

# Estimation de l'état de confinement d'un fluide adsorbé dans un pore nanométrique à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité

D. Grégoire<sup>a</sup>, C. Miqueu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université Pau & Pays Adour, LFC-R UMR5150, 64600 Anglet, France

---

*Keywords* : Milieu microporeux, Adsorption, Confinement, Théorie fonctionnelle de la densité

---

## 1 Contexte

Cette étude vise à caractériser le confinement local d'un fluide dans un milieu microporeux à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode, qui s'avère déjà très efficace pour caractériser des profils de densité au sein de pores plans et parallèles [1], est utilisée pour estimer la pression au sein d'un pore de taille nanométrique. L'avantage principal de la méthode est son efficacité en terme de coût de calcul permettant de tester, de façon quasi-continue, toutes les configurations en terme de taille de pore et de pression environnante afin de caractériser l'influence de l'adsorption sur le confinement du fluide.

## 2 Méthode

Seuls les pores plan/plan sont considérés ici. La pression de pore est proportionnelle à la dérivée partielle du grand potentiel thermodynamique par rapport à la taille de pore, à température, potentiel chimique et surface de pore constants.

$$d\Omega = -SdT - \Pi_f dV - Nd\mu + 2\gamma dA \quad \text{où} \quad \Pi_f = -\frac{1}{A} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial L} \right)_{(T, \mu, A)}$$

où  $\Omega$  est le grand potentiel thermodynamique,  $S$  l'entropie,  $T$  la température,  $\Pi_f$  la pression de pore,  $V=A*L$  le volume de pore,  $N$  la quantité de fluide,  $\mu$  le potentiel chimique,  $\gamma$  la tension interfaciale,  $A$  la surface de pore et  $L$  la taille du pore.

Cette définition diffère de la force de solvation défini au sens de Hansen [2] d'un terme correspondant à la pression environnante. Le développement analytique est réalisé et une expression de la pression de pore est obtenue :

$$\Pi_f = - \int_0^L \rho(z, L) \frac{\partial V_{\text{steele}}}{\partial z}(z) dz$$

où  $\rho$  est la densité moléculaire du fluide et  $V_{\text{steele}}$  le potentiel d'interaction fluide-solide de Steele [3]:

$$V_{\text{steele}}(z) = 2\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^2d \left[ 0.4 \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \left( \frac{\sigma_{sf}^4}{3d(z + 0.61d)^3} \right) \right]$$

et  $(\epsilon_{sf}, \rho_s, \sigma_{sf}, d, z)$  sont respectivement la profondeur du puits de potentiel, la densité du solide, le diamètre de collision solide-fluide, la distance inter-feuillets dans le solide et la position dans le pore.  $(\epsilon_{sf}, \sigma_{sf})$  sont déterminés à partir des paramètres des corps purs à l'aide des règles de mélange classique de Lorentz-Berthelot.

$\Pi_f$  est fonction uniquement de la taille de pore, du profil de densité au sein du pore et du potentiel d'interaction fluide-solide choisi. Afin de calculer effectivement cette pression de pore, les profils de densité sont estimés à l'aide d'une DFT non locale associée à l'équation d'état SAFT-VR [4] (Statistical Associating Fluid Theory-Variable Range).

### 3 Résultats

Pour le couple méthane-graphite, des profils continus de pression de pore sont obtenus et discutés sur une large gamme de pressions environnantes (0-100 bar) et de tailles de pore (0.5-3nm) (voir Figure 1).

Les paramètres du potentiel de Steele utilisé sont :

$$\varepsilon_{ss} / k_B = 28K, \sigma_{ss} = 3,4 \cdot 10^{-10} m, \varepsilon_{ff} / k_B = 168,8K, \sigma_{ff} = 3,67 \cdot 10^{-10} m, \rho_s = 114 \cdot 10^{27} m^{-3}, d = 3,35 \cdot 10^{-10} m$$

où (*f*) représente le méthane et (*s*) le graphite.

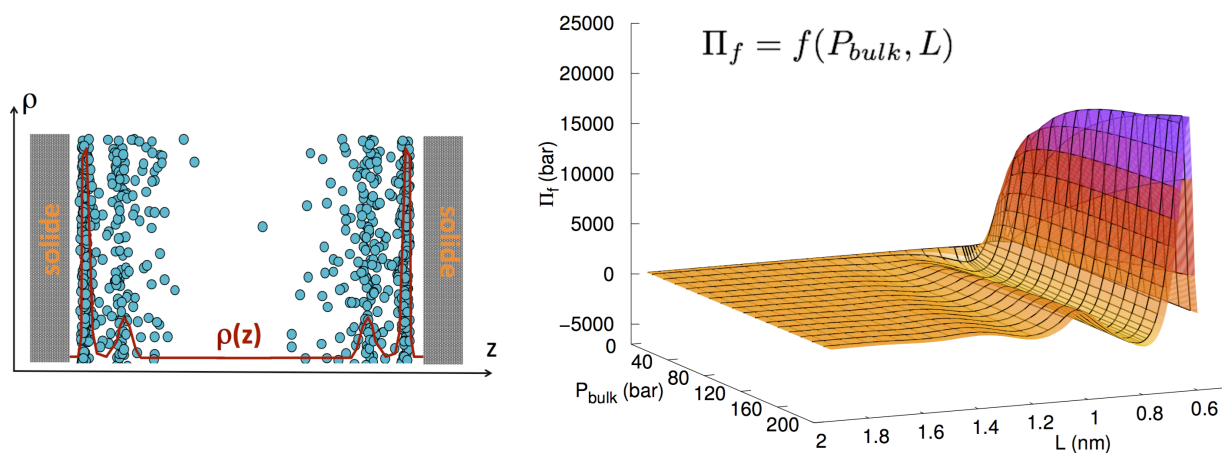


Figure 1. (a) Schéma d'un pore plan/plan considéré et profil de densité  $\rho$  au sein du pore ;  
(b) Pression de pore  $\Pi_f$  en fonction de la pression environnante  $P_{bulk}$  et de la taille de pore  $L$ .

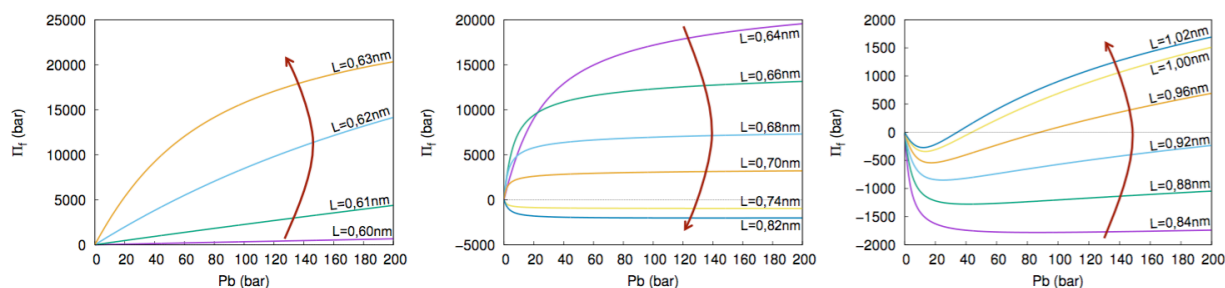


Figure 2. Evolution croissante ou décroissante de la pression de pore pour différentes gammes de pore.

### 4 Conclusion

Une carte complète d'évolution  $\Pi_f = f(P_{bulk}, L)$  est obtenue pour un large intervalle d'étude (Figure 1). La dépendance est forte et complexe pour les micropores. Suivant la taille du pore, certaines configurations se traduisent par un gonflement ( $\Pi_f > 0$ ) ou une contraction ( $\Pi_f < 0$ ) du pore. Suivant la gamme de pore considérée, on observe, soit une augmentation, soit une diminution importante de  $\Pi_f$  en fonction de  $P_b$  (Figure 2) Par ailleurs, le travail des forces de pression permet de distinguer des répartitions de fluide stables ou instables où la pression de pore est nulle dans les deux cas.

### Remerciements

Nous remercions vivement la Communauté de Communes de Lacq-Orthez pour son financement.

### Références

- [1] C. Malheiro et al., *The Journal of Chemical Physics*, 140 (13), 134707 (2014).
- [2] J.P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic press : New York (1990).
- [3] W.A. Steele, *Surface Science*, 36 (1), 317 (1973).
- [4] A. Gil-Villegas et al., *The Journal of Chemical Physics*, 106 (10), 4168 (1997).