

Étude théorique et expérimentale de l'adsorption dans des micropores de diverses géométries.

T. Bernet^a, F. Plantier^a, M. M. Piñeiro^b, C. Miqueu^a

^aLaboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UMR5150, Univ. Pau et Pays de l'Adour, 64600, Anglet, France

^bDepartamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo, E-36310 Vigo, España

Mots-clés : Théorie de la mesure fondamentale, Théorie fonctionnelle de la densité, adsorption, micropores, équation d'état SAFT

1 Présentation

L'étude théorique de l'adsorption d'un fluide liée au confinement dans des micropores nécessite une description générale d'un fluide dans un milieu inhomogène. Plusieurs modèles statistiques ont été développés dans la littérature en assimilant les molécules à des sphères dures [1, 2]. Nous proposons ici une généralisation de ces modèles en prenant en compte les interactions attractives des molécules constituant le fluide adsorbé, en milieu inhomogène, afin d'en améliorer la description théorique. Les techniques utilisées permettent par ailleurs d'étudier également l'influence de la géométrie du pore sur le phénomène d'adsorption. Pour valider cette approche, on réalise une confrontation entre le nouveau modèle théorique et des résultats de simulations moléculaires à l'échelle du pore mais aussi de mesures d'isothermes d'adsorption à l'échelle d'un échantillon réel.

2 Méthodes et résultats

En milieu homogène, nous décrivons les fluides à l'aide d'une équation d'état moléculaire de type SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). La première version de SAFT considérait les molécules comme des sphères dures. Cette description a été améliorée dans la version **SAFT-VR** [3], en ajoutant une partie attractive de portée variable (*Variable Range*) au potentiel d'interaction.

Par ailleurs, la **FMT** (*Fundamental-Measure Theory*) permet de décrire un fluide en milieu inhomogène, en prenant en compte l'influence de la géométrie du milieu contenant le fluide. Jusqu'à présent, seuls des fluides constitués de sphères dures ont été considérés et nous proposons d'adopter à la FMT la même démarche de généralisation que pour SAFT. Nous établissons alors une **nouvelle fonctionnelle de densité d'énergie libre**, généralisant la FMT aux potentiels d'interaction en puits carrés, dans une formulation compatible avec l'équation d'état SAFT-VR pour ce même potentiel.

L'étude de l'adsorption est alors permise en incorporant la nouvelle fonctionnelle dans **DFT classique** (*Density-Functional Theory*) permettant d'obtenir les **profils de densité** à l'intérieur des micropores. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux issus de simulations par dynamique moléculaire, pour valider le modèle à l'échelle du pore (dans la continuité de récents travaux [4]).

Des expériences sont également menées par techniques gravimétrique et manométrique pour étudier l'adsorption sur des échantillons réels et valider le modèle à l'échelle macroscopique. En particulier, on étudie l'adsorption de vapeurs d'alcanes et d'eau sur des silices microporeuses présentant des pores cylindriques de tailles bien maîtrisées.

Références

- [1] Rosenfeld, Y., Free-Energy Model for the Inhomogeneous Hard-Sphere Fluid Mixture and Density-Functional Theory of Freezing, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 980 (1989).
- [2] Kierlik, E., Rosinger, M. L., Free-energy density functional for the inhomogeneous hard-sphere fluid: Application to the interfacial adsorption, *Phys. Rev. A*, 42 (6), 3382 (1990).
- [3] Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G., Burgess, A. N., Statistical associating fluid theory for the chain molecules with attractive potentials of variable range, *J. Chem. Phys.*, 106 (10), 4168 (1997).
- [4] 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.*, 140 (13), art. no. 4869996 (2014).