5.95222	15.62233	35.84009	19.16
113.0	0.111	5.95381	15.57632	35.82928	18.61
113.0	0.107	5.95499	15.54937	35.79082	16.86
112.8	0.100	5.95628	15.49234	35.72038	13.68
112.9	0.097	5.95631	15.46139	35.67416	11.64
112.6	0.095	5.95637	15.45134	35.63425	9.87
113.0	0.093	5.95640	15.43827	35.60546	8.60
112.8	0.089	5.95675	15.42382	35.55201	6.22
112.8	0.086	5.95681	15.41937	35.51453	4.56
112.5	0.080	5.95699	15.40993	35.46403	2.32
112.6	0.075	5.96722	15.40001	35.45545	1.48
112.7	0.060	5.97145	15.39567	35.44355	0.75
112.7	0.030	5.95888	15.37397	35.42064	0.25

Tableau 2.15. Données mesurées pour établir l'isotherme de désorption de l'eau sur Ecosorb à 113°C et calcul de la quantité adsorbée.

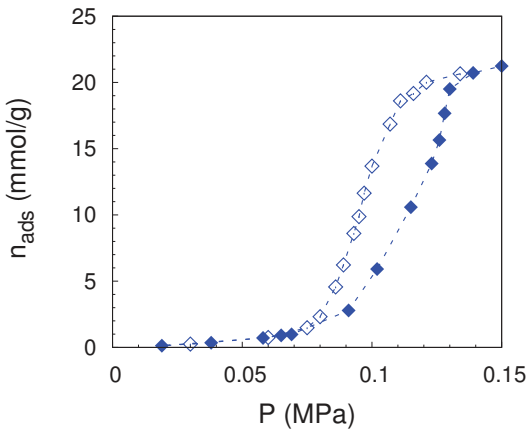

Figure 2.23. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de l'eau sur Ecosorb à 113°C.

Les isothermes d'adsorption d'eau représentées sur les Figures 2.22 et 2.23 sont tout à fait caractéristiques de ce fluide avec une courbure au départ inversée par rapport aux isothermes d'adsorption de méthane. Les charbons actifs sont très souvent plutôt hydrophobes, et cette observation rend compte des faibles interactions entre la vapeur d'eau et le solide poreux. De plus, d'après la théorie développée par Do *et al.*[114,115] sur l'adsorption d'eau sur ce type d'échantillon microporeux, cette courbure aux basses pressions pourrait également être expliquée par la formation préliminaire de clusters d'eau sur des sites hydrophiles qui vont ensuite se décrocher et s'adsorber dans les micropores.

De plus, lorsque la pression augmente, les fortes quantités adsorbées relevées suggèrent que la vapeur d'eau a pu se condenser dans les pores constituant le solide poreux. C'est une observation déjà faite lors de l'étude théorique de l'adsorption d'eau par NLDFT/SAFT-VR dans le Chapitre 1 : il peut se produire une condensation capillaire dans les micropores. Cela validerait l'hypothèse que le charbon actif Ecosorb est principalement un solide microporeux. Lors de la description de l'isotherme de désorption de l'eau à ces deux températures, il apparait une hystérésis. Cela indique qu'une condensation capillaire s'est produite lors de l'adsorption et signale les états de métastabilité de la condensation et de l'évaporation capillaire par l'observation de cette hystérésis.

L'adsorption de la vapeur d'eau ne peut se faire que jusqu'à la pression de saturation P_0 de la température d'étude. Ainsi à 80°C, cette pression est de l'ordre de 0.047 MPa et à 113°C de 0.157 MPa. Pour comparer les deux isothermes, nous avons représenté sur la Figure 2.24 la quantité adsorbée de vapeur d'eau sur le charbon Ecosorb en fonction de la pression réduite, définie comme le rapport entre la pression absolue et la pression de saturation à la température considérée.

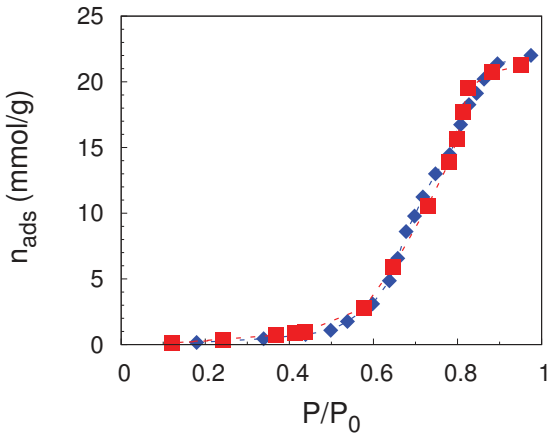

Figure 2.24. Isothermes d'adsorption d'eau sur le charbon Ecosorb à 80°C (losanges) et 113°C (carrés) représentées en fonction de la pression réduite.

Il est intéressant de noter sur la Figure 2.24 que lors les isothermes d'adsorption d'eau en fonction de la pression réduite sont confondues et donc indépendantes de la température. Si cela n'a pas pu être réalisé dans le cadre des travaux menés dans cette thèse, il sera intéressant d'explorer ce phénomène, et voir notamment s'il est aussi observé à d'autres températures et pour d'autres solides microporeux équivalents (Carboxen-1012, ...).

C. Confrontation des isothermes expérimentales et modélisées

L'un des objectifs de cette thèse est de confronter des études théoriques et expérimentales afin d'obtenir une description complète et complémentaire de l'adsorption de gaz en milieu confiné. Pour cela, il faut pouvoir connaître notamment la distribution en taille de pores des échantillons sur lesquels sont mesurées les isothermes d'adsorption expérimentales afin de pouvoir générer les isothermes d'adsorption théoriques dans chaque pore individuel et pondérer l'isotherme d'adsorption totale par la PSD. Les travaux sur la caractérisation de solides microporeux effectués dans cette thèse ont permis de mettre en avant la difficulté d'obtenir une PSD correcte et fiable. Cependant, nous avons effectué des mesures permettant de caractériser les charbons actifs Carboxen-1012 et Ecosorb, décrites à présent ci-dessous.

1) Caractérisation des matériaux

Les deux charbons actifs Carboxen-1012 et Ecosorb utilisés dans la partie expérimentale ont été caractérisés à l'aide d'un porosimètre à gaz, l'ASAP 2020 de Micromeretics. Des mesures d'isothermes d'adsorption de diazote à 77 K ont été réalisées sur ces charbons afin de déterminer leur surface spécifique par la méthode BET[116] et leur PSD en appliquant le modèle développé dans la partie A de ce chapitre.

La surface spécifique est l'aire des pores accessible à un fluide. Elle peut être calculée à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller[61,116] (BET) développée en 1938, généralisation de la théorie de Langmuir[117] pour décrire l'adsorption en multicouches. Sa grande popularité fait que cette théorie est très souvent implémentée dans les logiciels commerciaux des porosimètres à gaz et la surface spécifique d'un échantillon peut alors être directement calculée à la partir de la mesure d'une isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de diazote à 77K sur le Carboxen-1012 et sur Ecosorb mesurées durant ces travaix de thèse sont représentées sur les Figures 2.25 et 2.26.

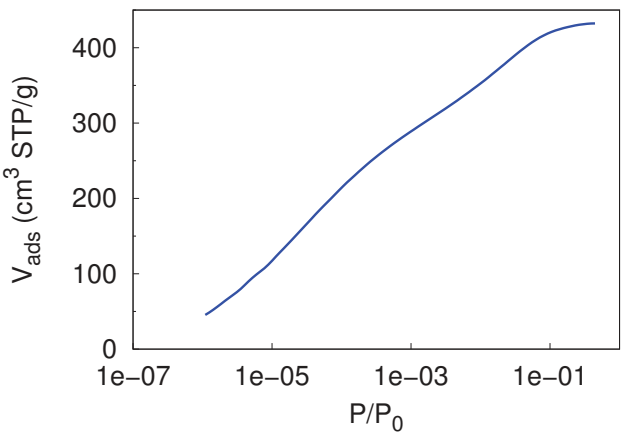

Figure 2.25. Isotherme d'adsorption de diazote sur le Carboxen-1012 à 77K.

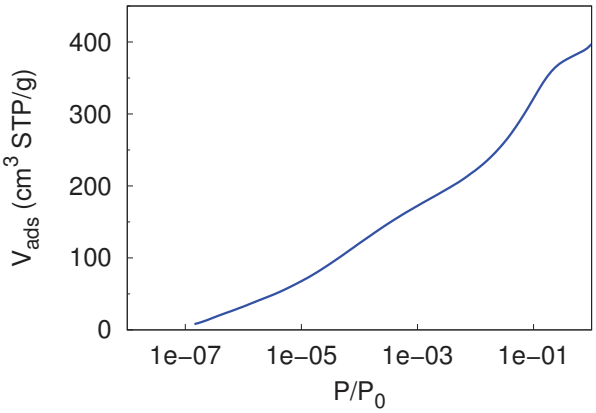

Figure 2.26. Isotherme d'adsorption de diazote sur le Ecosorb à 77K.

Les isothermes d'adsorption des Figures 2.25 et 2.26 sont de type I, caractéristiques d'adsorbants microporeux, ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment sur ces charbons actifs. Leurs surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET sont de 1800 m^2/g pour le Carboxen-1012 en accord avec la littérature[113,118], et de 1200 m^2/g pour Ecosorb.

Les distributions en taille de pores des deux charbons actifs ont été déterminées par l'application du modèle développé dans le cadre de cette thèse. Les PSD ainsi que leur discrétisation sont représentées sur les Figures 2.27 et 2.28.

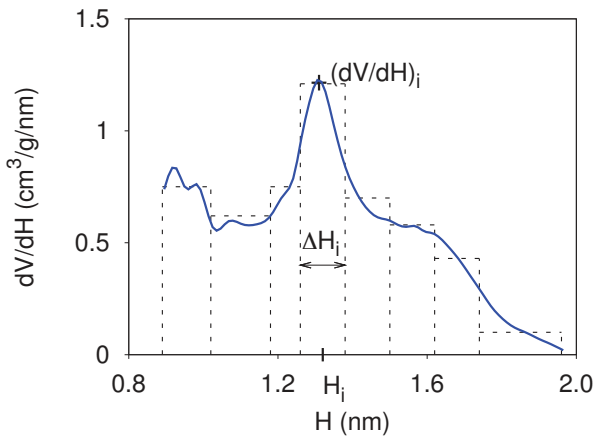

Figure 2.27. Distribution en taille de pores du Carboxen-1012 et sa discrétisation.

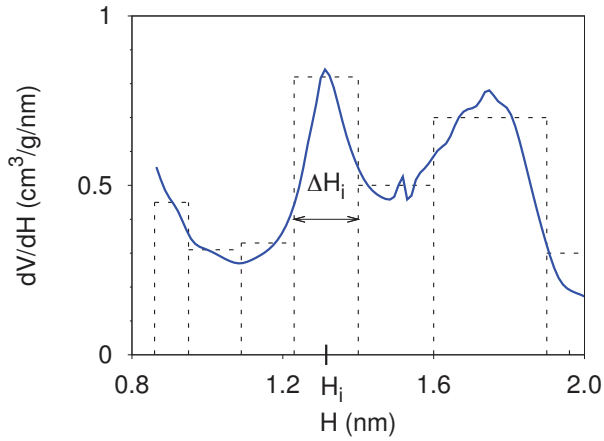

Figure 2.28. Distribution en taille de pores d'Ecosorb et sa discrétisation.

Comme cela a été discuté dans la partie A, le pic présent autour de 1.3 nm sur les Figures 2.27 et 2.28 peut ne pas être représentatif des pores réellement présents dans les échantillons mais être un artefact. Le doute ne pourra être levé que lorsque le calcul de la PSD autour de cette zone sera déterminé avec certitude par couplage avec d'autres méthodes.

2) Estimation des quantités adsorbées

Afin de reconstituer les isothermes d'adsorption théoriques, il faut tout d'abord déterminer les distributions de densité du fluide considéré par le modèle NLDFT/SAFT-VR dans les pores de taille H_i donnés par la discrétisation de la PSD. Il faut ensuite calculer la densité moyenne $<\rho_i>$ sur l'ensemble du pore de taille H_i, définie par la distance entre les centres des atomes de carbone des deux parois solides. Elle est alors exprimée par

$$\langle \rho_i \rangle = \frac{1}{H_i} \int_0^{H_i} \rho(z) dz \tag{2.22}$$

A partir de la connaissance de la densité moyenne dans chaque pore, pour chaque pression décrivant l'isotherme d'adsorption, une pondération donnée par la PSD permet de calculer la quantité adsorbée théorique totale dans l'échantillon considéré. Etant donné qu'expérimentalement, seule la quantité adsorbée d'excès peut être obtenue, il en est de même en théorie par la relation[119]

$$n_{exc} = \sum_i \langle \rho_i \rangle \Delta H_i \left(\frac{dV}{dH} \right)_i - \rho_{bulk} \frac{H_{He_i}}{H_i} \Delta H_i \left(\frac{dV}{dH} \right)_i \tag{2.23}$$

où $H_{He,i}$ est la taille de pore effective accessible au fluide ayant un volume de pore « calibré à l'hélium » déterminé par la relation

$$H_{He_i} = H_i - 2 \times 0.71 \frac{(\sigma_{ss} + \sigma_{He})}{2} \tag{2.24}$$

avec σ_{He}=0.26 nm.

L'équation (2.23) met en avant toute l'importance d'avoir une PSD correcte. En effet, c'est un facteur qui est directement proportionnel au calcul de la quantité adsorbée d'excès. Ainsi, si pour une taille de pore, la valeur de la PSD est surestimée d'un facteur 2 à cause des artefacts discutés dans la partie A, ce même facteur sera répercuté sur la quantité adsorbée totale estimée. De plus, dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau, une légère erreur sur la PSD, avec un décalage vers des pores plus petits qu'en réalité, peut avoir un effet encore plus drastique sur la quantité adsorbée totale de l'échantillon puisque la condensation possible dans les micropores peut augmenter d'un facteur 10 les quantités adsorbées.

Il faut donc toujours garder à l'esprit que la comparaison des isothermes d'adsorption expérimentales et théoriques n'est fiable qu'à condition d'avoir une distribution en taille de pore de l'échantillon correcte ce dont on ne sera certain que lorsque tous les doutes sur sa détermination seront dissipés.

3) Comparaison des isothermes d'adsorption

Du fait des incertitudes quant à la détermination de la PSD, nous avons demandé à la société Quantachrome, qui commercialise des porosimètres à gaz, de mesurer des isothermes d'adsorption de diazote, d'argon et de dioxyde de carbone sur les charbons actifs Carboxen-1012 et Ecosorb, et de déterminer une PSD à l'aide d'un modèle de QSDFT implémentée dans leur logiciel de traitement. La Figure 2.29 représente les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K sur le Carboxen-1012 mesurées par Quantachrome sur le porosimètre Autosorb, et par nos soins à l'aide de l'ASAP 2020 de Micromeretics.

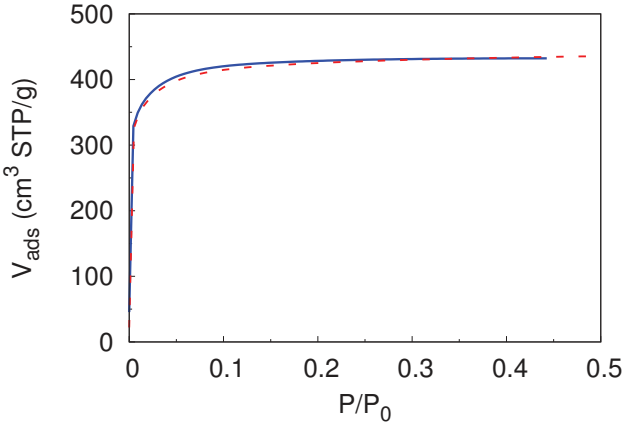

Figure 2.29. Isothermes d'adsorption de diazote à 77K sur le charbon Carboxen-1012 déterminées par les porosimètres à gaz ASAP 2020 de Micromeretics (ligne continue) et Autosorb de Quantachrome (ligne pointillée)

La Figure 2.29 montre que les isothermes d'adsorption de diazote mesurées par les deux porosimètre sont identiques. Les PSD issues des isothermes d'adsorption des différents gaz mentionnés ci-dessus mesurées sur l'Autosorb et déterminées par un modèle QSDFT fournissent des résultats qualitativement similaires. Cela veut dire que les allures des PSD sont identiques, où les mêmes tailles de pores sont retrouvées, mais leur intensité diffère selon le gaz d'étude. Ces PSD sont également qualitativement comparables à celle établie par notre modèle (Figure 2.27). Ainsi, si la connaissance de la PSD absolue n'a pas pu être déterminée, cette étude complémentaire nous permet de penser qu'à un préfacteur d'ajustement, la PSD déterminée par notre modèle pour le Carboxen-1012 (Figure 2.27) est correcte.

Ainsi, nous avons réalisé la comparaison des isothermes d'adsorption de méthane sur le charbon Carboxen-1012 déterminées expérimentalement et reconstituées par le modèle NLDFT/SAFT-VR et la connaissance de sa PSD (Figure 2.27). Les paramètres d'interaction du fluide et du solide (σ,ε) sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre précédent sauf pour le paramètre ε_{ss}, afin de prendre en compte les quelques atomes autres que le carbone pouvant être présent sur le solide microporeux (oxygène, …), ainsi que la possibilité d'un facteur de correction sur la PSD. Nous avons ajusté ce paramètre à une seule pression donnée pour avoir la meilleure représentation de l'isotherme d'adsorption expérimentale du méthane à 40°C. Cette valeur a ensuite été transférée pour toutes les autres valeurs de pression et de température. La valeur finale obtenue, ε_{ss}/k_B=35 K est physiquement raisonnable puisque comparable avec de précédentes études DFT sur des charbons actifs[92], où $\varepsilon_{ss}/k_B \approx 30$ K. La Figure 2.30 montre les isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées du méthane sur le Carboxen-1012 à 40°C et 80°C.

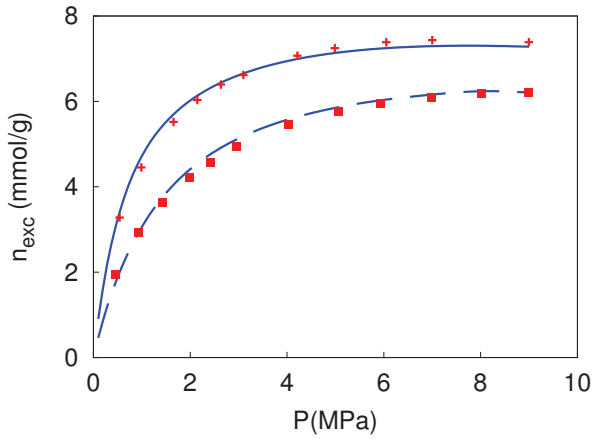

Figure 2.30. Isothermes d'adsorption du méthane sur le Carboxen-1012. Les lignes continue et pointillées sont les résultats modélisés par NLDFT/SAFT-VR à 40°C et 80°C, respectivement. Les croix et les carrés sont les points expérimentaux à 40°C et 80°C, respectivement.

S'il faut rester prudent sur l'isotherme d'adsorption reconstituée par les modèles NLDFT/SAFT-VR et de détermination de la PSD du Carboxen-1012 du fait des incertitudes concernant la PSD, la Figure 2.30 montre un excellent accord entre les isothermes d'adsorption modélisées et expérimentales du méthane sur cet échantillon, pour les deux températures d'étude. Sans autre ajustement que le paramètre ε_{ss}, le modèle NLDFT/SAFT-

VR permet de retrouver l'allure et les quantités adsorbées des isothermes d'adsorption expérimentales.

Nous avons réalisé la même étude concernant le charbon actif Ecosorb sur lequel ont été mesurées les isothermes d'adsorption d'eau. Des mesures supplémentaires d'isothermes d'adsorption de diazote, argon et dioxyde de carbone ont été effectuées par Quantachrome sur leur porosimètre à gaz Autosorb. La Figure 2.31 représente les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K sur Ecosorb mesurées par Quantachrome sur le porosimètre Autosorb, et par nos soins à l'aide de l'ASAP 2020 de Micromeretics.

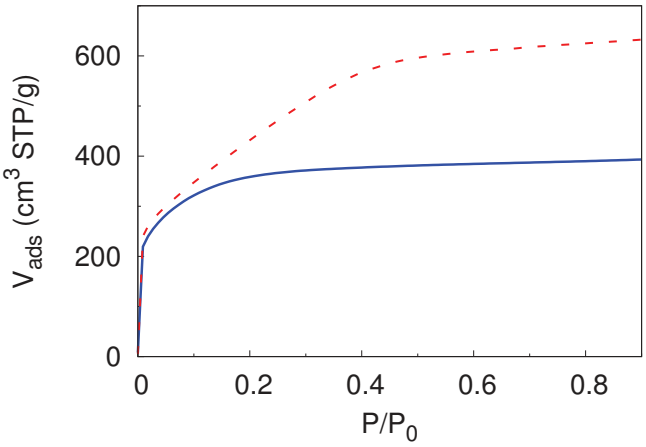

Figure 2.31. Isothermes d'adsorption de diazote à 77K sur le charbon Ecosorb déterminées par les porosimètres à gaz ASAP 2020 de Micromeretics (ligne continue) et Autosorb de Quantachrome (ligne pointillée)

Les isothermes d'adsorption de diazote de la Figure 2.31 montrent clairement un problème majeur : les deux porosimètres à gaz obtiennent des résultats totalement différents, où ni l'allure ni les quantités adsorbées sont similaires. De la même façon, nous avons observé que les isothermes d'adsorption des autres gaz (argon, dioxyde de carbone) avaient également des allures différentes. Par conséquent, les PSD déterminées à partir de chacune des isothermes d'adsorption de diazote, d'argon ou de dioxyde de carbone sont radicalement différentes, et ne permettent pas l'obtention d'une PSD « qualitative » à partir de laquelle les isothermes d'adsorption modélisées peuvent être reconstituées. Des travaux sont en cours pour permettre de déterminer la PSD du charbon Ecosorb, mais ne sont pas suffisamment aboutis et sûrs pour être inclus dans le cadre de cette thèse. Malgré tout, cette étude a le mérite de souligner la prudence avec laquelle il faut utiliser les résultats des porosimètres à gaz et les PSD ainsi obtenues.

Conclusions

Afin de comparer des isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées sur un matériau poreux, il est indispensable de connaître sa distribution en taille de pores. Pour cela, nous avons développé un modèle permettant de relier la pression de remplissage d'un micropore plan à sa taille, pour ensuite déterminer la PSD d'un matériau microporeux à partir d'une isotherme d'adsorption d'un gaz à basse température. Cependant, les limites de ces méthodes ont été soulignées, en particulier parce que la PSD reste difficile à interpréter dans un certain domaine de micropores, quel que soit le modèle utilisé.

Les isothermes d'adsorption expérimentales du méthane et l'eau sur des charbons actifs ont été mesurées par une technique gravimétrique sur une balance à suspension magnétique. Le dispositif a été adapté pour l'adsorption d'eau afin de pouvoir générer la vapeur d'eau en amont de son introduction. Si les isothermes d'adsorption du méthane ont une allure classiquement observée, l'adsorption d'eau a montré un comportement intéressant avec des isothermes indépendantes de la température lorsqu'elles sont représentées en fonction de la pression réduite.

La confrontation des isothermes expérimentales et modélisées n'a pu être réalisée que pour le méthane sur le Carboxen-1012. Un paramètre d'interaction (ε_{ss}) a été ajusté pour une seule température et une seule pression puis sa valeur a été appliquée aux autres points. Les résultats ont ensuite montré un excellent accord entre les isothermes expérimentales et modélisées.

La reconstitution des isothermes d'adsorption d'eau sur Ecosorb ne pourra être réalisée que lorsque la caractérisation physique et chimique de la structure du solide poreux sera fiable. Cependant, cette première étude a permis de mettre en avant l'importance majeure de la PSD, notamment pour l'adsorption de vapeur d'eau dans des milieux microporeux, du fait de la condensation possible dans certains pores qui augmente de façon drastique les quantités adsorbées.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de développer une nouvelle approche théorique pour la description des systèmes gaz/eau en milieu confiné. Pour cela, un nouveau couplage a été développé entre une NLDFT, qui traite de façon non locale les inhomogénéités d'un système, et l'équation SAFT-VR, qui permet d'avoir une description thermodynamique précise du ou des fluides en présence. Comme première étude, le système {méthane + eau} a été choisi, ainsi que la géométrie de pore plane qui permet de simplifier le problème à une dimension. A partir de la connaissance de l'énergie libre du fluide considéré, sa distribution de densité à l'intérieur d'un pore peut être connue. Avant d'analyser le mélange {méthane + eau}, chacun des composants a été étudié séparément en milieu confiné comme un corps pur. Ceci a permis de développer et valider chacun des termes contribuant à l'énergie libre totale.

Ainsi, dans la représentation SAFT-VR, le méthane est modélisé par une sphère non associative. Dans ce cas, le développement théorique s'est concentré sur la contribution à l'énergie libre des monomères. Si le choix de l'utilisation de la MFMT pour exprimer le terme des sphères dures n'a pas laissé de doute, les termes de pertubation de Barker et Henderson à l'ordre 1 et 2 ont fait l'objet d'une étude par l'utilisation de deux approches. La première consistait à généraliser l'emploi des densités lissées de la FMT aux termes perturbatifs. Cependant, il est apparu que cette approche n'était pas capable de rendre compte de la structure réelle du méthane en milieu confiné. La seconde approche utilise une densité pondérée unique "coarse graining". Elle a conduit à des distributions de densité du méthane en excellent accord avec des calculs de simulation moléculaire de type GCMC. Ainsi, cette approche CG a été choisie pour décrire non localement les contributions à l'énergie libre des termes de perturbation de sphères dures.

L'eau, modélisée par une sphère et quatre sites associatifs identiques selon une géométrie tétrahédrique dans la représentation SAFT-VR, a permis d'ajouter la contribution associative des interactions entre sites associatifs à l'énergie libre totale du fluide. L'étude s'est donc concentrée sur ce terme et sur l'écriture de son énergie libre dans un couplage NLDFT/SAFT-VR où la densité est traitée non localement. L'introduction des densités lissées de la FMT par Yu et Wu pour l'étude des sphères dures associatives en phase inhomogène a été reprise et

adaptée pour le cas du potentiel SW que nous avons traité. C'est ainsi que pour tous les termes concernant des sphères dures, nous avons repris les densités lissées de la FMT, et concernant les termes de perturbation que l'on trouve notamment dans la distribution radiale de paire, le choix s'est tourné vers l'utilisation de la densité pondérée CG en accord avec les observations faites lors de l'étude du méthane confiné. Les comparaisons des profils de densité de l'eau confinée, obtenus d'une part avec ce nouveau couplage NLDFT/SAFT-VR et d'autre part par simulation moléculaire de la même molécule fluide, ont montré un excellent accord. Le modèle NLDFT/SAFT-VR a ensuite été utilisé pour mener des investigations plus approfondies sur le comportement de l'eau en milieu confiné. En particulier, il a été montré qu'une condensation capillaire pouvait apparaître dans les micropores, en fonction de leur taille et de la température d'étude. Par ailleurs, nous avons proposé une première approche afin d'introduire des sites d'activation sur les parois solides (ce qui peut se rencontrer sur des solides poreux réels) représentant des atomes d'oxygène pouvant former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Après avoir validé cette approche par une comparaison à des résultats de simulation moléculaire, nous avons observé que la présence des sites d'activation augmentait la quantité d'eau adsorbée et pouvait également provoquer une condensation capillaire à une pression moins élevée que dans le cas de l'absence de sites d'activation.

Finalement, le modèle offrant à présent la possibilité d'étudier les monomères associatifs et non associatifs en milieu confiné, nous avons modélisé le mélange {méthane + eau}. Les profils de densité obtenus par le modèle théorique se sont trouvés en excellent accord avec ceux calculés par simulation moléculaire et ce, sans introduire de paramètres d'ajustement dans les règles de mélange classiques pour obtenir les paramètres d'interaction croisés. L'étude par le modèle NLDFT/SAFT-VR de ce mélange, a mis en avant que la variation du caractère hydrophile ou hydrophobe du solide avait beaucoup moins d'influence sur l'adsorption d'eau, et par conséquent l'adsorption de méthane, que dans le cas de l'eau pure. De plus, l'étude de la sélectivité a montré que l'adsorption d'eau était favorisée par rapport à l'adsorption de méthane pour un solide graphitique. Cependant, ces observations n'ont pas encore pu être approfondies, ce qui laisse des perspectives d'étude pour des travaux futurs. Par ailleurs, cette première analyse du système {méthane + eau} se doit d'être une base de travail pour l'étude de l'adsorption d'autres gaz en présence d'eau. Par l'ajout d'un terme de contribution des chaînes à l'expression de l'énergie libre, le méthane pourra être remplacé par d'autres hydrocarbures de chaînes plus longues (éthane, propane, *etc* ...) ou bien encore par du

dioxyde de carbone. Egalement, le modèle que nous avons développé dans cette thèse n'est pas restrictif à l'équation SAFT-VR mais pourra être utilisé avec d'autres version de l'équation SAFT. Notamment, les versions avec des méthodes de contribution de groupe pourront peut-être s'avérer plus adéquates pour l'étude des chaînes.

La seconde partie de ce manuscrit a été dédiée au couplage des résultats théoriques à une étude expérimentale. Cette dernière a consisté en la mesure d'isothermes d'adsorption de méthane et d'eau sur des charbons actifs à l'aide d'une balance à suspension magnétique. Cette technique gravimétrique permet de mesurer la prise en masse d'un échantillon sous l'effet de l'adsorption et de calculer alors la quantité adsorbée d'excès, qui est la seule accessible. Le dispositif a été adapté pour rendre possible la mesure d'isothermes d'adsorption d'eau. En effet, la vapeur d'eau doit être préalablement générée avant son introduction dans la balance. Pour cela, un réservoir d'eau pure chauffé ainsi qu'un ensemble de vannes et de capteurs de pression a été ajouté. Lors de la mesure des isothermes d'adsorption d'eau, une condensation capillaire ainsi qu'une hystérésis pendant la désorption ont été observées. D'après ce qui a pu être noté dans la partie théorique, ces phénomènes mettent en évidence la présence de micropores au sein du solide poreux.

La confrontation entre le modèle et les mesures expérimentales nécessite la connaissance de la distribution en taille de pore du solide poreux dans lequel s'adsorbe le gaz. Un modèle thermodynamique simple conduisant à une relation entre la taille d'un micropore et sa pression de remplissage a été développé. Celui-ci permet alors de déterminer une PSD à partir de la mesure d'une isotherme d'adsorption de diazote ou d'argon. Cependant, il a été mis en avant que l'interprétation de la PSD dans une zone comprise entre 1.2 et 1.5 nm pouvait être faussée par la présence d'artefacts du fait d'un remplissage primaire simultané des plus grands micropores. Pour palier à ce problème, il apparaît nécessaire de trouver une autre molécule sonde que le diazote ou l'argon ou bien coupler l'étude des quantités adsorbées à un autre paramètre physique lié à l'adsorption (par exemple la chaleur) afin de discriminer les contributions des différents pores et permettre aussi éventuellement l'accès aux propriétés structurales des matériaux poreux.

De plus, le calcul qui permet de déterminer la quantité adsorbée théorique totale d'un échantilllon est fortement dépendant de la PSD, puisque la quantité adsorbée globale est

directement proportionnelle à celle-ci. L'étude des isothermes d'adsorption au diazote des charbons actifs utilisés dans cette thèse déterminées par un autre porosimètre à gaz a permis de montrer que la PSD obtenue pour le Carboxen-1012 avec notre modèle de caractérisation pouvait être qualitativement correcte. Ainsi, une confrontation des isothermes d'adsorption du méthane sur le charbon Carboxen-1012 a été réalisée. A une température et une pression donnée, le paramètre d'interaction ε_{ss} du solide a été ajusté pour obtenir la meilleure représentation de la quantité adsorbée théorique par comparaison à la valeur expérimentale. Cette valeur a ensuite été transférée aux autres températures et pressions et les isothermes d'adsorption modélisées ont alors reproduit avec succès les isothermes expérimentales pour les deux températures étudiées.
Au contraire, les isothermes d'adsorption du diazote sur Ecosorb obtenues par les deux porosimètres étant très différentes, nous n'avons pas pu obtenir de conclusions et de certitudes sur sa PSD et la confrontation des isothermes d'adsorption d'eau expérimentales et théoriques n'a pas pu être réalisée dans le cadre des travaux de cette thèse.

Comme suite à donner aux travaux expérimentaux initiés dans cette thèse, des travaux futurs seront consacrés à la mesure expérimentale d'isothermes d'adsorption du mélange {eau + méthane}. Pour cela, outre l'adaptation du dispositif expérimental existant pour la génération d'un mélange {eau + méthane} de composition initiale connue, il faudra également ajouter un appareil d'analyse compositionnelle, comme par exemple un spectromètre de masse, pour analyser la phase surnageante après adsorption, et ainsi en déduire les proportions de méthane et d'eau adsorbées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Ebner, C.; Saam, W. F.; Stroud, D. Density Functional Theory of Simple Classical Fluids. I. Surfaces. *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 2264 –2273.

(2) Evans, R. Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids. In *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*; Henderson, D., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1992; p. 85.

(3) Wu, J. Density Functional Theory for Chemical Engineering: From Capillarity to Soft Materials. *AIChE J.* **2006**, *52*, 1169–1193.

(4) Emborsky, C. P.; Feng, Z.; Cox, K. R.; Chapman, W. G. Recent Advances in Classical Density Functional Theory for Associating and Polyatomic Molecules. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *306*, 15–30.

(5) Davis, H. T. *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*; Advances in interfacial engineering series; VCH, 1996.

(6) Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 2284–2294.

(7) Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1994–2005.

(8) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 19–34.

(9) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 35–47.

(10) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 459–476.

(11) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 477–492.

(12) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *52*, 31–38.

(13) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709–1721.

(14) Blas, F. J.; Vega, L. F. Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 135–150.

(15) Blas, F. J.; Vega, L. F. Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 660–674.

(16) Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4168–4186.

(17) Galindo, A.; Davies, L.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.* **1998**, *93*, 241–252.

(18) Lafitte, T.; Apostolakou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C. S.; Müller, E. A.; Jackson, G. Accurate Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules Formed from Mie Segments. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 154504.

(19) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT : An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. **2001**, 1244–1260.

(20) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5510–5515.

(21) Avendaño, C.; Lafitte, T.; Galindo, A.; Adjiman, C. S.; Jackson, G.; Müller, E. A. SAFT-Γ Force Field for the Simulation of Molecular Fluids. 1. A Single-Site Coarse Grained Model of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11154–11169.

(22) Forte, E.; Llovell, F.; Trusler, J. P. M.; Galindo, A. Application of the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range (SAFT-VR) Coupled with Renormalisation-Group (RG) Theory to Model the Phase Equilibria and Second-Derivative Properties of Pure Fluids. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *337*, 274–287.

(23) Müller, E. A.; Gubbins, K. E. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids : A Review of SAFT and Related Approaches. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2193–2211.

(24) Tan, S. P.; Adidharma, H.; Radosz, M. Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8063–8082.

(25) Blas, F. J.; Del Río, E. M.; De Miguel, E.; Jackson, G. An Examination of the Vapour-Liquid Interface of Associating Fluids Using a SAFT-DFT Approach. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1851–1865.

(26) Gloor, G. J.; Blas, F. J.; Del Río, E. M.; De Miguel, E.; Jackson, G. A SAFT – DFT Approach for the Vapour – Liquid Interface of Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *197*, 521–530.

(27) Gloor, G. J.; Jackson, G.; Blas, F. J.; Del Río, E. M.; de Miguel, E. An Accurate Density Functional Theory for the Vapor-Liquid Interface of Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12740–12759.

(28) Gloor, G. J.; Jackson, G.; Blas, F. J.; del Río, E. M.; de Miguel, E. Prediction of the Vapor-Liquid Interfacial Tension of Nonassociating and Associating Fluids with the SAFT-VR Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15513–15522.

(29) Llovell, F.; Galindo, A.; Blas, F. J.; Jackson, G. Classical Density Functional Theory for the Prediction of the Surface Tension and Interfacial Properties of Fluids Mixtures of Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024704.

(30) Georgiadis, A.; Llovell, F.; Bismarck, A.; Blas, F. J.; Galindo, A.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M.; Jackson, G. Interfacial Tension Measurements and Modelling of (Carbon Dioxide + N -Alkane) and (Carbon Dioxide + Water) Binary Mixtures at Elevated Pressures and Temperatures. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *55*, 743–754.

(31) Llovell, F.; Mac Dowell, N.; Blas, F. J.; Galindo, A.; Jackson, G. Application of the SAFT-VR Density Functional Theory to the Prediction of the Interfacial Properties of Mixtures of Relevance to Reservoir Engineering. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *336*, 137–150.

(32) Kahl, H.; Winkelmann, J. Modified PT-LJ-SAFT Density Functional Theory. I. Prediction of Surface Properties and Phase Equilibria of Non-Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *270*, 50–61.

(33) Von Müller, A.; Leonhard, K. Surface Tension Calculations by Means of a PCP-SAFT-DFT Formalism Using Equation of State Parameters from Quantum Mechanics. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *356*, 96–101.

(34) Rosenfeld, Y. Free-Energy Model for the Inhomogeneous Hard-Sphere Fluid Mixture and Density-Functional Theory of Freezing. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*.

(35) Yu, Y.-X.; Wu, J. Structures of Hard-Sphere Fluids from a Modified Fundamental-Measure Theory. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10156.

(36) Yu, Y.-X.; Wu, J. A Fundamental-Measure Theory for Inhomogeneous Associating Fluids. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7094.

(37) Roth, R.; Evans, R.; Lang, A.; Kahl, G. Fundamental Measure Theory for Hard-Sphere Mixtures Revisited: The White Bear Version. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12063–12078.

(38) Roth, R. Fundamental Measure Theory for Hard-Sphere Mixtures: A Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 063102.

(39) Schulte, J. B.; Kreitzberg, P. A.; Haglund, C. V.; Roundy, D. Using Fundamental Measure Theory to Treat the Correlation Function of the Inhomogeneous Hard-Sphere Fluid. *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 061201.

(40) Bryk, P.; Sokołowski, S.; Pizio, O. Density Functional Theory for Inhomogeneous Associating Chain Fluids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 24909.

(41) Gross, J. A Density Functional Theory for Vapor-Liquid Interfaces Using the PCP-SAFT Equation of State. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 204705.

(42) Xu, X.; Cristancho, D. E.; Costeux, S.; Wang, Z.-G. Density-Functional Theory for Polymer-Carbon Dioxide Mixtures: A Perturbed-Chain SAFT Approach. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 054902.

(43) Hughes, J.; Krebs, E. J.; Roundy, D. A Classical Density-Functional Theory for Describing Water Interfaces. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 024509.

(44) Ye, Z.; Cai, J.; Liu, H.; Hu, Y. Density and Chain Conformation Profiles of Square-Well Chains Confined in a Slit by Density-Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 194902.

(45) Ye, Z.; Chen, H.; Liu, H.; Hu, Y.; Jiang, J. Density Functional Theory for Copolymers Confined in a Nanoslit. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134903.

(46) Shen, G.; Ji, X.; Lu, X. A Hybrid Perturbed-Chain SAFT Density Functional Theory for Representing Fluid Behavior in Nanopores. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 224706.

(47) Shen, G.; Ji, X.; O¨berg, S.; Lu, X. A Hybrid Perturbed-Chain SAFT Density Functional Theory for Representing Fluid Behavior in Nanopores: Mixtures. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 194705.

(48) Schindler, B. J.; Mitchell, L. A.; McCabe, C.; Cummings, P. T.; LeVan, M. D. Adsorption of Chain Molecules in Slit-Shaped Pores: Development of a SAFT-FMT-DFT Approach. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21337–21350.

(49) Tripathi, S.; Chapman, W. G. Microstructure of Inhomogeneous Polyatomic Mixtures from a Density Functional Formalism for Atomic Mixtures. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094506.

(50) Dominik, A.; Tripathi, S.; Chapman, W. G. Bulk and Interfacial Properties of Polymers from Interfacial SAFT Density Functional Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6785–6792.

(51) Jain, S.; Dominik, A.; Chapman, W. G. Modified Interfacial Statistical Associating Fluid Theory: A Perturbation Density Functional Theory for Inhomogeneous Complex Fluids. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 244904.

(52) Bymaster, A.; Dominik, A.; Chapman, W. G. Hydration Structure and Interfacial Properties of Water near a Hydrophobic Solute from a Fundamental Measure Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15823–15831.

(53) Clark, G. N. I.; Haslam, A. J.; Galindo, A.; Jackson, G. Developing Optimal Wertheim-like Models of Water for Use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Related Approaches. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 3561–3581.

(54) McCabe, C.; Jackson, G. SAFT-VR Modelling of the Phase Equilibrium of Long-Chain N-Alkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2057–2064.

(55) Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2856–2861.

(56) Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714–4721.

(57) Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635–636.

(58) Barker, J. A.; Henderson, D. What Is “Liquid”? Understanding the States of Matter. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, *48*, 587–671.

(59) Jackson, G.; Chapman, W. G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids: Spherical Molecules with Multiple Bonding Sites. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1–31.

(60) Reiss, H.; Frisch, H. L.; Helfand, E.; Lebowitz, J. L. Aspects of the Statistical Thermodynamics of Real Fluids. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 119–124.

(61) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Tech. l'ingénieur* **2003**.

(62) Tan, Z.; Gubbins, K. Adsorption in Carbon Micropores at Supercritical Temperatures. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6061–6069.

(63) Steele, W. A. The Physical Interaction of Gases with Crystalline Solids. I. Gas-Solid Energies and Properties of Isolated Adsorbed Atoms. *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317–352.

(64) Percus, J. K.; Yevick, G. J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1–13.

(65) Hansen-Goos, H.; Roth, R. Density Functional Theory for Hard-Sphere Mixtures: The White Bear Version Mark II. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 8413–8425.

(66) Tarazona, P. Free-Energy Density Functional for Hard Spheres. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 2672–2679.

(67) De Miguel, E.; Jackson, G. Detailed Examination of the Calculation of the Pressure in Simulations of Systems with Discontinuous Interaction from the Mechanical and Thermodynamic Perspectives. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 3717–3734.

(68) Bol, W. Monte Carlo Simulations of Fluid Systems of Waterlike Molecules. *Mol. Phys.* **1982**, *45*, 605–616.

(69) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*; Academic Press; Academic Press: San Diego, 2002.

(70) Müller, E. A.; Rull, L. F.; Vega, L. F.; Gubbins, K. E. Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1189–1196.

(71) McCallum, C.; Bandosz, T.; McGrother, S. A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir* **1999**, *15*, 533–544.

(72) Striolo, A.; Chialvo, A. a; Cummings, P. T.; Gubbins, K. E. Simulated Water Adsorption in Chemically Heterogeneous Carbon Nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074710.

(73) Jorge, M.; Schumacher, C.; Seaton, N. A. Simulation Study of the Effect of the Chemical Heterogeneity of Activated Carbon on Water Adsorption. *Langmuir* **2002**, *18*, 9296–9306.

(74) Slasli, A. M.; Jorge, M.; Stoeckli, F.; Seaton, N. A. Modelling of Water Adsorption by Activated Carbons: Effects of Microporous Structure and Oxygen Content. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1947–1952.

(75) Ohba, T.; Kaneko, K. Cluster-Associated Filling of Water Molecules in Slit-Shaped Graphitic Nanopores. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 139–145.

(76) Wongkoblap, A.; Do, D. D. Adsorption of Water in Finite Length Carbon Slit Pore: Comparison between Computer Simulation and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13949–13956.

(77) Tripathi, S.; Chapman, W. G. Density-Functional Theory for Polar Fluids at Functionalized Surfaces. I. Fluid-Wall Association. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12611.

(78) Lane Joffrion, L.; Eubank, P. T. P-V-T Data and Virial Coefficients For Gaseous Methane-Water Mixtures With Correction For Adsorption Effects. *Fluid Phase Equilib.* **1988**, *43*, 263–294.

(79) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.

(80) Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, 1999.

(81) Czerny, A. M.; Bénard, P.; Chahine, R. Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling. *Langmuir* **2005**, *21*, 2871–2875.

(82) Siperstein, F.; Gorte, R.; Myers, A. A New Calorimeter for Simultaneous Measurements of Loading and Heats of Adsorption from Gaseous Mixtures. *Langmuir* **1999**, *15*, 1570–1576.

(83) Berlier, K.; Frere, M. Adsorption of CO2 on Activated Carbon: Simultaneous Determination of Integral Heat and Isotherm of Adsorption. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *9568*, 1144–1148.

(84) Mouahid, A.; Bessieres, D.; Plantier, F.; Pijaudier-Cabot, G. A Thermostated Coupled Apparatus for the Simultaneous Determination of Adsorption Isotherms and Differential Enthalpies of Adsorption at High Pressure and High Temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *109*, 1077–1087.

(85) Ghoufi, A.; Gaberova, L.; Rouquerol, J.; Vincent, D.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. Adsorption of CO2, CH4 and Their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with

Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements. *Microporous Mesoporous Mater*. **2009**, *119*, 117–128.

(86) Frère, M.; Weireld, G. De. High-Pressure and High-Temperature Excess Adsorption Isotherms of N2 , CH4 , and C3H8 on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 823–829.

(87) Cavenati, S.; Grande, C. A.; E., R. A. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1095–1101.

(88) Khaddour, F.; Knorst-Fouran, A.; Plantier, F.; Piñeiro, M. M.; Mendiboure, B.; Miqueu, C. A Fully Consistent Experimental and Molecular Simulation Study of Methane Adsorption on Activated Carbon. *Adsorption* **2014**, *20*, 649–656.

(89) Horvath, G.; Kawazoe, K. Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, *16*, 470–475.

(90) Lastoskie, C. M. A Modified Horvath-Kawazoe Method for Micropore Size Analysis. *Stud. Surf. Sci. Catal*. **2000**, *128*, 475–484.

(91) Dombrowski, R.; Lastoskie, C.; Hyduke, D. The Horvath–Kawazoe Method Revisited. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. **2001**, *188*, 23–39.

(92) Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons : A Density Functional Theory Approach. *J. Phys. Chem*. **1993**, *97*, 4786–4796.

(93) Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N2, Ar, and CO2 Adsorption Isotherms. *Langmuir* **2000**, *16*, 2311–2320.

(94) Gauden, P. A.; Terzyk, A. P.; Rychlicki, G.; Kowalczyk, P.; Cwiertnia, M. S.; Garbacz, J. K. Estimating the Pore Size Distribution of Activated Carbons from Adsorption Data of Different Adsorbates by Various Methods. *J. Colloid Interface Sci*. **2004**, *273*, 39–63.

(95) Gauden, P. A.; Terzyk, A. P.; Furmaniak, S.; Wesołowski, R. P.; Kowalczyk, P.; Garbacz, J. K. Impact of an Adsorbed Phase Nonideality in the Calculation of the Filling Pressure of Carbon Slit-like Micropores. *Carbon N. Y*. **2004**, *42*, 573–583.

(96) Saito, A.; Foley, H. C. Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. *AIChE J*. **1991**, *37*, 429–436.

(97) Cheng, L. S.; Yang, Ralph, T. Improved Horvath-Kawazoe Equations Including Spherical Pore Models for Calculating Micropore Size Distribution. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 2599–2609.

(98) Cheng, L. S.; Yang, R. T. Predicting Isotherms in Micropores for Different Molecules and Temperatures from a Known Isotherm by Improved Horvath-Kawazoe Equations. *Adsorption* **1995**, *1*, 187–196.

(99) Rege, S.; Yang, R. Corrected Horváth-Kawazoe Equations for Pore-size Distribution. *AIChE J.* **2000**, *46*, 734–750.

(100) Ustinov, E.; Do, D. Adsorption in Slit-like Pores of Activated Carbons: Improvement of the Horvath and Kawazoe Method. *Langmuir* **2002**, *18*, 4637–4647.

(101) Kowalczyk, P.; Ustinov, E. A.; Terzyk, A. P.; Gauden, P. A.; Kaneko, K.; Rychlicki, G. Description of Benzene Adsorption in Slit-like Pores. Theoretical Foundations of the Improved Horvath–Kawazoe Method. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 851–864.

(102) Dombrowski, R. J.; Hyduke, D. R.; Lastoskie, C. M. Pore Size Analysis of Activated Carbons from Argon and Nitrogen Porosimetry Using Density Functional Theory. *Langmuir* **2000**, *16*, 5041–5050.

(103) Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. Quenched Solid Density Functional Theory and Pore Size Analysis of Micro-Mesoporous Carbons. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1617–1628.

(104) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Elsevier Science, 2006.

(105) Weeks, J. .; Chandler, D.; Andersen, H. . Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5237–5247.

(106) Ravikovitch, P.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. Density Functional Theories and Molecular Simulations of Adsorption and Phase Transitions in Nanopores. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 011602.

(107) Hamada, Y.; Koga, K.; Tanaka, H. Phase Equilibria and Interfacial Tension of Fluids Confined in Narrow Pores. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084908.

(108) Ohba, T.; Suzuki, T.; Kaneko, K. Preformed Monolayer-Induced Filling of Molecules in Micropores. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 158–162.

(109) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.

(110) Span, R.; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1509–1596.

(111) Setzmann, U.; Wagner, W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1061 –1155.

(112) Span, R.; Lemmon, E. W.; Jacobsen, R. T.; Wagner, W.; Yokozeki, A. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, *29*, 1361–1401.

(113) Mikhalovsky, S. V; Turov, V. V; Leboda, R.; Betz, W. R. Investigation of Structural and Adsorptive Characteristics of Various Carbons. *Adsorption* **2005**, *11*, 657–662.

(114) Do, D. D.; Do, H. D. A Model for Water Adsorption in Activated Carbon. *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 767–773.

(115) Do, D. D.; Junpirom, S.; Do, H. D. A New Adsorption–desorption Model for Water Adsorption in Activated Carbon. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1466–1473.

(116) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.

(117) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.

(118) Silvestre-Albero, A. M.; Wahby, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Betz, W. Carbon Molecular Sieves Prepared from Polymeric Precursors : Porous Structure and Hydrogen Adsorption Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7125–7131.

(119) Malheiro, C.; Mendiboure, B.; Plantier, F.; Blas, F. J.; Miqueu, C. Density Functional Theory for the Description of Spherical Non-Associating Monomers in Confined Media Using the SAFT-VR Equation of State and Weighted Density Approximations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 134707.

Résumé

La compréhension des phénomènes d'adsorption de gaz en présence d'eau dans des milieux confinés est une problématique importante tant d'un point de vue fondamental que du point de vue des applications industrielles Les travaux menés dans cette thèse ont principalement porté sur le développement d'un nouveau couplage NLDFT/SAFT-VR (*Non-Local Density Functional Theory/ Statistical Associating Fluid Theory for potentials of Variable Range*) pour modéliser les propriétés interfaciales et l'adsorption de méthane, d'eau et de leur mélange en milieu confiné. Les résultats théoriques obtenus sur ces fluides ont été comparés avec succès à des calculs de simulation moléculaire.
Par ailleurs, des isothermes d'adsorption expérimentales de méthane et d'eau sur des charbons actifs ont été mesurées par la technique gravimétrique sur une balance à suspension magnétique. Afin de pouvoir comparer les isothermes expérimentales et théoriques, il est nécessaire de connaître la distribution en taille de pore des solides poreux. C'est pourquoi un nouveau modèle thermodynamique de caractérisation des milieux microporeux a été développé. Les comparaisons des isothermes d'adsorption de méthane ont montré un excellent accord entre résultats théoriques et expérimentaux.

Abstract

Understanding the gas/water adsorption phenomena in confined media is an important issue from a fundamental point of view and for industrial applications.
The main aim of this thesis was to develop a new NLDFT/SAFT-VR coupling (Non-Local Density Functional Theory/ Statistical Associating Fluid Theory for potentials of Variable Range) to model the interfacial properties and the adsorption of methane, water and their binary mixture in porous media. A successful comparison was found between theoretical results from this model and molecular simulation calculations.
Moreover, experimental adsorption isotherms of methane and water were measured on activated carbons by gravimetric method on a magnetic suspension balance. In order to compare experimental and modeled adsorption isotherms, it is necessary to get the pore size distribution of the porous solids. To do this, a new thermodynamic model for the characterization of microporous media was developed. The comparison between adsorption isotherms of methane has shown an excellent agreement between theoretical results and experimental measurements.