ACADEMIE DE BORDEAUX

1	0	P	A	U	U	3	0	2	7

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ de PAU et des PAYS de l'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

par

Auriane KNORST-FOURAN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Physique**

Contribution à l'étude de propriétés interfaciales d'alcanes confinés par simulation moléculaire de type Monte Carlo.

---

soutenue le 28 septembre 2010

Devant la Commission d'examen formée de :

Don	**M. Martinez-Piñeiro**	Profesor Titular– Universidad de Vigo
Don	**F. Jiménez-Blas**	Profesor Titular– Universidad de Huelva
Pr.	**G.Pijaudier-Cabot**	Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour
M.	**Ph. Ricoux**	Docteur –Délégué Direction Scientifique Total SA
Dr.	**B. Mendiboure**	Maître de conférences – HDR – Université de Pau et des Pays de l'Adour
Dr.	**C. Miqueu**	Maître de conférences – Université de Pau et des Pays de l'Adour

2010

INTRODUCTION GENERALE……7

CHAPITRE 1 : SIMULATION MOLECULAIRE DE TYPE MONTE CARLO……13

I. INTRODUCTION…… 15

II. ENSEMBLES STATISTIQUES ET FONCTIONS DE PARTITION …… 17

1. ENSEMBLE CANONIQUE OU (NVT) …… 18

2. ENSEMBLE ISOBARE-ISOTHERME OU (NPT) …… 20

3. ENSEMBLE GRAND CANONIQUE OU (μVT) …… 21

III. CALCUL NUMERIQUE D'UNE INTEGRALE MULTIPLE PAR LA METHODE DE MONTE CARLO…… 23

1. ALGORITHME DE METROPOLIS …… 23

2. ECHANTILLONNAGE DE METROPOLIS…… 26

a. Dans l'ensemble (NVT)…… 26

b. Dans l'ensemble (NPT)…… 26

c. Dans l'ensemble (μVT) …… 28

3. MISE EN APPLICATION…… 30

IV. INTERACTIONS ET CENTRES DE FORCE …… 32

1. INTERACTIONS …… 32

a. Interactions intermoléculaires …… 32

b. Interactions intramoléculaires…… 34

c. Interaction externe …… 35

i. L'interaction de type 9-3 …… 36

ii. L'interaction de type 10-4 …… 36

iii. L'interaction de type 10-4-3 …… 37

iv. L'interaction externe totale …… 38

2. CENTRES DE FORCE…… 38

V. CALCUL DE PROPRIETES INTERFACIALES …… 40

1. LE TENSEUR DES PRESSIONS …… 40

a. Description thermodynamique …… 40

b. Description mécanique …… 41

2. LA TENSION INTERFACIALE…… 43

a. Définition thermodynamique…… 44

b. Définition basée sur les composantes du tenseur des pressions …… 46

c. Définition globale …… 46

3. QUANTITE ADSORBEE …… 47

VI. DETAILS DES SIMULATIONS …… 49

1. SIMULATION MOLECULAIRE DANS LES ENSEMBLES (NPT) + (NVT) …… 50

a. Simulation dans l'ensemble (NPT) …… 50

b. Simulation dans l'ensemble (NVT)…… 53

2. SIMULATION MOLECULAIRE DANS L'ENSEMBLE (μVT)…… 53

3. VALIDATION DU CODE 54
VII. CONCLUSIONS 56
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 57

CHAPITRE 2 : ETUDE DU METHANE CONFINE DANS UN PORE PLAN 59

I. INTRODUCTION 61
II. ETUDE DE SENSIBILITE DANS L'ENSEMBLE ($NP_{//}T+NVT$) 63
1. COMPARAISON DES ENERGIES D'INTERACTION A PARAMETRES EQUIVALENTS 63
2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'INTERACTION MUR/FLUIDE 67
3. ETUDE DE SENSIBILITE DES PARAMETRES DE L'INTERACTION MUR/FLUIDE 68
a. *Influence du rapport* $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ 69
b. *Influence du paramètre* $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ 70
c. *Influence du confinement géométrique* 71
III. ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES SUR LE METHANE CONFINE 76
1. METHANE GAZEUX 76
2. METHANE LIQUIDE 78
3. METHANE SUPERCRITIQUE 79
IV. CONDENSATION CAPILLAIRE 81
V. CHALEUR ISOSTERIQUE D'ADSORPTION 85
1. VALIDATION DES RESULTATS 86
2. CHALEUR ISOSTERIQUE D'ADSORPTION AUX FAIBLES PRESSIONS ET FAIBLES TAILLES DE PORES 88
VI. CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DE LA SIMULATION A DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA LITTERATURE 90
1. METHANE SUR LE CHARBON ACTIF A35/4 90
2. ISOTHERME D'ADSORPTION POUR CHAQUE PORE 93
3. QUANTITE ADSORBEE TOTALE 96
4. INFLUENCE DU POTENTIEL D'INTERACTION MUR/FLUIDE 97
VII. CONFRONTATION DES RESULTATS ISSUS DE LA SIMULATION A DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EFFECTUES AU LABORATOIRE 102
1. ADSORPTION SUR DE LA SILICE 102
2. ADSORPTION SUR LE CHARBON ACTIF ECOSORB 107
VIII. CONCLUSIONS 112
IX. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 113

CHAPITRE 3: ETUDE D'ALCANES LINEAIRES DE PLUS LONGUES CHAINES……..117

I. INTRODUCTION…… 119

II. DEFINITION DE NOUVEAUX OUTILS ADAPTES AUX CHAINES LONGUES…… 120

1. LES BIAIS STATISTIQUES ……120
2. LE PARAMETRE D'ORIENTATION ……123

III. ETUDE DU METHANE …… 124

1. INFLUENCE DU CONFINEMENT SUR LA DISTRIBUTION DU METHANE ……125
2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DISTRIBUTION DU METHANE ……127

IV. ETUDE DE L'ETHANE …… 130

1. INFLUENCE DU CONFINEMENT GEOMETRIQUE SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DE L'ETHANE…… ……130
2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DE L'ETHANE……133

V. ETUDE DU PROPANE …… 137

1. INFLUENCE DU CONFINEMENT GEOMETRIQUE SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DU PROPANE ……. ……139
2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DU PROPANE ……143

VI. ETUDE DU BUTANE …… 145

1. INFLUENCE DU CONFINEMENT GEOMETRIQUE SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DU BUTANE .147
2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA DISTRIBUTION ET L'ORIENTATION DU BUTANE ……150

VII. COMPARAISON ENTRE LES ALCANES …… 153

1. COMPARAISON DES PROFILS DE DENSITE ……153
2. COMPARAISON DES DENSITES MOYENNES……155
3. COMPARAISON DES QUANTITES ADSORBEES D'EXCES ……156

VIII. CONCLUSIONS …… 159

IX. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES …… 160

CONCLUSION GENERALE……161

RESUMES……163

INTRODUCTION GENERALE

La demande mondiale d'énergie va croître de façon significative dans les prochaines décennies, en particulier dans les pays en développement. Cette croissance de la demande sera principalement due à la production d'électricité et aux besoins de transport. Dans ce contexte, les énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) vont continuer à jouer un rôle majeur tant que celles-ci seront disponibles et en attendant des énergies alternatives pouvant s'y substituer massivement. Cette croissance de la demande pose deux défis technologiques majeurs : d'une part, concilier la consommation de cette quantité accrue d'énergies fossiles avec la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre liées aux activités humaines, et d'autre part, renouveler et diversifier les ressources.

Dans ce contexte, les sources d'hydrocarbures dites non conventionnelles (car difficiles et coûteuses à exploiter et dans le passé économiquement non rentables) font maintenant l'objet d'un intérêt grandissant au sein des compagnies pétrolières, en particulier de notre partenaire industriel TOTAL. Parmi les « gaz non conventionnels », on peut citer : les gaz de réservoirs compacts ou réservoirs de gaz à très faible perméabilité (les T.G.R. : Tight Gas Reservoirs), les gaz de charbon (cool bed methane), les gaz de schiste (gas shales)… Un des points communs entre ces gisements non conventionnels est la faible porosité de la matrice à l'intérieur de laquelle les gaz sont piégés. Ces derniers sont donc adsorbés et se déplacent alors très difficilement, rendant ainsi l'exploitation de ces gisements complexe. L'enjeu est de pouvoir exploiter ces gisements 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.

Les approches utilisées pour la modélisation des propriétés thermophysiques (statiques et dynamiques) dans les gisements conventionnels se révèlent inadaptées dans le cas de ces réservoirs microporeux. L'inadéquation des modèles actuels provient essentiellement du fait que les tailles de pores (du nanomètre au micron) sont telles que les effets de surface (qui deviennent prépondérants par rapport aux effets volumiques) et de confinement géométrique affectent de manière inhabituelle la répartition des fluides et les propriétés thermophysiques. Notamment, il est important de prendre en compte de manière explicite les effets d'adsorption et de mouillage qui peuvent être induits.

Deux types d'interface jouent un rôle prépondérant dans les matrices microporeuses : les interfaces entre phases fluides, en particulier entre la phase gaz et la phase aqueuse et les interfaces de type fluide/solide entre les phases fluides et la roche. En ce qui concerne les interfaces entre phases fluides, des travaux effectués précédemment au laboratoire ont permis de généraliser un modèle thermodynamique des interfaces : la théorie du gradient des interfaces fluides afin de prédire efficacement les tensions interfaciales de type fluide/fluide. Cependant cette théorie doit être modifiée pour les interfaces liquide/solide. Pour répondre à cet objectif, des calculs de simulation moléculaire de type Monte Carlo doivent être effectués en vue de l'obtention de modèles phénoménologiques fiables permettant la compréhension de ce qui se passe à l'échelle du pore.
Ce travail a eu donc pour objectif de décrire ces interfaces fluide/solide en milieu confiné à partir de la simulation moléculaire de type Monte Carlo.

La méthode de Monte Carlo a été introduite par Metropolis et al. (Metropolis 1953). Cette méthode étant basée sur la thermodynamique statistique, qui repose sur l'étude de systèmes contenant un très grand nombre de particules, il est nécessaire d'utiliser des méthodes probabilistes permettant le passage du microscopique au macroscopique pour aboutir aux valeurs moyennes de grandeurs physiques sous forme d'intégrales multidimensionnelles. Le nom de Monte Carlo provient de l'utilisation de nombre aléatoires dans cette méthode statistique.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, au méthane, principal composant des gaz provenant des réservoirs non conventionnels. L'étude de l'influence de la géométrie du pore ne faisant pas l'objet de cette thèse, la matrice poreuse dans laquelle il est confiné a été assimilée à un pore plan/plan. Chihara et al. (Chihara 1978) ont montré à titre d'exemple que les micropores formant les tamis moléculaires, que sont les zéolites ou les charbons poreux, peuvent être considérés comme plans. Les conditions thermodynamiques dans lesquelles nous avons mené notre étude vont de valeurs de pression et température très faibles à des valeurs élevées. Le choix de ces conditions thermodynamiques étant dicté par les phénomènes étudiés : les faibles pressions et température pour reproduire un phénomène particulier, comme la condensation capillaire

par exemple, les pressions et températures élevées pour simuler des conditions typiques des réservoirs.

Pour ce faire, nous avons créé un code en Fortran basé sur la technique de Monte Carlo en tenant compte des interactions entre particules fluides mais également des interactions entre le solide et le fluide.

Le premier axe de recherche a été d'étudier la distribution du méthane confiné dans un pore de charbon actif, qui est le système adapté au phénomène d'adsorption le plus communément décrit dans la littérature (Alcañiz-Monge 2009; Cao 2002; Cracknell 1993; Do 2005; Lozano-Castelló 2002). Grâce au code créé nous avons pu remonter à l'ensemble des propriétés thermodynamiques qui permettent de décrire l'état du fluide dans le pore : les profils de densité, la tension interfaciale, les quantités adsorbées (isothermes d'adsorption), la chaleur isostérique d'adsorption... Nous avons donc pu étudier le phénomène d'adsorption ainsi que le phénomène de condensation capillaire effectivement rencontrés dans les matrices microporeuses. Nous y avons également examiné, à travers une étude de sensibilité, l'influence du choix du potentiel modélisant l'interaction solide/fluide, l'influence des conditions thermodynamiques ainsi que l'influence du confinement géométrique.

Le deuxième axe de recherche a porté sur la comparaison de nos résultats avec des résultats expérimentaux. Pour pouvoir effectuer ces comparaisons il est indispensable de connaître parfaitement la caractérisation du milieu poreux (distribution de pores, surface spécifique…). Nous avons pu nous rendre compte au cours de notre recherche bibliographique, que cette dernière était incomplète ou erronée (Cao 2002; Heuchel 1999). Au sein même de notre laboratoire, des dispositifs expérimentaux capables de mener à bien l'étude du phénomène d'adsorption par manométrie et gravimétrie ont été mis au point cette année. La confrontation des résultats issus de la simulation avec ces isothermes d'adsorption expérimentales termine cette deuxième partie.

Enfin, le méthane, même si fortement majoritaire, n'étant pas le seul constituant des gaz non conventionnels, nous nous sommes également intéressés au comportement d'alcanes plus lourds (éthane, propane, butane) confinés dans un pore plan.

Références bibliographiques :

Alcañiz-Monge, J., D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, (**2009**) "Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons". Microporous and Mesoporous Materials, *124*(1-3): 110-116

Cao, D. , W. Wang, Z. Shen, and J. Chen, (**2002**) "Determination of pore size distribution and adsorption of methane and CCl4 on activated carbon by molecular simulation". Carbon, *40*(13): 2359-2365

Chihara, K., M. Suzuki, and K. Kawazoe, (**1978**) "Adsorption rate on molecular sieving carbon by chromatography". AIChE Journal, *24*(2): 237-246

Cracknell, R. F., P. Gordon, and K. E. Gubbins, (**1993**) "Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage". Journal of Physical Chemistry, *97*(2): 494-499

Do, D.D., and H.D. Do, (**2005**) "Comparative adsoprtion of spherical argon and flexible n-butane in carbon slit pores.". Colloids and Surfaces A, *252*: 7-20

Heuchel, M., G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton, (**1999**) "Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment". Langmuir, *15*(25): 8695-8705

Lozano-Castelló, D., J. Alcañiz-Monge, M. A. De La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, (**2002**) "Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials". Fuel, *81*(14): 1777-1803

Metropolis, N., A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, (**1953**) "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". The Journal of Chemical Physics, *21*(6): 1087-1092

Chapitre 1 :

SIMULATION MOLECULAIRE DE TYPE MONTE CARLO

I. Introduction

La thermodynamique statistique fait le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Au sein d'un système donné, elle permet d'interpréter les phénomènes thermodynamiques macroscopiques et de déterminer leurs grandeurs thermodynamiques associées à partir d'une étude microscopique, c'est-à-dire une étude sur chaque molécule. Cette physique microscopique reposant sur des systèmes contenant de nombreuses particules, il est nécessaire d'utiliser des méthodes probabilistes permettant le passage du microscopique au macroscopique et aboutissant aux valeurs moyennes des grandeurs physiques sous forme d'intégrales multidimensionnelles.

Le calcul numérique de ces intégrales peut se faire par les méthodes numériques classiques telles que la méthode des trapèzes, la méthode de Simpson… Prenons par exemple un système de 100 particules et découpons l'espace en trois dimensions en prenant cinq points le long de chaque axe. Il faudrait alors évaluer l'intégrale pour 10^{210} points (Frenkel D. 2002), ce qui est impossible. En raison de ce nombre astronomique, ces méthodes ne sont donc pas les plus appropriées pour le calcul de moyennes thermodynamiques et c'est pour cela qu'on utilise la simulation moléculaire de type Monte Carlo. Une des autres méthodes utilisée au niveau microscopique est la dynamique moléculaire. Elle s'appuie sur la mécanique classique en intégrant les équations du mouvement régies par les lois de Newton qui permettent de prédire l'évolution temporelle des particules.

Les simulations numériques jouent un rôle essentiel car les résultats produits permettent de tester les théories déjà établies, de prédire de nouveaux phénomènes et peuvent surtout être comparés aux résultats expérimentaux, permettant dans un premier temps de valider le modèle utilisé en simulation et dans un deuxième temps de donner des informations aux expérimentateurs afin d'aboutir à des nouveaux résultats. Ainsi les simulations permettent de faire le lien entre modèles et théorie ainsi qu'entre modèles et expériences. Elles représentent également une alternative aux mesures expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables, par exemple pour des conditions de température et de pression extrêmes ou dans le cas d'utilisation de composés dangereux. Les simulations permettent également d'étudier des propriétés de systèmes à plusieurs particules qui ne correspondent pas toujours aux propriétés étudiées en laboratoire. Par exemple, la dynamique moléculaire

peut nous fournir les positions et les vitesses de toutes les particules d'un système, ce que l'expérience ne peut pas faire.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler l'essentiel de la méthode de Monte Carlo que nous utiliserons dans cette thèse.

Dans un premier paragraphe seront d'abord rappelées les bases de la thermodynamique statistique qui vont par la suite nous permettre de calculer des valeurs moyennes de grandeurs thermodynamiques par la méthode de Monte Carlo. Nous établirons ensuite les expressions des énergies intervenant dans le calcul de ces valeurs moyennes puis nous définirons les propriétés interfaciales qui nous intéressent dans l'étude d'alcanes confinés en milieu poreux. Les détails des simulations de type Monte Carlo termineront le chapitre.

II. Ensembles statistiques et fonctions de partition

L'état macroscopique d'un système ne dépend que de son état microscopique, lui-même directement lié aux interactions microscopiques de ses constituants. La thermodynamique statistique permet de calculer les propriétés macroscopiques d'un système à partir de la description de son état microscopique. En thermodynamique statistique, un ensemble est une collection d'un grand nombre de répliques du système macroscopique étudié mais dont les propriétés microscopiques différent et les propriétés macroscopiques sont identiques. Tous les systèmes de l'ensemble représentent tous les états par lesquels le système peut passer.

Parce qu'un système microscopique comprenant un très grand nombre d'entités élémentaires (une mole contient $6{,}02.10^{23}$ atomes) rend impossible la résolution numérique classique (méthode des trapèzes …), il est indispensable d'utiliser des méthodes statistiques probabilistes, où seule la valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une grandeur thermodynamique A (pression, énergie interne, …) est calculée, afin d'expliciter le passage du microscopique au macroscopique.

Beaucoup d'ouvrages traitent de thermodynamique statistique de manière générale (Diu B. 2001) ou appliquée aux liquides (Hansen 2008). D'autres encore introduisent la thermodynamique statistique pour l'usage de la méthode de Monte Carlo (Allen M.P. 2006; Frenkel D. 2002; Ungerer P. 2005). Nous avons suivi le développement de Frenkel et al. (Frenkel D. 2002) pour le calcul d'une valeur moyenne d'ensemble $\langle A \rangle$. Cette valeur moyenne peut être calculée au moyen d'intégrales multidimensionnelles par :

$$\langle A \rangle = \frac{\iint A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp\left[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\iint \exp\left[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} \tag{1.1}$$

où $\mathbf{r}^N$ est l'ensemble des 3N coordonnées des N particules, $\mathbf{p}^N$ l'ensemble des 3N impulsions conjuguées, H l'Hamiltonien du système et $\beta = \frac{1}{k_B T}$ avec k_B la constante de Boltzmann.

L'Hamiltonien H définit l'énergie totale E du système de N particules en interaction. C'est une fonction des coordonnées r_j des N particules le constituant et des impulsions conjuguées p_j :

$$H = \underbrace{\sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{U_{tot}(r_1,...,r_N)}_{\text{Energie potentielle}} \tag{1.2}$$

où U_{tot} est l'énergie potentielle totale du système (due à l'interaction des particules et à l'interaction avec un champ extérieur) qui sera décrite plus loin (cf. paragraphe IV.) et qui dépend des coordonnées des N particules : $(r_1,...,r_N)$. L'autre terme correspond à l'énergie cinétique due au mouvement des particules et dépend des moments des particules p_j. L'ensemble des positions et des moments des particules constitue l'espace des phases de dimension 6N.

La valeur moyenne telle qu'elle est définie dans l'expression (1.1) est une alternative à la valeur moyenne calculée dans le temps. Cette dernière suivant les variations dans le temps de la valeur réelle de la grandeur physique A, est définie de la manière suivante :

$$\langle A \rangle_{temps} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) dt \tag{1.3}$$

où τ est la durée sur laquelle on calcule la moyenne.
En effet, le principe ergodique stipule que la valeur moyenne sur une longue période de temps d'une grandeur A peut être remplacée par la valeur moyenne instantanée de cette même grandeur dans un ensemble. C'est-à-dire, qu'au lieu de considérer un seul système et de suivre son évolution au cours du temps, on peut considérer de façon équivalente un ensemble de systèmes à un instant donné représentant tous les états par lequel le système peut passer. Ce qui se traduit par l'équivalence entre la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle :

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{temps} \tag{1.4}$$

Les moyennes d'ensemble dépendent de l'ensemble dans lequel elles sont calculées. Les ensembles que nous avons utilisés lors de notre étude sont décrits ci-après.

1. Ensemble canonique ou (NVT)

L'ensemble canonique est une collection de systèmes caractérisés par les mêmes valeurs N, V et T. Imposer, par exemple, une température signifie que les systèmes sont en équilibre thermique les uns avec les autres.

Afin d'illustrer cette configuration, considérons un thermostat à la température T dans lequel est plongée une collection de systèmes identiques, le tout à l'équilibre thermique. Les parois séparant les différents systèmes laissent passer la chaleur mais ne permettent pas l'échange de particules. Le nombre de particules N, le volume V et la température T étant fixés, l'énergie de chaque sous-système sera différente. L'ensemble canonique est utilisé pour l'étude de systèmes fermés comme, par exemple, des pores fermés.

La densité de probabilité d'équilibre d'obtenir une configuration parmi toutes celles constituant l'ensemble pour un système de N particules sphériques identiques est:

$$f_{NVT}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp\left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right] \tag{1.5}$$

où $\exp\left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right]$ est le facteur de Boltzmann et $\frac{1}{Q_{NVT}}$ est la constante multiplicative choisie dans le formalisme classique (Allen M.P. 2006) telle que :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp\left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \tag{1.6}$$

h est la constante de Planck et h^{3N} le volume élémentaire dans l'espace des phases assurant que $f_{NVT}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ et Q_{NVT} soient sans dimension (Hansen 2008). Le facteur $\frac{1}{N!}$ prend en compte l'indiscernabilité des particules.

Q_{NVT} est la fonction de partition, déterminée par normalisation de $f_{NVT}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Elle permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du système telle que l'énergie libre d'Helmholtz : $F = -k_B T \ln(Q_{NVT})$, fonction d'état adaptée à cet ensemble à partir de laquelle on peut déterminer les autres grandeurs thermodynamiques comme, par exemple, la pression : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$.

Dans cet ensemble, l'expression, par exemple, de la valeur moyenne d'une grandeur A est :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint f_{NVT}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \tag{1.7}$$

L'Hamiltonien, intervenant dans l'expression (1.6) de la fonction de partition Q_{NVT}, peut être exprimé comme la somme d'une contribution cinétique, qui ne dépend que des impulsions, et d'une contribution de configuration (Allen M.P. 2006):

$$Q_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp\left[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$
$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{p}^N)\right] d\mathbf{p}^N \quad (1.8)$$

où $U(\mathbf{r}^N)$ est l'énergie potentielle et $U\left(\mathbf{p}^N\right)$ l'énergie cinétique du système étudié.

La contribution de l'intégrale cinétique se calcule analytiquement :

$$Q_{NVT}^{ciné} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp(-\beta U(\mathbf{p}^N) d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \quad (1.9)$$

où $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie.

L'expression (1.8) de la fonction de partition Q_{NVT} s'écrit alors :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N \quad (1.10)$$

où $\int \exp\left[-\beta U(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N$ est l'intégrale dans l'espace des configurations (espace de dimension 3N qui représente uniquement les positions des particules), notée Z_{NVT}.

L'expression (1.1) de $\langle A \rangle$ devient alors :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp\left[-\beta U(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N}{Z_{NVT}} \quad (1.11)$$

2. Ensemble isobare-isotherme ou (NPT)

Dans l'ensemble isobare-isotherme, la pression est fixée plutôt que le volume comme dans l'ensemble canonique. L'énergie et le volume varient. Cet ensemble peut être représenté par deux systèmes (A) et (B) séparés par un piston mobile diatherme. Si (B) est beaucoup plus grand que (A), il constitue un réservoir d'énergie et de volume qui impose sa température et sa pression. En fixant la température et la pression, cet ensemble est adapté pour la détermination de toutes les propriétés thermophysiques.

La densité de probabilité d'équilibre d'obtenir une configuration parmi toutes celles constituant l'ensemble pour un système de N particules sphériques identiques est:

$$f_{NPT}\left(\mathbf{r}^N\right) = \frac{1}{Q_{NPT}} \exp\left[-\beta\left\{U(\mathbf{r}^N) + PV\right\}\right] \quad (1.12)$$

où $$Q_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV \int \exp\left[-\beta\left\{U(\mathbf{r}^N) + PV\right\}\right] d\mathbf{r}^N \quad (1.13)$$

est la fonction de partition dans laquelle le facteur βP est introduit pour la rendre sans dimension et où $\int_0^\infty dV \int \exp\left[-\beta\left\{U(\mathbf{r}^N) + PV\right\}\right] d\mathbf{r}^N$ est l'intégrale dans l'espace des configurations Z_{NPT}. Elle permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du système telle que l'énergie libre de Gibbs : $G = -k_B T \ln(Q_{NPT})$, fonction d'état adaptée à cet ensemble à partir de laquelle on peut déterminer, par exemple, le volume : $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$

Dans cet ensemble, l'expression, par exemple, de la valeur moyenne d'une grandeur A est :

$$\langle A \rangle_{NPT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV \int f_{NPT}\left(\mathbf{r}^N\right) A\left(\mathbf{r}^N\right) d\mathbf{r}^N \quad (1.14)$$

3. Ensemble grand canonique ou (μVT)

Un système ouvert où le potentiel chimique μ, le volume V et la température T sont fixés et le nombre de particules et l'énergie sont fluctuants, est un système décrit dans l'ensemble statistique appelé ensemble grand canonique. Le système de volume V contenant N particules de fluide est inclus dans un réservoir de volume V_o à l'intérieur duquel sont présentes N_o particules de fluide et avec lequel il échange des particules. Cet ensemble est représenté sur la figure suivante :

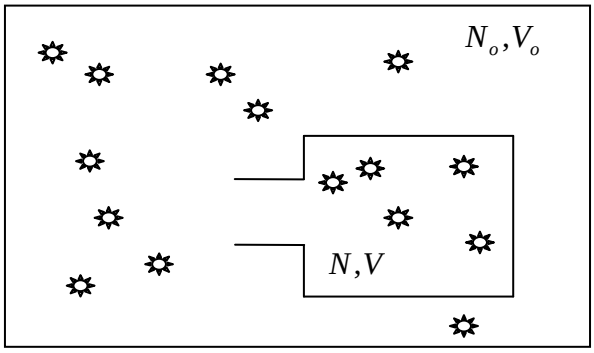


Figure 1.1 : *Représentation de l'ensemble grand canonique*

Il permet d'étudier tout système en équilibre avec un autre système.

L'équilibre thermodynamique et chimique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques et des températures entre le système et le réservoir :

$$\begin{cases} \mu = \mu_o \\ T = T_o \end{cases} \tag{1.15}$$

Les valeurs de T et de μ sont donc imposées alors que le nombre de particules fluctue.

Cet ensemble est le plus adapté pour l'étude de l'adsorption en milieu poreux (ou confiné) ou sur une paroi car il est représentatif de ce qui se passe dans les milieux naturels ou lors d'expériences d'adsorption, où la matrice poreuse est toujours en équilibre avec une phase fluide qui surnage.

La densité de probabilité d'équilibre prend dans cet ensemble la forme :

$$f_o\left(\mathbf{r}^N, \mu\right) = \frac{1}{\Xi} \exp\left[-\beta\left\{U(\mathbf{r}^N) - \mu N\right\}\right] \tag{1.16}$$

où

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \frac{1}{N!} \exp(\beta\{\mu N\}) \iint \exp(-\beta U(r^N)) d\mathbf{r}^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \frac{1}{N!} \exp(\beta\{\mu N\}) Z_N \end{aligned} \tag{1.17}$$

est la grande fonction de partition qui assure la normalisation de la distribution grand canonique f_o (avec Z_N l'intégrale dans l'espace des configurations). Elle est fonction de la température et du potentiel chimique ainsi que des paramètres extérieurs tel que le volume**.** Elle permet de remonter aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques du système tel que le grand potentiel : $\Omega = -k_B T \ln(\Xi)$, fonction d'état adaptée à cet ensemble. L'activité, $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$, dans l'hypothèse d'un gaz parfait (Hansen 2008), peut être introduite dans l'expression (1.17), qui devient $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N$.

Dans cet ensemble, l'expression, par exemple, de la valeur moyenne d'une grandeur A est :

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \iint f_o\left(\mathbf{r}^N, \mu\right) A\left(\mathbf{r}^N\right) d\mathbf{r}^N \tag{1.18}$$

III. Calcul numérique d'une intégrale multiple par la méthode de Monte Carlo

Pour que le système soit thermodynamiquement représentatif, il doit contenir un nombre de particules N suffisamment grand. Ainsi, le calcul de $\langle A \rangle$ dans l'équation (1.11), exige l'évaluation d'intégrales multiples pour couvrir toute la partie configurationnelle de l'espace des phases, et ce, quel que soit l'ensemble dans lequel on travaille.

Nous pourrions utiliser une méthode d'intégration numérique classique telle que la règle de Simpson pour évaluer $\langle A \rangle$, mais celle-ci nécessite un trop grand nombre de calculs pour les systèmes que nous étudions. Elle est donc impossible à réaliser.

L'échantillonnage aléatoire de l'espace des phases aboutit à un nombre très élevé de configurations pour lesquelles l'énergie est répulsive (en particulier pour les systèmes denses) conduisant à une valeur de l'exponentielle $\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$, dans la densité de probabilité f, très petite et ainsi à une contribution réduite à la moyenne. Une faible partie de l'espace des phases contribue dès lors de façon significative à la moyenne.

Il apparaît ainsi préférable de favoriser une région de l'espace des configurations où le facteur de Boltzmann est le plus élevé. Pour ce faire, on échantillonne l'espace des phases pour sélectionner plusieurs points de cette région pour qu'ils soient représentatifs de l'ensemble et ce, avec une probabilité proportionnelle au facteur de Boltzmann, c'est-à-dire que l'acceptation d'une configuration est pondérée par une fréquence proportionnelle à la densité de probabilité de l'ensemble statistique. C'est l'échantillonnage par importance. L'algorithme de Metropolis conduit à cet échantillonnage.

1. Algorithme de Metropolis

Cet algorithme, mis au point par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 (Metropolis 1953), est basé sur une dynamique stochastique markovienne stationnaire. A partir d'une configuration initiale i caractérisée par le facteur de Boltzmann $\exp(-\beta U(i))$, on effectue un déplacement stochastique d'une particule afin de générer une nouvelle configuration j, de facteur de Boltzmann $\exp(-\beta U(j))$. Ce déplacement est réalisé avec une probabilité de passer de l'état i à l'état j notée $\pi(i \to j)$, cette probabilité ne dépendant exclusivement

que de la configuration antérieure i. Chaque configuration ainsi créée appartient à un ensemble fini d'états appelé l'espace des états du système.

Une fois que le système est à l'équilibre, la probabilité de passage de i à j doit être la même que celle d'aller de j à i :

$$p(i)\pi(i \to j) = p(j)\pi(j \to i) \tag{1.19}$$

où $p(i) = \frac{\exp(-\beta U(i))}{Z}$ et $p(j) = \frac{\exp(-\beta U(j))}{Z}$ sont respectivement les densités de probabilité de la configuration i et de la configuration j et Z l'intégrale dans l'espace des configurations. Cette équation représente le *principe de micro-réversibilité*, permettant de calculer les probabilités $\pi(i \to j)$.

Il existe plusieurs probabilités de transition $\pi(i \to j)$ qui satisfont à cette équation. L'algorithme de Metropolis permet de déterminer la probabilité de transition la plus adaptée. Il se déroule en deux étapes:

- à partir d'une ancienne configuration, une nouvelle est créée de façon aléatoire.
- chaque nouvelle configuration est testée pour savoir si elle va être rejetée ou acceptée, afin d'obtenir la nouvelle configuration avec la densité de probabilité désirée.

La probabilité de transition $\pi(i \to j)$ est définie ainsi :

$$\pi(i \to j) = \alpha(i \to j) P_{acc}(i \to j) \tag{1.20}$$

où $\alpha(i \to j)$ est la probabilité de générer à partir de l'état i, l'état j et $P_{acc}(i \to j)$ la probabilité d'acceptation de ce changement de configuration.

Dans l'algorithme originel, Metropolis a choisi de prendre la matrice α symétrique :

$$\alpha(i \to j) = \alpha(j \to i) \tag{1.21}$$

respectant ainsi le principe de micro-réversibilité.

Par conséquent, l'équation (1.19) devient :

$$p(i) P_{acc}(i \to j) = p(j) P_{acc}(j \to i) \tag{1.22}$$

On en déduit que :

$$\frac{P_{acc}(i \to j)}{P_{acc}(j \to i)} = \frac{p(j)}{p(i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \tag{1.23}$$

Cette égalité est vérifiée par l'algorithme suivant :

$$\begin{cases} \text{Si } U(j) > U(i) \quad \text{alors} \quad P_{acc}(i \to j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \\ \text{Si } U(j) \le U(i) \quad \text{alors} \quad P_{acc}(i \to j) = 1 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow P_{acc}(i \to j) = \min(1, \exp(-\beta(U(j) - U(i)))) \qquad (1.24)$$

La procédure est ainsi la suivante : une fois les déplacements aléatoires effectués, l'énergie potentielle de la nouvelle configuration $U(j)$ est calculée. Si cette nouvelle énergie potentielle est inférieure à l'ancienne, la configuration j est acceptée. Dans le cas où la nouvelle énergie est supérieure à l'ancienne, on génère un chiffre aléatoirement, compris entre 0 et 1 et noté ran. Si ce chiffre est inférieur à $P_{acc}(i \to j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i)))$, la nouvelle configuration est acceptée ; à l'inverse, la nouvelle configuration est rejetée et l'on garde l'ancienne configuration. Cette procédure est illustrée sur la figure 1.2 issue du livre de Allen et al.(Allen M.P. 2006).

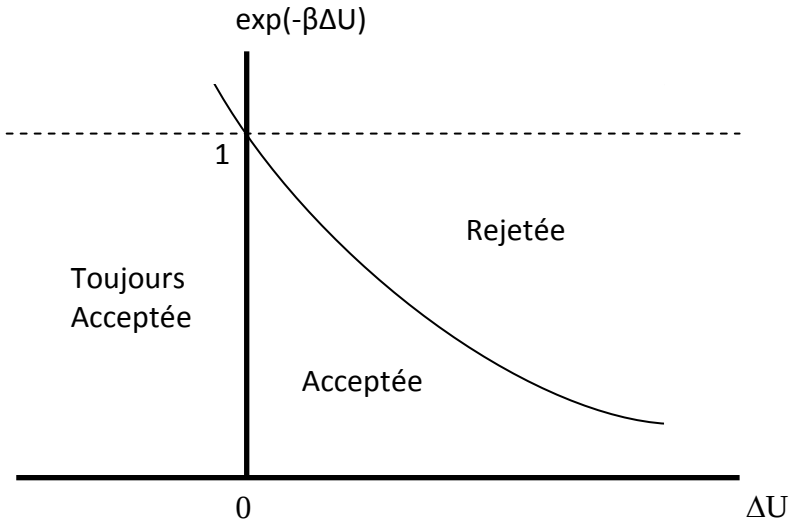


Figure 1.2 : *Représentation de l'acceptation des mouvements de Monte Carlo*

Cet algorithme de Metropolis est effectué un très grand nombre de fois de façon à générer, dans l'espace des configurations, des points contribuant de manière significative aux moyennes d'ensemble.

2. Echantillonnage de Metropolis

a. Dans l'ensemble (NVT)

Comme expliqué précédemment, le calcul exact de $\langle A \rangle$ (1.11) exige l'évaluation d'une intégrale multiple couvrant tout l'espace des configurations. La méthode de Monte Carlo est mise en œuvre pour calculer cette intégrale multidimensionnelle en réalisant un échantillonnage stochastique de l'espace des configurations.

Cet échantillonnage est basé sur l'algorithme de Metropolis, décrit précédemment, qui consiste à générer stochastiquement M points dans l'espace des configurations distribués exactement selon la densité de probabilité f_{NVT} . Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Dans ces conditions, la moyenne de la valeur A (1.11) devient:

$$\langle A \rangle_{NVT} \approx \frac{1}{N_C} \sum_{i=1}^{N_C} A(\mathbf{r}_i^N) \qquad (1.25)$$

où N_C est le nombre de configurations dans une simulation de type Monte Carlo.

Lors d'un cycle en simulation dans l'ensemble (NVT), l'échantillonnage de Metropolis est réalisé pour les coordonnées de la manière suivante :

1. On commence par choisir aléatoirement une particule (a) (a pour ancienne) et on calcule l'énergie de cette particule avec le système.

2. on impose à cette particule un déplacement aléatoire, à savoir une translation. On calcule l'énergie de cette nouvelle configuration (n) (n pour nouvelle).

3. Cette nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité : $P_{acc}(a \to n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(a)]\})$. Si la nouvelle configuration est rejetée, l'ancienne est maintenue.

b. Dans l'ensemble (NPT)

Dans ce paragraphe, nous établissons l'expression de la moyenne de la valeur A en suivant la démonstration de Frenkel et al. (Frenkel D. 2002) .

Soit un système de N particules, occupant un volume $V = L^3$, séparé par un piston d'un réservoir de gaz idéal constitué de $M - N$ particules, occupant un volume $V_o - V$. Le piston sert à faire varier le volume V.

La fonction de partition du système total est :

$$Q_{N,M,V,V_o,T} = \frac{1}{\Lambda^{3M} N!(M-N)!} \int d\mathbf{r}^{M-N} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{r}^N; L)\right] d\mathbf{r}^N \qquad (1.26)$$

Selon Frenkel et al.(Frenkel D. 2002), en introduisant le changement de variable suivant : $r_x = L_x s_x$, $r_y = L_y s_y$, $r_z = L_z s_z$ (où s_i sont les coordonnées réduites) la fonction de partition s'écrit :

$$Q_{N,M,V,V_o,T} = \frac{V^N (V_o - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N!(M-N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)\right] d\mathbf{s}^N \qquad (1.27)$$

En considérant à la limite,

- un réservoir infini $\frac{V}{V_o} \to 0$ où

$$(V_o - V)^{M-N} = V_o^{M-N} \left[1 - \left(\frac{V}{V_o}\right)\right]^{M-N} \to V_o^{M-N} \exp(-(M-N)\frac{V}{V_o})$$

- et que pour $M - N \to \infty$, $\exp(-(M-N)\frac{V}{V_o}) \to \exp(-\rho V)$ où ρ est la densité

d'un gaz idéal soit βP,

la fonction de partition devient :

$$Q_{N,P,T} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int V^N \exp(-\beta P V) dV \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)\right] d\mathbf{s}^N \qquad (1.28)$$

où $\mathbf{s}^N$ est l'ensemble des coordonnées réduites.

Le facteur βP (ou tout autre constante ayant les dimensions de l'inverse d'un volume) est introduit dans l'expression de la fonction de partition (1.28) afin de rendre cette dernière sans dimension (Hansen 2008).

De la même manière que dans l'ensemble (NVT), la valeur moyenne est alors définie par l'algorithme de Metropolis comme :

$$\langle A \rangle_{NPT} \approx \frac{1}{N_C} \sum_{i=1}^{N_C} A(\mathbf{r}_i^N) \tag{1.29}$$

Lors d'un cycle en simulation dans l'ensemble (NPT), l'échantillonnage de Metropolis est réalisé pour les coordonnées de la même façon que dans l'ensemble (NVT), et pour le volume selon les schémas décrits ci-après :

1ère possibilité : *Déplacement de particule*

cf. l'échantillonnage de Metropolis dans l'ensemble (NVT) au paragraphe précédent

2nde possibilité : *Variation de volume*

1. On calcule un volume $V' = L_x \times L_y \times L_z$ de sorte que le volume V_a devienne $V_n = \exp(\ln(V') + ran - 0{,}5 * dV)$ où dV est le déplacement de volume initial imposé en début de simulation.

2. Le volume ayant changé, on détermine les nouvelles coordonnées des molécules de la nouvelle boîte.

3. Le changement du logarithme du volume implique un changement dans l'expression de la fonction de partition de l'ensemble (NPT) qui devient :

$$Z_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int V^{N+1} \exp(-\beta P V) d(\ln V) \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N \tag{1.30}$$

Ce changement sera accepté avec la probabilité :

$$P_{acc}(a \to n) = \min\left(1, \exp\left\{-\beta\left[\Delta U_{tot} + P\Delta V - \frac{N+1}{\beta}\ln\left(\frac{V_n}{V_a}\right)\right]\right\}\right) \tag{1.31}$$

Si le nouveau volume est rejeté, l'ancien est maintenu.

c. Dans l'ensemble (μVT)

En suivant le raisonnement de Frenkel et al.(Frenkel D. 2002), reprenons l'équation de la fonction de partition (1.27) pour un système composé de deux sous-systèmes pouvant échanger des particules. L'un des sous-systèmes comprend N particules dans un volume V et l'autre, $M - N$ particules supposées de gaz idéal dans un volume $V_o - V$:

$$Q_{N,M,V,V_o,T} = \frac{V^N (V_o - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N!(M-N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{s}^N)\right] d\mathbf{s}^N \tag{1.32}$$

Dans l'ensemble (μVT), le nombre de particules N fluctue. Les particules dans le volume V interagissent alors que celles du volume $V_o - V$ n'interagissent pas.

La fonction de partition totale du système devient donc :

$$Q_{M,V,V_o,T} = \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N (V_o - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N!(M-N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{s}^N)\right] d\mathbf{s}^N \qquad (1.33)$$

Supposons maintenant que le système idéal soit beaucoup plus grand que le système des N particules en interactions : $M \to \infty, V_o - V \to \infty$ et $(M/(V_o - V)) \to \rho$.

Ainsi, dans la limite $(M/N) \to \infty$, la grande fonction de partition dans l'ensemble (μVT) (1.17) devient :

$$\Xi_{\mu,V,T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \exp\left[-\beta U(\mathbf{s}^N)\right] d\mathbf{s}^N \qquad (1.34)$$

La fluctuation de particules peut se faire selon deux actions particulières :

- *Insertion de particules* :
  - l'insertion de la particule se fait de façon aléatoire. Une fois insérée, on calcule l'énergie de la nouvelle configuration.
  - La particule insérée sera acceptée avec la probabilité : $P_{acc}(insertion) = \min\left(1, \frac{zV}{(N+1)} \exp(-\beta \Delta U)\right)$ et le nombre de particules passe de N à $N+1$.
- *Destruction de particules* :
  - la destruction d'une des particules déjà existante se fait de façon aléatoire. Une fois détruite, on calcule l'énergie de la nouvelle configuration.
  - La destruction de la particule sera acceptée avec la probabilité : $P_{acc}(destruction) = \min\left(1, \frac{N}{zV} \exp(-\beta \Delta U)\right)$ et le nombre de particules passe de N à $N-1$.

Afin de satisfaire la bonne distribution de probabilité, il est primordial d'avoir autant d'essais d'insertion que de destruction.

3. Mise en application

Afin de réduire les temps de calcul tout en conservant des tailles de système acceptables, il existe des techniques spécifiques aux simulations de type Monte Carlo dont certaines sont décrites ci-après.

Pour une boîte de simulation isolée, les molécules présentes à la surface de la boîte, ou près de celle-ci, n'ont pas autant de voisines que les molécules situées à l'intérieur de la boîte. La boîte de simulation étant de taille finie, elle ne reflète donc pas la réalité et les effets de bords qui apparaissent sont fictifs. Ce phénomène a pour conséquence de réduire l'énergie d'interaction et de l'entacher d'erreurs. Pour minimiser ces effets de surface, nous utilisons la technique des *conditions aux limites périodiques*, qui consiste à répliquer le système réel en cellules identiques, comme schématisé sur les figures 1.3 et 1.4. Chaque cellule est ainsi entourée par ses images disposées périodiquement, ce qui a pour effet d'agrandir le système étudié.

La procédure est la suivante : au cours de la simulation, une molécule bouge dans la boîte de simulation initiale. Son image périodique dans chacune des autres boîtes bouge de la même façon afin de conserver la similitude des différentes boîtes. Lorsque sa trajectoire l'amène à quitter la boîte en traversant une des parois de la boîte initiale, son image la remplace en pénétrant la boîte par la paroi opposée, comme indiqué sur la figure suivante :

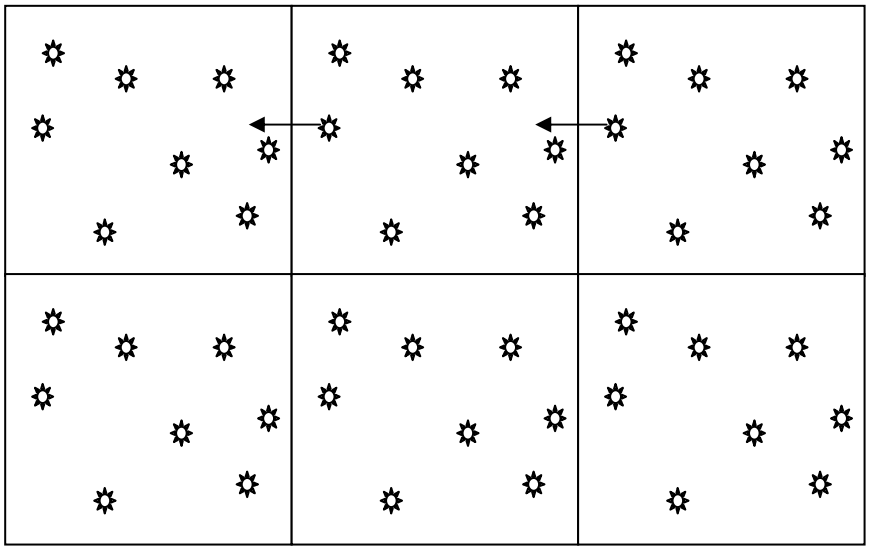


Figure 1.3 : *Conditions aux limites périodiques*

Afin de limiter les calculs d'interactions entre les molécules, nous utilisons la *convention d'image minimum*. Pour calculer l'énergie d'interaction entre une particule et ses voisines, on considère une molécule au centre d'une région ayant les mêmes dimensions que la boîte de simulation initiale. Cette molécule interagit avec toutes les molécules ayant leur centre dans cette région (grisée sur la figure 1.4).

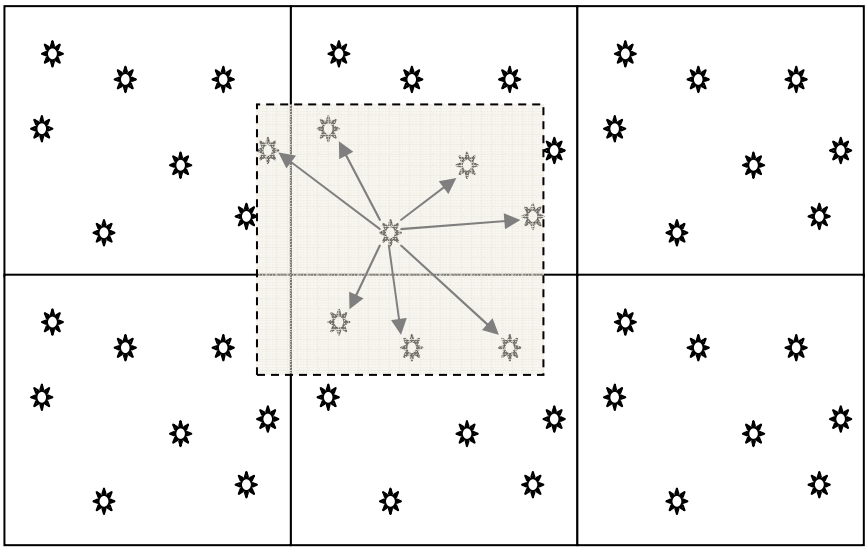


Figure 1.4 : *Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimum*

IV. Interactions et centres de force

1. Interactions

Nous avons vu au paragraphe II., que la contribution cinétique de l'Hamiltonien est calculée de manière analytique. Il reste cependant à déterminer l'énergie potentielle U_{pot} et ce grâce aux énergies moléculaires. Ainsi :

$$U_{tot} = U_{pot} = U^{ext} + U^{inter} + U^{intra} \tag{1.35}$$

où U_{tot} est l'énergie totale du système regroupant U^{ext} l'énergie externe résultant de l'interaction entre le fluide et le solide, U^{inter} l'énergie intermoléculaire découlant des interactions entre molécules distinctes et U^{intra} l'énergie intramoléculaire provenant des interactions entre atomes de la même molécule.

a. Interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction intermoléculaire peut se décomposer ainsi :

$$U_{ij}^{inter} = U_{elec,ij}^{inter} + U_{pol,ij}^{inter} + U_{rep,ij}^{inter} + U_{disp,ij}^{inter} \tag{1.36}$$

$\underline{U_{elec,ij}^{inter}}$: Terme électrostatique provenant des forces de Coulomb et représentant l'interaction entre deux molécules non-perturbées l'une par l'autre et sans recouvrement de nuages électroniques.

$\underline{U_{pol,ij}^{inter}}$: Terme de polarisation provenant également des forces de Coulomb et représentant l'interaction d'un moment dipolaire induit avec le champ électrostatique créé par les autres molécules.

Dans le cas des molécules d'alcanes, les termes électrostatiques et de polarisation n'ont pas lieu d'être.

$\underline{U_{rep,ij}^{inter} + U_{disp,ij}^{inter}}$: Les interactions intermoléculaires de type dispersion-répulsion sont généralement regroupées et exprimées grâce à l'interaction de Lennard-Jones (représentée sur la figure 1.5) :

$$U_{LJ,ij} = U_{rep,ij}^{inter} + U_{disp,ij}^{inter} = 4\varepsilon_{ij}\left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^{6}}{r_{ij}^{6}}\right) \tag{1.37}$$

avec r_{ij} la distance entre atomes, ε_{ij} la profondeur du puits de potentiel $U_{LJ,ij}$ et σ_{ij} la distance pour laquelle le potentiel s'annule c'est-à-dire $U_{LJ,ij}=0$ pour $r_{ij}=\sigma_{ij}$ comme indiqué sur la figure 1.5.

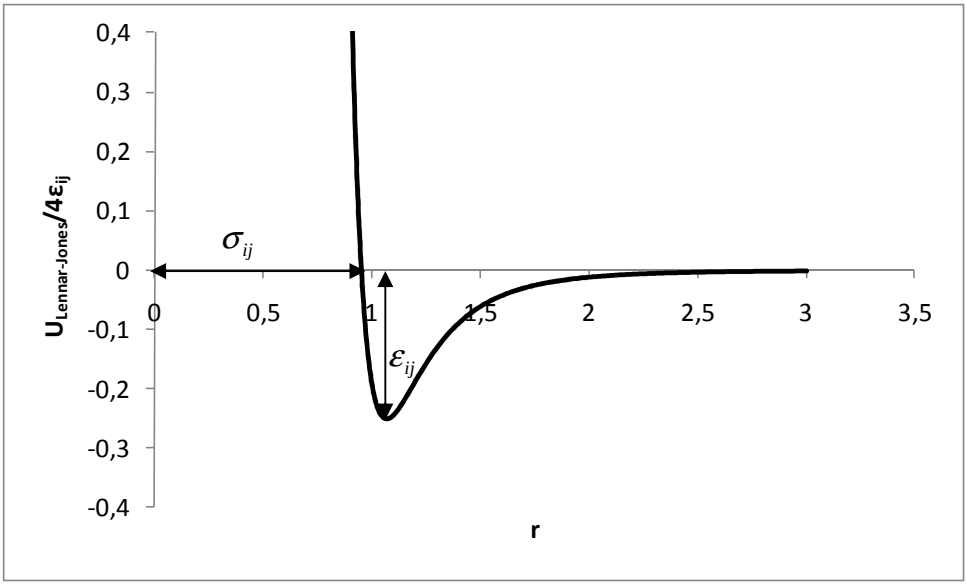


Figure 1.5 : *Représentation de l'énergie d'interaction de Lennard-Jones*

Cette énergie d'interaction a été initialement proposée par Lennard-Jones pour étudier les propriétés thermodynamiques des gaz rares, en particulier leurs coefficients du viriel. Elle est composée d'un terme attractif négatif en puissance de 6 et d'un terme répulsif positif en puissance de 12. Le choix de la puissance 12 est le plus pratique d'un point de vue numérique (Kaplan 2008) car c'est le carré de la puissance de 6. En effet, une fois calculé le terme en puissance de 6, il suffit de le mettre au carré pour avoir le terme en puissance de 12, ce qui permet un gain de temps de calcul.

Les paramètres croisés ε_{ij} et σ_{ij} dépendent des centres de forces i et j considérés. Afin de les déterminer, nous utilisons une *règle de combinaison* dans laquelle apparaissent les paramètres de chaque atome ε_i , σ_i .

Il existe plusieurs règles de combinaison dont les plus connues sont celles de Kong (Kong 1973) et de Lorentz-Berthelot (Ungerer P. 2005).

Nous avons choisi d'utiliser la règle de Lorentz-Berthelot définie comme suit :

$$\varepsilon_{ij}=\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij}=\frac{1}{2}\left(\sigma_i+\sigma_j\right) \tag{1.38}$$

qui est celle la plus classiquement utilisée (Cao 2002; Tan 1990).

Cette définition communément utilisée est aussi la plus simple. On peut également la trouver écrite avec un facteur d'ajustement, ce qui n'est pas sans conséquence sur les résultats. L'étude de l'influence du choix des règles de combinaison n'étant pas l'objet de cette thèse, nos arrêtons notre choix sur celle de Lorentz-Berthelot.

b. Interactions intramoléculaires

L'énergie intramoléculaire pour les chaînes d'alcanes ayant plus de deux atomes se décompose ainsi :

$$U^{\text{int}\,ra} = U^{\text{int}\,ra}_{élong} + U^{\text{int}\,ra}_{pliage} + U^{\text{int}\,ra}_{torsion} + U^{\text{int}\,ra}_{molé} \tag{1.39}$$

$U^{\text{int}\,ra}_{élong}$: Energie due aux variations de la longueur des liaisons :

$$U^{\text{int}\,ra}_{élong} = \frac{1}{2} k_{élong} \left(l - l_0\right)^2 \tag{1.40}$$

où $k_{élong}$: constante de rigidité de la liaison, l : longueur de la liaison, l_0 : valeur moyenne de la longueur de la liaison.

Dans les conditions thermodynamiques considérées dans ce travail, les liaisons des alcanes étant fixes nous avons négligé cette énergie.

$U^{\text{int}\,ra}_{pliage}$: Energie due aux variations de l'angle de pliage engendré par trois atomes successifs comme dans le cas du propane.

$$U^{\text{int}\,ra}_{pliage} = \frac{1}{2} \sum_{angle} k_{\vartheta} \left(\vartheta - \vartheta_0\right)^2 \tag{1.41}$$

où k_{ϑ} est la constante de rigidité pour la liaison considérée (62500 K dans le cas des alcanes (Ungerer P. 2005)), ϑ la valeur de l'angle entre deux liaisons dit angle de valence et ϑ_0 la valeur de référence de l'angle de valence (114° pour les alcanes (Ungerer P. 2005)).

$U^{\text{int}\,ra}_{torsion}$: Energie de torsion due aux variations de l'angle de torsion engendré par quatre atomes successifs comme dans le cas du pentane

$$U^{\text{int}\,ra}_{torsion} = c_1(1+\cos\phi) + c_2(1+\cos(2\phi)) + c_3(1+\cos(3\phi)) \tag{1.42}$$

avec $c_1 / k_B = 355.03\ K, c_2 / k_B = -68.19\ K, c_3 / k_B = 791.32\ K$ pour les alcanes linéaires (Jorgensen 1984) et ϕ l'angle dièdre, défini par les coordonnées de quatre atomes successifs (cf. figure 1.6).

Nous pouvons également définir l'énergie de torsion de la manière suivante :

$$U_{torsion}^{intra} = k_B \sum_{n=0}^{p} c_n (\cos\chi)^n \tag{1.43}$$

où χ est tel que $\chi = \phi + 180°$.

Les angles intervenant dans les deux dernières énergies, à savoir ϑ, ϕ et χ sont représentés sur la figure 1.6 pour une chaine de quatre atomes.

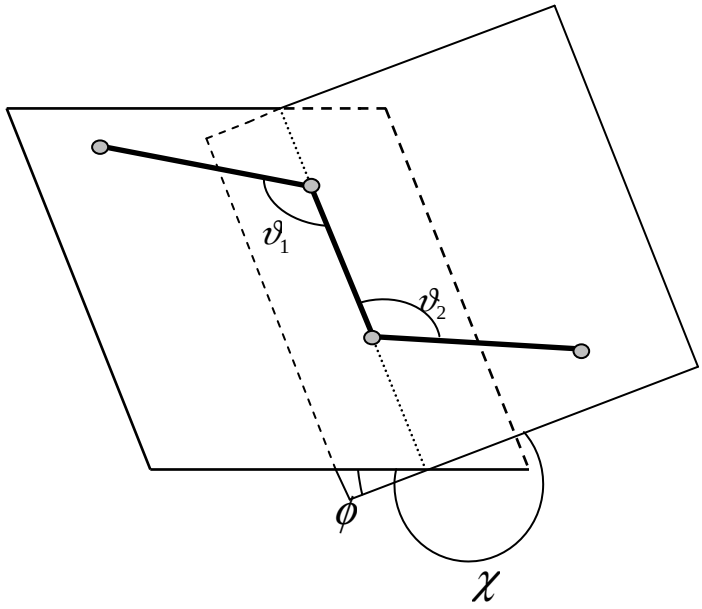


Figure 1.6 : *Représentation des angles ϑ, ϕ et χ*

$\underline{U_{molé}^{intra}}$: Potentiel entre deux atomes de la même molécule, séparés par au moins trois liaisons, qui ne sont pas soumis aux potentiels angulaire et de torsion. Cette énergie comprend les interactions de dispersion, de répulsion, électrostatique et de polarisation. Pour les alcanes à partir du pentane, qui sont peu polaires, cette énergie est ramenée au potentiel de Lennard-Jones (1.38).

c. Interaction externe

Pour le fluide confiné, nous devons tenir compte dans l'énergie potentielle, des interactions entre les particules du fluide et celles des parois solides. Nous avons choisi de considérer le solide comme un milieu continu non structuré à parois lisses et nous avons retenu trois énergies d'interaction les plus communément utilisées : l'interaction 10-4-3 ou potentiel de Steele, l'interaction 9-3 et l'interaction 10-4. Le potentiel de Steele est le plus répandu dans la littérature concernant l'adsorption (Cao 2002; Fu 2006; Tan 1990) mais on peut également

trouver des travaux utilisant l'interaction 10-4 (Brovchenko 2004; Myers 1997) ou l'interaction 9-3 (Lane 1979; Saam 1970).

i. L'interaction de type 9-3

L'énergie d'interaction entre une molécule d'un fluide, considérée comme une sphère de Lennard-Jones et une surface plane d'un solide est la somme de toutes les interactions de cette molécule avec toutes les molécules du solide, également considérées comme des sphères de Lennard-Jones.

Représentons la paroi gauche du pore en contact avec le fluide:

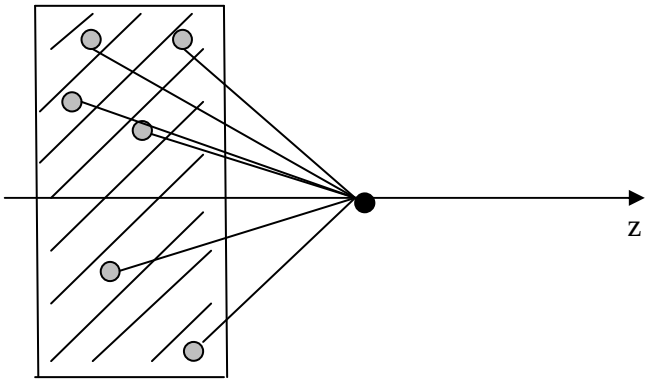


Figure 1.7 *: Représentation de l'interaction de type 9-3 sur une paroi de pore*

L'interaction 9-3 est obtenue en intégrant sur le volume de la paroi l'énergie d'interaction de Lennard-Jones (Israelachvili 1992). Ainsi :

$$V_{mur-fluide}^{9-3}(z) = 4\pi\varepsilon_{sf}\rho_S\sigma_{sf}^3\left[\frac{1}{45}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^9 - \frac{1}{6}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^3\right] \qquad (1.44)$$

où ρ_S est la densité volumique du solide, ε_{sf} est le paramètre croisé entre le fluide et le mur solide tel que $\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff}}$, σ_{sf} est le paramètre croisé entre le fluide et le mur solide tel que $\sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2}$ (règles de mélange de Lorentz-Berthelot(1.39)).

ii. L'interaction de type 10-4

Dans ce cas, les atomes du mur sont maintenant supposés distribués sur la surface de celui-ci comme représenté sur le schéma suivant :

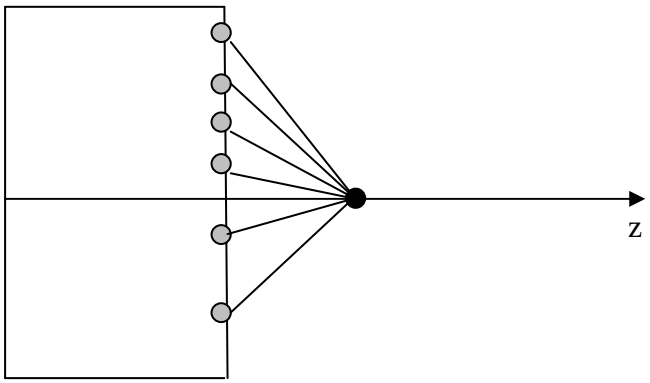


Figure 1.8 : *Représentation de l'interaction de type 10-4 sur une paroi de pore*

L'interaction 10-4 est obtenue en intégrant l'énergie d'interaction de Lennard-Jones sur la surface et non plus sur le volume. Ainsi :

$$V_{mur-fluide}^{10-4}(z) = 2\pi\varepsilon_{sf}\rho_S\sigma_{sf}^2\left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4}\right] \quad (1.45)$$

où ρ_S est maintenant la densité surfacique du solide.

iii. L'interaction de type 10-4-3

Ici, le solide est considéré comme constitué de plusieurs couches séparées d'une distance Δ comme représenté sur la figure suivante :

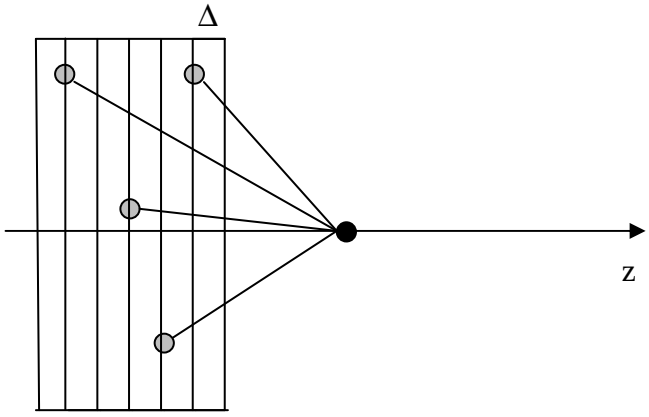


Figure 1.9 : *Représentation de l'interaction de type 10-4-3 sur une paroi de pore*

L'interaction 10-4-3 est obtenue en intégrant l'énergie d'interaction de Lennard-Jones, comme pour l'interaction 10-4, sur chaque surface (Steele 1974). On somme alors toutes les interactions entre les particules du fluide et celles du mur et ce, surface par surface. Cette sommation se fait sur toutes les surfaces constituant le volume. On obtient alors :

$$V_{mur-fluide}^{10-4-3}(z) = 2\pi\varepsilon_{sf}\rho_S\sigma_{sf}^2\Delta\left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4} - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0{,}61\Delta)^3}\right] \quad (1.46)$$

Une étude de sensibilité concernant ces trois types d'interaction est réalisée au chapitre 2.

iv. L'interaction externe totale

La figure 1.10 représente la schématisation du pore plan (Chihara 1978) que nous avons considéré dans notre étude : deux surfaces solides séparées par une distance fixe, la largeur du pore L_z et les autres parois ouvertes sur lesquelles on applique les conditions de limite périodiques.

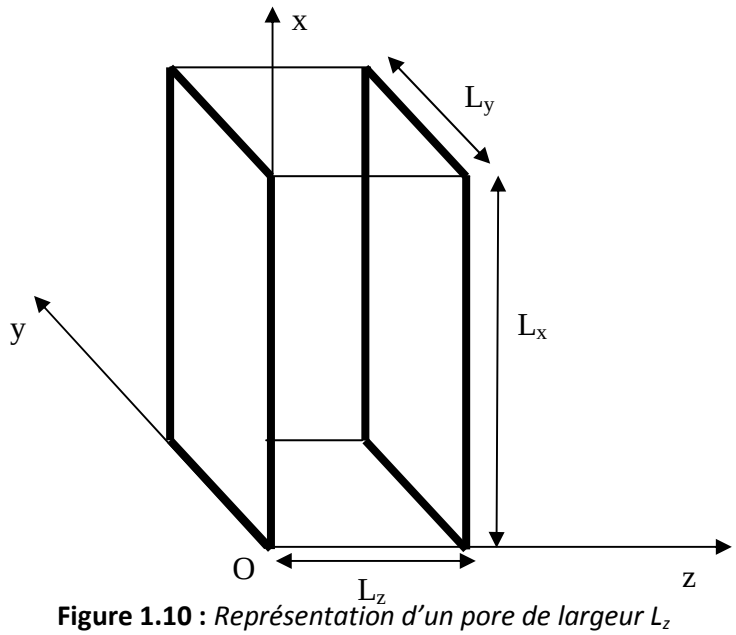


Figure 1.10 : *Représentation d'un pore de largeur L_z*

Dans un pore de largeur L_z l'interaction externe totale que subit une molécule du fluide à la position z est la somme des interactions des deux parois sur cette molécule, soit :

$$U^{ext}(z) = V_{mur-fluide}(z) + V_{mur-fluide}(L_z - z) \quad (1.47)$$

2. Centres de force

Lorsqu'on représente des molécules polyatomiques, différentes approches peuvent être utilisées pour représenter leurs interactions. Les paramètres d'interaction des énergies d'interaction sont propres aux centres de force que nous pouvons représenter par différents modèles.

L'ensemble de ces formes de potentiel utilisées pour décrire les interactions entre atomes, ainsi que les valeurs des paramètres définissant ces potentiels, forme ce que l'on appelle le

champ de force. Du choix de ces modèles dépend la précision des résultats de simulation moléculaire.

Il existe trois principales familles de champ de force (Ahunbay M.G. 2004) :

1. le modèle tout atome ou *AA* (All Atoms) : ce modèle tient compte de tous les atomes d'une molécule qui sont représentés par un centre de force distinct ce qui en fait le modèle le plus réaliste physiquement mais également le plus long en terme de temps de calculs.

2. le modèle d'atome unifié anisotropique ou *AUA* (Anisotropic United Atom) : il consiste à placer les centres de force des pseudos atomes près du centre géométrique des groupements CH_3, CH_2 et CH afin de tenir compte de l'influence de l'atome d'hydrogène (Toxvaerd 1990; Toxvaerd 1997).

3. le modèle d'atomes unifiés ou *UA* (United Atom) : cette approche consiste à décrire la molécule par des centres de forces regroupant plusieurs atomes. Dans le cas des hydrocarbures, chaque groupement CH_3, CH_2 et CH est considéré comme un pseudo-atome, seul l'atome de carbone joue le rôle de centre de force alors que l'influence de l'atome d'hydrogène est soulignée dans les paramètres du potentiel. Les principaux modèles d'alcanes utilisés sont OPLS (Jorgensen 1984) , SKS (Siepmann 1993) et TraPPE (Martin 1998). C'est ce dernier que nous avons choisi, dans cette thèse.

V. Calcul de propriétés interfaciales

Du fait de l'hétérogénéité du système confiné étudié, nous sommes amenés à calculer des propriétés locales et nous nous sommes intéressés à la distribution du fluide ainsi qu'à la distribution des pressions à l'intérieur du pore. Ces grandeurs, une fois intégrées, fournissent les quantités adsorbées et la tension interfaciale.

1. Le tenseur des pressions

En milieu confiné, le fluide étudié n'est plus homogène (contrairement au milieu libre), imposant ainsi une pression non plus scalaire mais tensorielle. Le tenseur des pressions est en particulier utilisé dans le calcul de la tension interfaciale définie au paragraphe V.2.

Dans l'ensemble (NVT), une définition thermodynamique des composantes de la pression, basée sur le changement de l'énergie libre d'Helmholtz sous une perturbation de volume isotherme (De Miguel 2006) est utilisée. Une alternative à cette démarche thermodynamique est de passer par une description mécanique. En effet, d'un point de vue mécanique les composantes de la pression peuvent être exprimées par la forme viriel. Cette détermination mécanique, nécessitant le calcul de forces intermoléculaires, est particulièrement adaptée à la dynamique moléculaire et à la simulation de type Monte Carlo dans l'ensemble GCMC.

a. Description thermodynamique

En suivant le développement de De Miguel et al. (De Miguel 2006), pour calculer les composantes du tenseur des pressions on procède à une expansion virtuelle du volume en passant de $V = L_x L_y L_z$ à $V + \Delta V$ pour laquelle L_α subit un accroissement de ΔL_α alors que les autres dimensions L_β $(\beta \neq \alpha)$ restent fixes.

On obtient alors :

$$P_{\alpha\alpha} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T,L_{\beta\neq\alpha}} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial V}\right)_{N,T,L_{\beta\neq\alpha}} \quad (1.48)$$

Le changement d'énergie libre peut être exprimé ainsi :

$$\Delta F = F(V + \Delta V) - F(V) = -kT \ln\left(\frac{Z'_{NVT}}{Z_{NVT}}\right) \quad (1.49)$$

avec :

$$\begin{aligned}\frac{Z'_{NVT}}{Z_{NVT}} &= \frac{\int ds^N V'^N \exp[-\beta U(V')]}{\int ds^N V^N \exp[-\beta U(V)]} \\ &= \frac{\int ds^N V^N \left[(V'/V)^N\right] \exp\left[-\beta \Delta U^+\right] \exp[-\beta U(V)]}{ds^N V^N \exp[-\beta U(V)]} \\ &= \left\langle \left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^N \exp(-\beta \Delta U^+) \right\rangle\end{aligned} \tag{1.50}$$

et l'expression (1.48) devient :

$$\beta P^+_{\alpha\alpha} = \frac{1}{\Delta V} \ln \left\langle \left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^N \exp\left(-\beta \Delta U^+\right) \right\rangle \tag{1.51}$$

où ΔU^+ est l'énergie totale associée à l'augmentation de volume (d'où l'exposant +), qui est en fait fonction de z (la distance au mur de gauche) et qui doit donc être calculée en tout point z du pore.

b. Description mécanique

Considérons un système de volume V contenant N particules dont l'interaction est représentée par l'énergie U et notons $\mathbf{r}$ ($r = |\mathbf{r}|$) la distance entre deux particules. D'après l'article de Varnik et al. (Varnik 2000), la pression peut être écrite comme la somme de deux contributions :

$$P = k_B T\rho - \frac{1}{6}\int R \frac{dU(r)}{dr} \rho^2(r) d\mathbf{r}^3 \tag{1.52}$$

où $k_B T\rho \left(\rho = \frac{N}{V}\right)$ est la partie cinétique et le terme intégral, la partie potentielle.

Il existe plusieurs façon de calculer cette expression potentielle (Haile 1992; Hansen 2008; Rowlinson 1982) mais aucune, à ce jour, ne peut être généralisée dans le cas de systèmes inhomogènes. Dans de tels systèmes, la pression dépend de la direction spatiale et de la position $\mathbf{r}$ mais le tenseur $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ peut encore être divisé en une partie cinétique et une partie potentielle :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}^K(\mathbf{r}) + \mathbf{P}^U(\mathbf{r}) \tag{1.53}$$

La partie cinétique peut être exprimée par :

$$\mathbf{P}^K(\mathbf{r}) = k_B T\rho(\mathbf{r})\hat{\mathbf{1}} \tag{1.54}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité à la position $\mathbf{r}$ et $\hat{\mathbf{1}}$ la matrice unité de dimension 3×3.

En ce qui concerne la partie potentielle, il n'existe pas une façon unique de l'exprimer ; le problème étant de savoir quelles particules contribuent à la pression en $\mathbf{r}$.

Pour résoudre ce problème, Irving et Kirkwood (Irving 1950) donnent une définition du tenseur $\mathbf{P}^U(\mathbf{r})$ basée sur la dérivation des équations hydrodynamiques. Cette définition consiste à faire un choix spécial quant aux particules qui contribuent à la force locale : ils ne choisissent que les particules dont la ligne reliant les centres de masse passe à travers la surface infinitésimale $d\mathbf{A}$, comme indiquée sur la figure 1.11 :

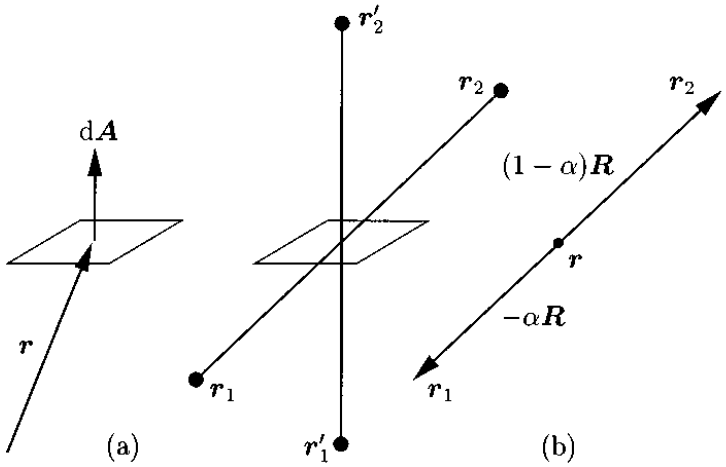


Figure 1.11 : *Illustration des contributions à* $\mathbf{P}^U(\mathbf{r})$ *prises en comptes par Irving et Kirkwood(*$0 \le \alpha \le 1$*) (extrait de Varnik et al.(Varnik 2000))*

Avec ce choix, ils obtiennent l'expression suivante de $\mathbf{P}^U(\mathbf{r})$ sur la surface $d\mathbf{A}$:

$$\mathbf{P}^U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\left\langle \sum_{i\neq j} \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} U(r_{ij}) \int_0^1 d\alpha\, \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r} + \alpha \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \tag{1.55}$$

où $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ $(r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|)$.

Pour notre système à géométrie plane, le tenseur de pression dépend uniquement de la distance au mur z. De plus, les composantes non-diagonales disparaissent à l'équilibre thermique et le tenseur peut s'écrire :

$$\mathbf{P}(z) = (\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y\mathbf{e}_y)P_T(z) + \mathbf{e}_z\mathbf{e}_z P_N(z) \tag{1.56}$$

où $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ sont les vecteurs unité, $P_T(z)$ la composante latérale et $P_N(z)$ la composante normale du tenseur de pression données par :

$$P_{zz}(z) = P_N(z)$$
$$P_{xx}(z) = P_{yy}(z) = P_T(z) \tag{1.57}$$

En utilisant le fait que :

$$\int_0^1 d\alpha\delta(z - \alpha z_{ij} - z_i) = \frac{1}{|z_{ij}|}\Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right)\Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \tag{1.58}$$

où Θ est la fonction de Heaviside, Irving et Kirkwood (Irving 1950) arrivent finalement aux expressions suivantes des composantes normales et tangentielles du tenseur de pression pour un système plan :

$$P_N^{IK}(z) = \rho(z)k_BT - \frac{1}{2}\left\langle \sum_{i\neq j}\frac{|z_{ij}|}{r_{ij}}U(r_{ij})\Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right)\Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right)\right\rangle$$
$$P_T^{IK}(z) = \rho(z)k_BT - \frac{1}{4A}\left\langle \sum_{i\neq j}\frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}}\frac{U(r_{ij})}{|z_{ij}|}\Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right)\Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right)\right\rangle \tag{1.59}$$

Lorsque le système est confiné, il faut tenir compte, dans les énergies d'interaction, de la contribution du mur sur le fluide. Comme cette dernière n'agit seulement que dans la direction normale, l'expression de $P_T(z)$ reste inchangée alors qu'il faut la rajouter à $P_N(z)$ (1.60). Pour ce faire, nous avons repris celle de Varnik et al. (Varnik 2000) basée sur la définition de Irving et Kirkwood (Irving 1950) :

$$P_N^{murs,IK}(z) = \frac{1}{A}\left\langle \sum_{i=1}^{N} F_m(z_i)\Theta(z_i - z)\Theta(z)\right\rangle - \frac{1}{A}\left\langle \sum_{i=1}^{N} F_m(z_i)\Theta(H - z_i)\Theta(H - z_i)\right\rangle \tag{1.60}$$

où $F_m(z) = -\frac{dU^{ext}(z)}{dz}$, $0 \langle z_i \langle H$ pour toutes les particules (sauf celles du mur) et $0 \langle z \langle H$ pour tous les plans.

2. La tension interfaciale

Une interface est une zone qui sépare deux milieux; chaque milieu différant de l'autre par au moins une propriété telle que par exemple la composition chimique, l'état : interface solide/liquide ou liquide/vapeur, ou les constituants : interface eau vapeur/ CO2 vapeur. Les propriétés d'une phase sont en grande partie dépendantes des interactions qui existent entre les molécules qui le constituent. Au sein d'une phase, les interactions d'une molécule avec ses voisines sont uniformes dans tout l'espace puisque chaque molécule possède autant de voisines dans toutes les directions. Par contre, les molécules situées dans

l'interface subissent une attraction différente d'un côté et de l'autre car les interactions sont différentes de part et d'autre de l'interface. De cette différence de contribution va naître des contraintes et cet excès de tension est appelée tension interfaciale.

Cette dernière peut être exprimée à l'aide des fonctions thermodynamiques. Prenons l'expérience simple représentée sur la figure 1.12 : un film de savon est supporté par un cadre rectangulaire dont l'un des côtés est mobile et peut se déplacer sans frottements. Si on lâche le côté mobile, il se déplace de façon à diminuer l'aire du film ; c'est l'effet de la tension interfaciale. Pour le maintenir dans sa position initiale, il faut lui appliquer une force *F* dirigée dans le sens opposé et d'intensité $F = \gamma l$. Un déplacement *dx* correspondant à une variation de l'aire du film $dA = l\, dx$ nécessite donc un travail de la force F : $\delta W = F\, dx = \gamma\, dA$. Ce travail correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour vaincre la résistance des forces interfaciales à l'accroissement de l'aire du film. On remarque donc que le travail des forces interfaciales est proportionnel à la variation d'aire de l'interface et tend à réduire cette aire.

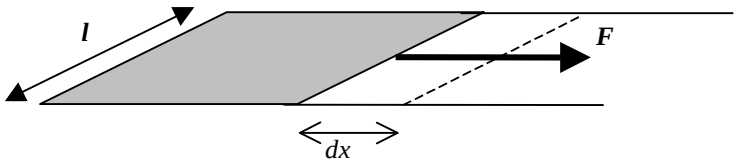


Figure 1.12 : *Etirement d'un film de savon*

Dans le cadre de nos travaux, c'est-à-dire pour l'étude d'un fluide confiné dans un pore plan, la tension interfaciale peut être obtenue de trois manières différentes.

a. Définition thermodynamique

La tension interfaciale peut être définie dans l'ensemble (NVT) comme suit :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \tag{1.61}$$

Pour calculer la dérivée intervenant dans cette expression, nous avons utilisé la méthode « Test-Area ». Cette méthode, développée par Gloor et al. (Gloor 2005), est basée sur le changement d'énergie libre à partir de perturbations « tests » réalisées sur l'aire d'un

système lors d'une simulation, d'où le nom de la méthode. Alors la tension interfaciale (1.61) devient :

$$\gamma = \lim_{\Delta A \to 0} \left(\frac{\Delta F_{0\to 1}}{\Delta A} \right)_{N,V,T} \tag{1.62}$$

avec $\Delta F_{0\to 1} = F_1 - F_0$.

A un état de référence, le système 0, ayant pour aire interfaciale $A_0 = 2L_{x,0}L_{y,0}$ (le facteur 2 étant présent pour les deux interfaces : une sur chaque paroi solide), on applique un changement d'aire test afin de générer un état perturbé : le système 1, d'aire interfaciale $A_1 = A_0(1+\varepsilon)$, et ce en maintenant le volume du système constant.

On peut réaliser cette perturbation infinitésimale d'aire en changeant virtuellement le système 0 par une petite variation ε des dimensions $L_{x,0}$ et $L_{y,0}$ en posant :

$$\begin{aligned} L_{x,1} &= L_{x,0}\sqrt{1+\varepsilon} \\ L_{y,1} &= L_{y,0}\sqrt{1+\varepsilon} \\ L_{z,1} &= \frac{L_{z,0}}{1+\varepsilon} \end{aligned} \tag{1.63}$$

Ce changement permet de conserver le volume : $V_1 = V_0$.

La différence d'énergie libre $\Delta F_{0\to 1}$ peut être exprimée à partir des fonctions de partition :

$$\Delta F_{0\to 1} = F_1 - F_0 = -kT \ln\left(\frac{Z_1}{Z_0} \right) \tag{1.64}$$

où

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_0} = \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp(-U_1/k_BT)}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-U_0/k_BT)} &= \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp(-U_0/k_BT)\exp(-\Delta U/k_BT)}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-U_0/k_BT)} \\ &= \frac{V^N \int d\mathbf{r}^{*N} \exp(-U_0/k_BT)\exp(-\Delta U/k_BT)}{V^N \int d\mathbf{r}^{*N} \exp(-U_0/k_BT)} \\ &= \left\langle \exp(-\Delta U/k_BT) \right\rangle_0 \end{aligned} \tag{1.65}$$

où $\langle\ \rangle_0$ est la moyenne calculée dans l'ensemble canonique, $\Delta U = U_1 - U_0$ étant la perturbation d'énergie et $\mathbf{r}^*$ les coordonnées réduites des particules.

La tension interfaciale de l'expression (1.62) devient alors :

$$\gamma = \lim_{\Delta A \to 0}\left(\frac{\Delta F_{0\to 1}}{\Delta A}\right)_{N,V,T} = \frac{-kT}{\Delta A}\ln\left\langle \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)\right\rangle_0 \quad (1.66)$$

La tension interfaciale que nous calculons est la tension interfaciale calculée pour deux interfaces solide-fluide puisque notre pore est constitué de deux parois planes en regard. Afin de ne considérer que la tension interfaciale pour l'une d'entre elles, nous faisons apparaître le facteur ½ dans l'expression (1.66) :

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{-kT}{\Delta A}\ln\left\langle \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)\right\rangle_0 \quad (1.67)$$

b. Définition basée sur les composantes du tenseur des pressions

La définition « mécanique » de la tension interfaciale permet de calculer cette dernière à partir des composantes normales et tangentielles du tenseur de pression dans ce milieu hétérogène.

Dans le cas d'une des deux interfaces planes du pore (Gloor 2005) :

$$\gamma = \frac{1}{2}\int_0^{L_z}(P_N(z) - P_T(z))dz \quad (1.68)$$

où $P_N(z) = P_{zz}(z)$ est la valeur locale de la pression normale et $P_T(z) = \frac{1}{2}(P_{xx}(z) + P_{yy}(z))$ la valeur locale de la pression tangentielle.

Ces composantes sont calculées comme expliqué au paragraphe précédent V.1.

c. Définition globale

Une troisième méthode consiste à calculer les moyennes macroscopiques des composantes du tenseur de pression, à partir de la définition dérivée de la définition mécanique dans l'ensemble (NVT):

$$\gamma = \frac{L_z}{2}\left[\langle P_N\rangle - \langle P_T\rangle\right] \quad (1.69)$$

Ces deux composantes pouvant être définies par :

$$P_N = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T,L_xL_y} = -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial F}{\partial L_z}\right)_{N,T,L_xL_y}$$
$$P_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T,L_z} = -\frac{1}{L_z}\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{N,T,L_z} \quad (1.70)$$

où $A = L_x L_y$ est l'aire de l'interface.

Cette définition globale revient à calculer la tension interfaciale basée sur la définition mécanique et nous ne nous en sommes servis uniquement pour vérifier que nos calculs étaient corrects.

3. Quantité adsorbée

La quantité adsorbée d'excès représente la quantité de matière en excès introduite dans le pore du fait de l'adsorption. Elle est habituellement définie ainsi (Davis 1998):

$$\Gamma = \frac{1}{2}\int_0^{L_z} [\rho(z) - \rho_{bulk}]dz \quad (1.71)$$

où ρ_{bulk} est la densité du fluide en milieu libre, calculée lors d'une simulation effectuée dans l'ensemble GCMC dans laquelle on a appliqué les conditions périodiques selon l'axe Oz, afin de s'affranchir du confinement. Cette quantité adsorbée ne peut être calculée que dans l'ensemble GCMC. En effet, dans l'ensemble (NPT) les densités locales et bulk ne seraient pas obtenues pour la même pression puisque la pression imposée en (NPT) est la pression régnant au sein du pore et non celle du milieu libre. Or dans l'ensemble GCMC, nous obtenons les densités locales et bulk pour le même potentiel chimique, c'est-à-dire pour des systèmes en équilibre thermique, mécanique et chimique.

Lorsqu'on représente la quantité adsorbée en fonction de la pression à une température donnée, on obtient une isotherme d'adsorption.

Le profil de densité représenté sur la figure 1.13, obtenu avec une interaction mur-fluide de type 9-3, révèle la présence de deux zones où la densité du fluide est nulle. La présence de ces deux zones « interdites » aux molécules du fluide est due au caractère répulsif de l'interaction mur-fluide. En effet, les molécules du mur situées en $z = 0$ et en $z = L_z$ et les molécules du fluide ne peuvent pas s'interpénétrer.

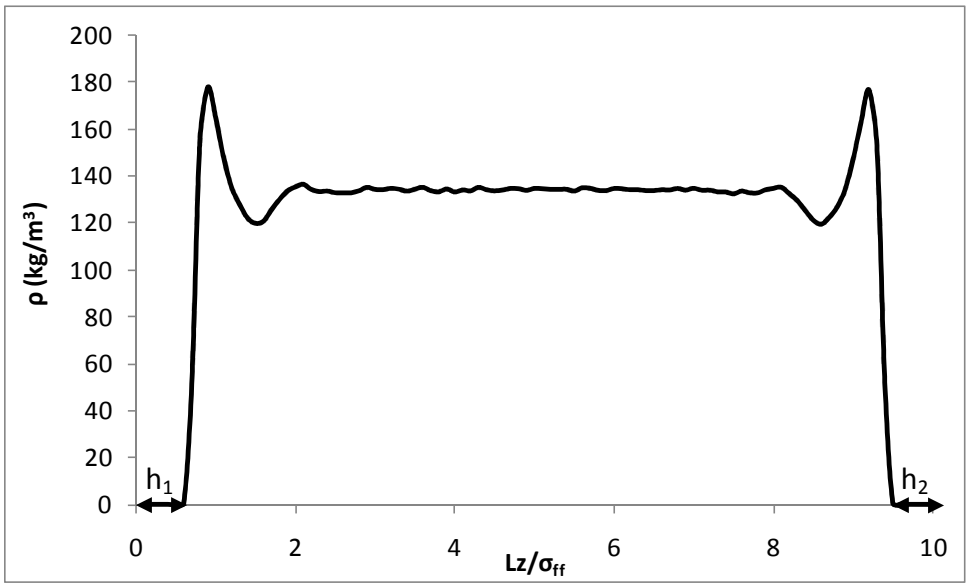


Figure 1.13 : *Profil de densité du méthane supercritique obtenu avec l'interaction 9-3*

Les largeurs de ces zones interdites, h_1 et h_2 sur la figure 1.12, dépendent de l'interaction, à travers le paramètre σ_{sf}, et sont identiques ($h=h_1= h_2$). Cette largeur h est la valeur pour laquelle l'interaction mur-fluide s'annule. On définit alors un volume accessible dépendant de la molécule et de l'interaction choisie. L'adsorption d'excès ne doit pas être calculée dans les régions de largeur h. En effet, sur ces zones, $\rho(z) - \rho_{bulk} = 0 - \rho_{bulk}$, ce qui correspond purement à un artefact de calcul. La définition de la quantité adsorbée (1.71) devient alors:

$$\Gamma = \frac{1}{2}\int_{h}^{L_z - h} [\rho(z) - \rho_{bulk}]dz \qquad (1.72)$$

VI. Détails des simulations

Comme indiqué précédemment, notre étude porte sur la distribution d'un fluide confiné dans un pore. Ce pore est constitué de deux plans non-structurés dont les parois supposées lisses sont perpendiculaires à l'axe Oz, comme indiqué sur la figure 1.14. Les positions $z = 0$ et $z = L_z$ correspondent aux positions des centres de gravité des atomes solides en contact avec le fluide. De la même façon, la position z est la position du centre de masse de la molécule de fluide.

La boîte de simulation représentant notre milieu poreux est donc un parallélépipède rectangle de dimensions L_x, L_y et L_z, dont L_z est fixée, découpé en N_S=100 intervalles de même largeur et contenant N particules :

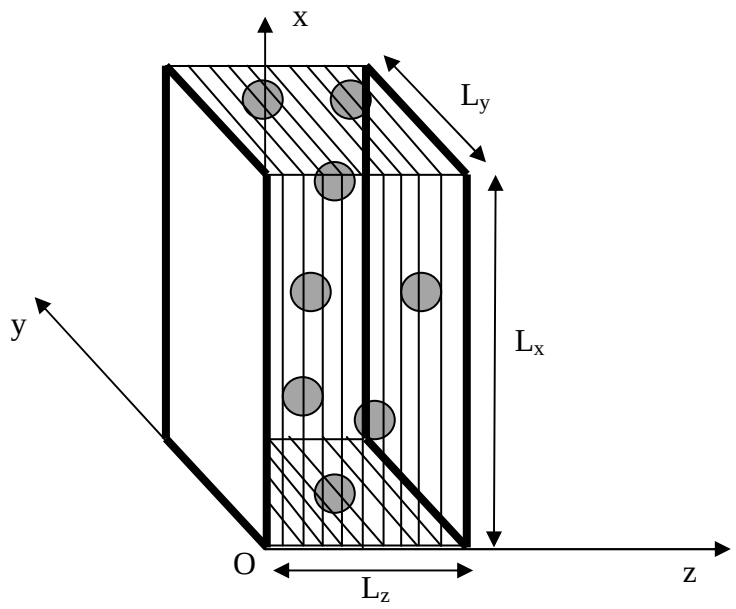


Figure 1.14 : *Boîte de simulation utilisée dans l'étude de fluide confiné dans un pore plan*

Les conditions périodiques aux frontières ne sont appliquées que dans les directions parallèles aux parois, L_x et L_y , afin de matérialiser le caractère confiné du milieu.

Afin d'étudier la distribution du fluide dans le pore nous avons créé un programme en fortran appliquant la méthode de simulation de type Monte Carlo dont nous donnons ici les détails de calcul.

1. Simulation moléculaire dans les ensembles (NPT) + (NVT)

L'algorithme de calcul se décompose en deux parties principales. La première nous permet d'effectuer des simulations dans l'ensemble (NPT) ; c'est la phase pendant laquelle le système s'équilibre et à partir de laquelle nous obtenons la densité moyenne dans le pore. Cette dernière nous permet dans la seconde phase (correspondant à l'ensemble (NVT)), qui est la phase de production, d'obtenir des propriétés interfaciales comme la tension interfaciale (Gloor 2005).

a. Simulation dans l'ensemble (NPT)

En début de simulation, le nombre de particules N , la densité initiale, la largeur de la boîte L_z , le nombre de cycles et les conditions thermodynamiques sont imposés. Nous calculons ensuite le volume V et on en déduit L_x et L_y . Initialement, on place aléatoirement les N molécules en calculant leurs coordonnées de façon à ce qu'elles occupent tout l'espace de la façon suivante:

$$x = ran * L_x \ ; \ y = ran * L_y \text{ et } z = \sigma_{ff} + (ran * (L_z - 2\sigma_{ff})) \qquad (1.73)$$

où ran est un nombre aléatoire. La transformation effectuée sur z permet que la molécule ne soit pas placée trop près du mur. L'interaction du mur sur le fluide va naturellement repousser les particules de ce dernier. Au tout début de la simulation, l'interaction entre le mur et le fluide n'intervenant pas encore, cette modification sur z permet « d'aider » les premiers pas de la simulation en faisant en sorte que les molécules soient placées initialement comme si l'interaction solide/fluide était prise en compte.

De la même façon, on vérifie ensuite que les molécules ne sont pas trop proches les unes des autres. Cette fois-ci c'est l'interaction entre particules qui, initialement, n'est pas prise en compte. Afin de l'imiter, on vérifie si les molécules sont séparées d'une certaine distance : si la distance entre deux segments est supérieure à 2,5 Å, on utilise la convention d'image minimum pour replacer la molécule.

Puis on effectue l'échantillonnage selon Metropolis pour les coordonnées et le volume. En début de programme on impose un nombre de déplacement $ndisp$ (au moins égal au nombre de particules) et un nombre de changement de volume $nvol$. Une règle de proportionnalité veut qu'on ait un changement de volume pour 500 particules.

Le choix entre le déplacement de particules et le changement de volume se fait de façon aléatoire et est exécuté $(ndisp+nvol)$ fois par cycle. On impose suffisamment de cycles pour que le système soit équilibré et on obtient ainsi, à la fin de la simulation dans l'ensemble (NPT), la densité moyenne du fluide.

Une fois les simulations effectuées dans l'ensemble (NPT), c'est-à-dire une fois que le système est équilibré, on passe à la phase de production dans l'ensemble (NVT) afin de déterminer toutes les grandeurs caractéristiques du fluide confiné : composantes du tenseur de pression, tension interfaciale, profil de densité selon L_z et quantités adsorbées.

Pour le méthane, à 413 K et 300 bar, nous avons simulé le même système en imposant 1 000 particules puis 500 particules et nous avons déduit, de résultats testés plusieurs fois, que ceux-ci étaient identiques pour 500 ou 1000 particules. Pour exemple, sur la figure 1.15 représentant deux profils de densité en fonction de la taille du pore, l'un obtenu avec 500 particules et l'autre avec 1000 particules, nous pouvons voir que les profils sont identiques.

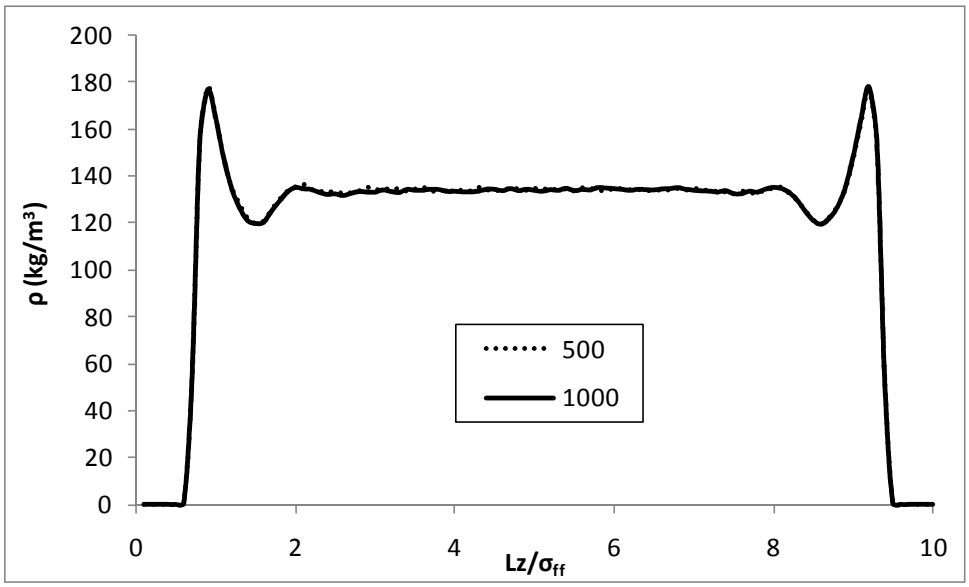


Figure 1.15 : *Profils de densité pour un pore de largeur $10\sigma_{ff}$ (en pointillé profil obtenu pour 500 particules et en trait plein obtenu pour 1000 particules)*

Imposer 500 particules en début de simulation suffit donc, pour ce système, à être équilibré. Pour des systèmes plus denses, le nombre de particules à imposer au début de la simulation a du être augmenté.

De la même manière nous avons testé si le nombre de cycles influençait les résultats et nous en avons déduit que 200 000 cycles suffisaient à équilibrer ce système. Sur la figure 1.16 sont représentés les profils de densité en fonction de la taille du pore ; l'un obtenu avec 200 000 cycles et l'autre avec 500 000. Nous pouvons voir que les profils sont similaires.

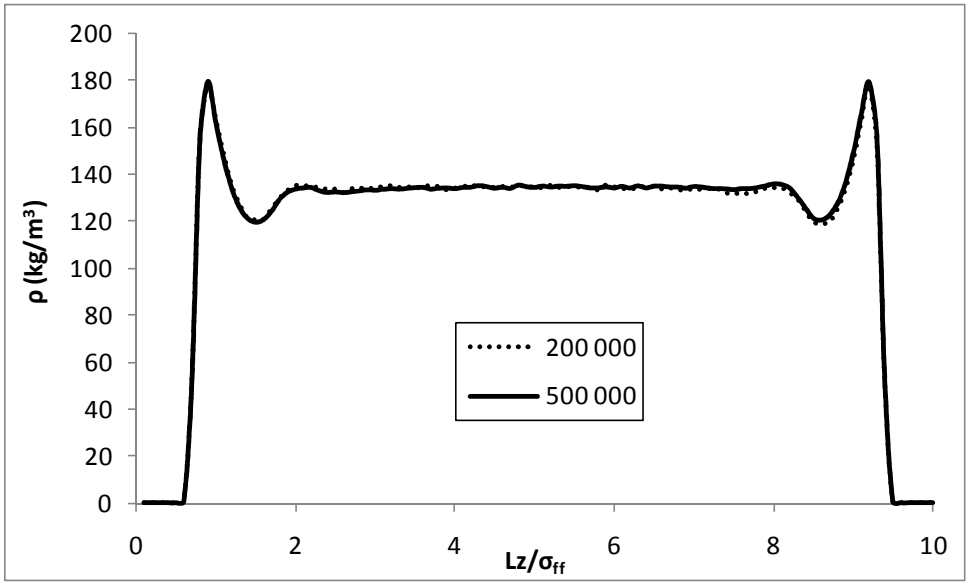


Figure 1.16 : *Profils de densité pour un pore de largeur $10\sigma_{ff}$ (en pointillé profil obtenu pour 200 000 cycles et en trait plein obtenu pour 500 000 cycles)*

Dans ces conditions, 200 000 cycles suffisent à équilibrer ce système. Nous verrons que pour les alcanes de plus longues chaines, cela n'a pas toujours était le cas. Les modifications effectuées seront alors indiquées.

Il faut préciser que, dans notre étude, c'est-à-dire en milieu confiné, nous fixons L_z, une des trois dimensions de la boîte, comme la distance mur-mur : la distance entre les deux parois solides. L_z est donc constante et les deux autres dimensions, formant l'aire des parois solides, varient. Le fluide n'étant plus homogène, la pression que nous imposons dans l'ensemble (NPT) n'est donc plus une pression scalaire qui règne au sein du pore mais une pression tensorielle. Nous avons d'ailleurs pu vérifier que la pression imposée en début de simulation et la pression tangentielle calculée par l'expression (1.70) étaient égales. C'est en fait la pression parallèle aux parois qui est fixée. Cet ensemble devient alors l'ensemble ($NP_{//}T$).

b. Simulation dans l'ensemble (NVT)

Pour commencer la simulation dans l'ensemble (NVT), on récupère la configuration du dernier cycle dans l'ensemble ($NP_{//}T$), c'est-à-dire les positions des molécules du dernier cycle, le volume de la boîte correspondante à cette configuration ainsi que la densité. On détermine ensuite un nouveau volume de la boîte ainsi qu'une nouvelle configuration ajustés sur la densité moyenne obtenue à la fin de la simulation dans l'ensemble ($NP_{//}T$).

Lors d'un cycle en simulation (NVT), l'échantillonnage de Metropolis n'est pas réalisé pour le volume puisqu'on travaille à volume constant. Ainsi, on ne peut réaliser que l'échantillonnage pour les coordonnées avec la même valeur pour *ndisp* que dans l'ensemble ($NP_{//}T$) .

A partir de la moitié des cycles et tous les 10 cycles par exemple, on calcule les composantes du tenseur de pression et la tension interfaciale comme explicité au paragraphe V.2. On détermine également le profil de densité selon L_z à partir duquel on définit la quantité adsorbée d'excès (cf. paragraphe V.3).

La combinaison des ensembles ($NP_{//}T$+NVT) ne peut pas être utilisée lors de la confrontation de résultats issus de la simulation moléculaire à des résultats expérimentaux car la pression qu'on impose alors est différente de la pression expérimentale imposée. Nous utilisons alors l'ensemble grand canonique.

2. Simulation moléculaire dans l'ensemble (μVT)

Dans l'ensemble GCMC, nous fixons le potentiel chimique et le nombre de particules fluctue. D'un point de vue thermodynamique, le potentiel chimique est défini comme la dérivée de l'enthalpie libre par rapport au nombre de particules. Nous rappelons que pour un gaz idéal, l'activité s'écrit $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$.

Sur la figure 1.17, est représenté le nombre de particules en fonction du nombre de cycles pour du méthane à 373K et 300 bar.

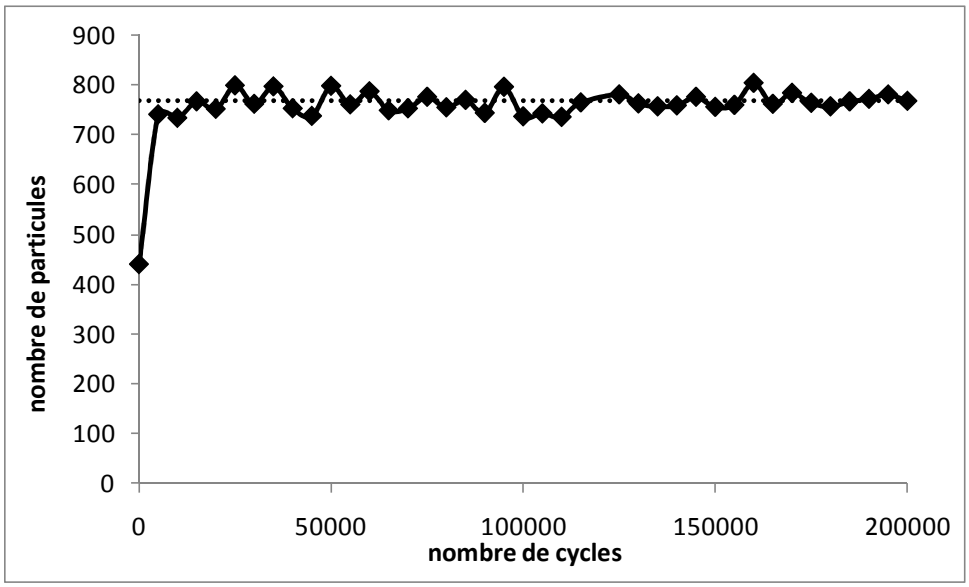


Figure 1.17 : *Nombre de particules en fonction du nombre de cycles (en trait plein) et nombre moyen de particules obtenu à la fin de la simulation (en trait pointillé)*

Nous pouvons remarquer qu'à partir de 5000 cycles, le nombre de particule oscille autour du nombre moyen de particules (en pointillé sur le graphique 1.16) obtenu sur tout le pore au bout de 200 000 cycles. De 100 000 à 200 000 cycles, le nombre de particules oscille toujours autour du nombre moyen de particules mais l'écart entre ce dernier et les valeurs du nombre de particules est plus faible que dans la première partie de la simulation (soit de 1 à 100 000 cycles). Le nombre de particule étant à peu près constant sur la fin de la simulation, le système est donc équilibré au bout de 200 000 cycles lorsqu'il est dans ces conditions thermodynamiques. Dans ces conditions thermodynamiques, nous utiliserons donc 200 000 cycles pour les simulations du méthane. Nous verrons plus tard, que pour des alcanes de plus longues chaines ce ne sera pas toujours le cas et cela sera alors précisé.

Comme lors des simulations dans les ensembles ($NP_{//}T$) ou (NVT), nous allons pouvoir déplacer les molécules mais nous allons également faire évoluer ce nombre de molécules. Le choix entre le déplacement ou la fluctuation du nombre de particules se fait de façon aléatoire comme explicité au paragraphe III.2.c.

3. Validation du code

Les premiers calculs effectués avec notre programme dans les ensembles ($NP_{//}T$) + (NVT) ont été comparés aux résultats obtenus en dynamique moléculaire par Guillaume Galliero (Knorst-Fouran 2008) dans le but de valider les codes réalisés.

En exemple, la figure suivante représente le profil de densité adimensionnée ρ^* du méthane confiné dans un pore de taille $L_z = 10\sigma_{ff}$ obtenu pour une interaction entre mur et fluide de type 9-3 par la simulation de type Monte Carlo et par la dynamique moléculaire. La température fixée est de 350 K et la pression parallèle aux parois est de 300 bar. La densité adimensionnée a été obtenue par $\rho^* = \rho \times \frac{\sigma_{ff}^3 \times N_A}{pmol}$ où ρ est la densité du fluide en kg/m^3, N_A le nombre d'Avogadro et $pmol$ le poids moléculaire de la molécule de fluide.

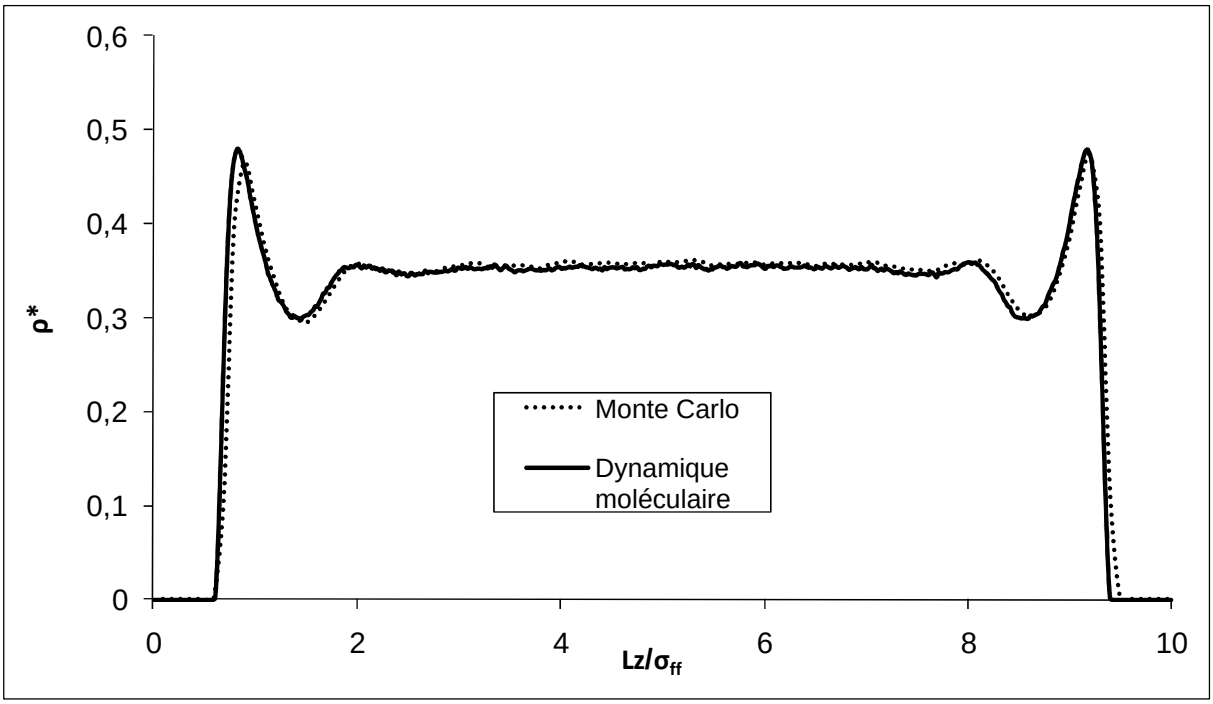


Figure 1.18 : *Comparaison de profils de densité obtenus en Monte Carlo et en dynamique moléculaire*

Nous pouvons remarquer que les deux profils sont similaires ce qui nous a permis de valider notre procédure de calcul.

VII. Conclusions

Grâce à la simulation de type Monte Carlo, nous pouvons déterminer la répartition du fluide dans le pore et ainsi, de manière indirecte, la tension interfaciale fluide/solide ainsi que la quantité adsorbée. Ces deux propriétés interfaciales sont indispensables à la compréhension de phénomènes thermodynamiques et mécaniques qui ont lieu dans le milieu poreux. De plus, ces quantités macroscopiques sont celles qui sont mesurables et donc choisies pour interpréter des phénomènes ou comparer les milieux poreux entre eux.

Nous allons maintenant appliquer les concepts introduits dans ce chapitre aux constituants des effluents pétroliers, en commençant par le méthane.

VIII. Références bibliographique

Ahunbay M.G., Kranias S., Lachet V., Ungerer P., (**2004**) "Prediction of thermodynamic properties of heavy hydrocarbons by Monte Carlo simulation". Fluid Phase Equilib., *224*: 73-81

Allen M.P., Tildesley D.J., (**2006**) "Computer simulation of liquids": Oxford Science Publications.

Brovchenko, I., A. Geiger, and A. Oleinikova, (**2004**) "Surface critical behavior of fluids: Lennard-Jones fluid near weakly attractive substrate". cond-mat.stat-mech, *16*.0407754

Cao, D. , W. Wang, Z. Shen, and J. Chen, (**2002**) "Determination of pore size distribution and adsorption of methane and CCl4 on activated carbon by molecular simulation". Carbon, *40*(13): 2359-2365

Chihara, K., M. Suzuki, and K. Kawazoe, (**1978**) "Adsorption rate on molecular sieving carbon by chromatography". AIChE Journal, *24*(2): 237-246

Davis, H.T., (**1998**) "Statistical mechanics of phases, interfaces and thin films.". New-York: Wiley-VCH.

De Miguel, E., and G. Jackson, (**2006**) "The nature of the calculation of the pressure in molecular simulations of continuous models from volume perturbations". Journal of Chemical Physics, *125*(16).164109

Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B., (**2001**) "Physique statistique". Paris: Hermann.

Frenkel D., Smit B., (**2002**) "Understanding molecular simulation". Volume 1: Academic Press.

Fu, D., (**2006**) "Investigation of excess adsorption, solvation force, and plate-fluid interfacial tension for Lennard-Jones fluid confined in slit pores". Journal of Chemical Physics, *124*(16).164701

Gloor, G. J., G. Jackson, F. J. Blas, and E. de Miguel, (**2005**) "Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials". J.Chem.Phys., *123*.134703

Haile, J.M., (**1992**) "Molecular Dynamics Simulation": Wiley, New York.

Hansen, J.P., and I.R. McDonald, (**2008**) "Theory of simple liquids": Academic, London

Irving, J. H., and J. G. Kirkwood, (**1950**) "The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics". The Journal of Chemical Physics, *18*(6): 817-829

Israelachvili, J.N., (**1992**) "Intermolecular and surface forces". London: Academic Press.

Jorgensen, W. L., J. D. Madura, and C. J. Swenson, (**1984**) "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons". Journal of the American Chemical Society, *106*(22): 6638-6646

Kaplan, I.G., (**2008**) "Intermolecular interactions". Chichester: Wiley.

Knorst-Fouran, A., (**2008**) "Modeling of interfacial properties of confined methane".ECTP, PAU

Kong, C. L., (**1973**) "Combining rules for intermolecular potential parameters. II. Rules for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential". The Journal of Chemical Physics: 2464-2467

Lane, J. E., T. H. Spurling, B. C. Freasier, J. W. Perram, and E. R. Smith, (**1979**) "Inconsistency of the density-functional theory of adsorption when using computer simulations". Physical Review A, *20*(5): 2147-2153

Martin, M.G., and J.I. Siepmann, (**1998**) "Transferable potentails for Phase Equilibria. 1. United-Atom description of n-alkanes ". J. Phys. Chem. B., *102*: 2569-2577

Metropolis, N., A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, (**1953**) "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". The Journal of Chemical Physics, *21*(6): 1087-1092

Myers, A. L., J.A. Calles, and G. Calleja, (**1997**) "Comparison of molecular simulation of adsorption with experiment". Adsorption, *3*: 107-115

Rowlinson, J. S., and B. Widom, (**1982**) "Molecular Theory of Capillarity". Oxford: Clarendon Press.

Saam, W.F., (**1970**) "Thermodynamics of binary systems near the liquid-gas critical point.". Phys. Rev. A, *2*(4): 1461-1466

Siepmann, J. I., S. Karaborni, and B. Smit, (**1993**) "Vapor-liquid equilibria of model alkanes". Journal of the American Chemical Society, *115*(14): 6454-6455

Steele, W. A. , (**1974**) "The Interaction of Gases with Solid Surfaces". Oxford : Pergamon Press

Tan, Z., and K. E. Gubbins, (**1990**) "Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures". Journal of Physical Chemistry, *94*(15): 6061-6069

Toxvaerd, S., (**1990**) "Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes". The Journal of Chemical Physics, *93*(6): 4290-4295

Toxvaerd, S., (**1997**) "Equation of state of alkanes II". Journal of Chemical Physics, *107*(13): 5197-5204

Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., (**2005**) "Applications of molecular simulation in the oil and gas industry". Clichy : IFP.

Varnik, F., J. Baschnagel, and K. Binder, (**2000**) "Molecular dynamics results on the pressure tensor of polymer films". Journal of Chemical Physics, *113*(10): 4444-4453

Chapitre 2 :

ETUDE DU METHANE CONFINE DANS UN PORE PLAN

I. Introduction

L'adsorption du méthane sur du charbon actif, adsorbant industriel, est utilisée dans de nombreuses applications pétrolières comme la séparation et le stockage de gaz, la purification, la récupération d'huile (Nicholson 1996)…Le méthane, principal composant du gaz naturel, est un des gaz participant à l'effet de serre. En tant que ressource naturelle, il peut être extrait des réservoirs non conventionnels dont il est le constituant majeur, qui sont à ce jour mal exploités. Par ailleurs, en tant que gaz à effet de serre il est amené à être réinjecté et stocké dans la roche poreuse. Il peut être stocké par liquéfaction, compression ou adsorption. Mais son transport par liquéfaction est impraticable et son stockage par compression nécessite une très haute pression (Matranga 1992). L'adsorption dans une roche poreuse reste donc la méthode la plus adaptée et c'est celle que nous allons étudier au cours de ce chapitre.

Plusieurs travaux de simulation moléculaire ont été effectués pour comprendre et étudier le comportement du méthane confiné dans un milieu poreux. Cracknell et al. (Cracknell 1993) ont cherché à savoir quel était le matériau le plus adapté à l'adsorption du méthane : les charbons actifs ou les zéolites ? Ils sont arrivés à la conclusion que le charbon actif semblerait être le plus adéquat à l'adsorption du méthane. D'après Lozano-Castelló et al. (Lozano-Castelló 2002) et également Alcañiz-Monge et al. (Alcañiz-Monge 2009), les charbons actifs auraient les plus grandes capacités de stockage. Des études complémentaires ont été menées sur l'influence de la géométrie du pore (Cracknell 1993) et Cao et al. (Cao 2002; Matranga 1992) ainsi que Matranga et al. (Matranga 1992) ont montré que la structure géométrique des charbons actifs pouvait être substituée par des pores plans. L'existence d'une taille optimale de pore pour l'adsorption a également été cherchée (Alcañiz-Monge 2009). L'influence de la variation de la densité du solide sur l'adsorption du méthane a également été étudiée (Chen 1997; Tan 1990).

Les charbons actifs étant les plus documentés, l'étude préliminaire théorique réalisée dans ce chapitre portera sur ce type de substrat et plus particulièrement sur le couple méthane/graphite.

Nous allons d'abord étudier la sensibilité des trois énergies d'interaction, établies au chapitre précédent, ainsi que celle de leurs paramètres, ce qui nous permettra de comprendre le comportement de ces différentes interactions et d'avoir ainsi un regard

critique quant au potentiel d'interaction utilisé dans différentes études. Après cette étude de sensibilité, nous étudierons le méthane confiné sous les différents états thermodynamiques sous lesquels il peut être rencontré selon les conditions de pression et de température : gaz, liquide, supercritique... La condensation capillaire sera également simulée pour montrer l'effet du confinement sur l'état thermodynamique dans le pore. La simulation moléculaire permettant d'accéder aux grandeurs énergétiques dans le pore, la chaleur isostérique d'adsorption sera également évaluée, cette dernière pouvant être confrontée à l'expérience. Enfin, la comparaison entre nos résultats d'isothermes d'adsorption et les résultats expérimentaux terminera ce chapitre.

II. Etude de sensibilité dans l'ensemble ($NP_{//}T$+NVT)

Nous avons vu au chapitre précédent que l'interaction entre le mur et le fluide pouvait être exprimée au moyen de trois types d'énergies d'interaction : l'interaction de type 9-3, 10-4 ou 10-4-3. Afin de mieux comprendre l'influence de ces potentiels sur le comportement du méthane en milieu confiné, nous avons mené une étude de sensibilité. Cette étude repose sur la comparaison de ces trois énergies d'interaction en faisant varier les valeurs de leurs paramètres. Dans un premier temps, nous comparons les trois interactions à paramètres équivalents. Puis, pour un de ces trois potentiels nous faisons varier les rapports $\varepsilon_{sf}/\varepsilon_{ff}$ et σ_{sf}/σ_{ff}, pour simuler différents couples méthane/solide. Enfin, nous étudions l'influence du confinement géométrique. Pour notre étude, nous nous sommes placés dans des conditions thermodynamiques typiques rencontrées dans des réservoirs (Tight Gas Reservoirs (T.G.R.), gas shale…) : 413,15 K et 300 bar, pour lesquelles le méthane, lorsqu'il n'est pas confiné est supercritique.

1. Comparaison des énergies d'interaction à paramètres équivalents

Pour l'étude de sensibilité, nous comparons les trois énergies d'interaction définies au chapitre 1, à savoir l'interaction de type 10-4-3 (1.46), de type 9-3 (1.44) et de type 10-4 (1.45), en leur imposant les mêmes rapports $\varepsilon_{sf}/\varepsilon_{ff}$ et σ_{sf}/σ_{ff} et en les adimensionnant par le même terme : $A = 4\pi\varepsilon_{sf}$.

$$V_{mur-fluide}^{9-3}(z) = A\rho_S\sigma_{sf}^3\left[\frac{1}{45}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^9 - \frac{1}{6}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^3\right] \quad (2.1)$$

$$V_{mur-fluide}^{10-4-3}(z) = A\rho_S\sigma_{sf}^2\Delta\left[\frac{2}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{6\Delta(z+0{,}61\Delta)^3}\right] \quad (2.2)$$

$$V_{mur-fluide}^{10-4}(z) = A\rho_S\sigma_{sf}^2\left[\frac{2}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4\right] \quad (2.3)$$

Ces énergies sont représentées sur le graphique suivant :

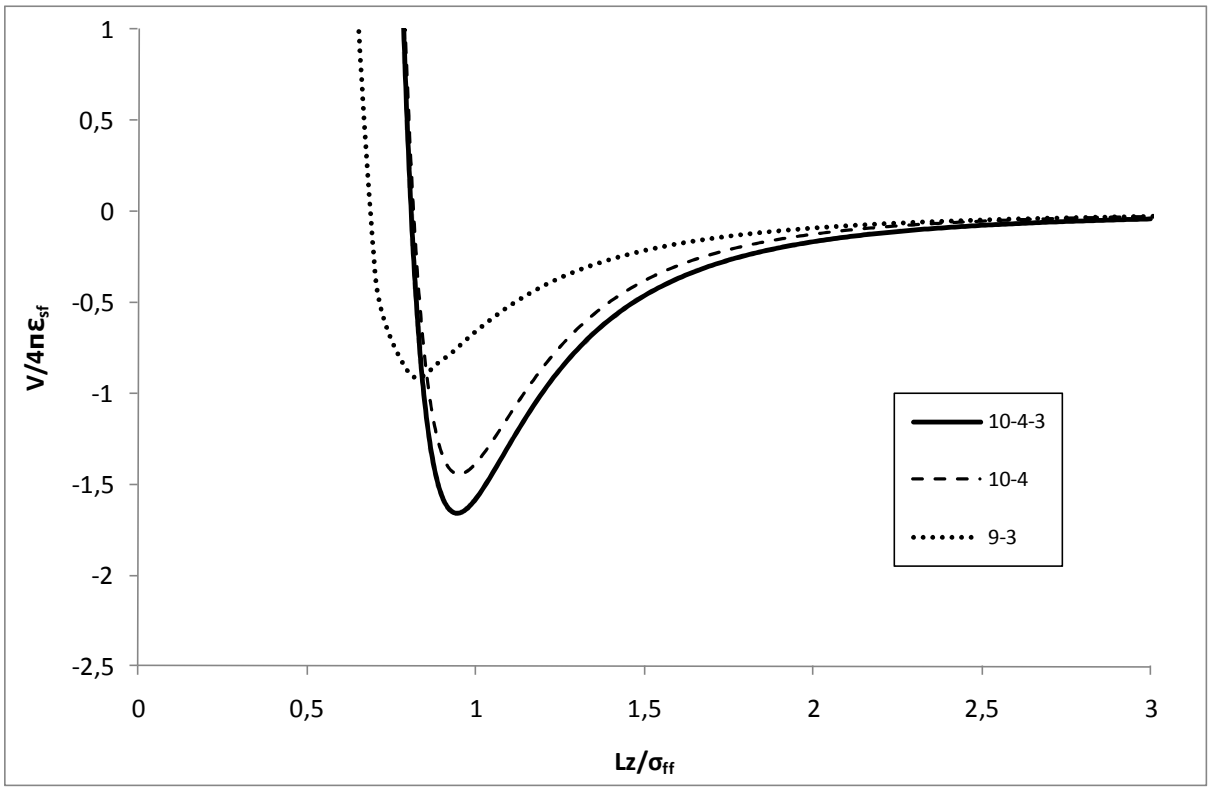


Figure 2.1 : *Représentation des trois énergies d'interactions*

On constate sur la figure 2.1 que, d'une part, la courbe représentant l'interaction 9-3, présente un minimum situé plus près de la paroi que les deux autres, interactions dont le minimum est situé à la même distance du mur. Pour l'interaction de type 9-3, le volume accessible aux particules fluide sera donc plus important que le volume accessible obtenu par les deux autres interactions ce qui va dans le sens d'une quantité adsorbée plus élevée. Ainsi, pour un solide donné, le fluide n'occupera pas le même volume accessible selon l'interaction choisie et la quantité adsorbée dépendra de ce choix. Mais d'autre part, les minima pour les interactions 10-4 et 10-4-3 sont plus prononcés, entraînant des pics de densité plus importants et la quantité adsorbée sera donc plus importante. Ne sachant pas dans quelles proportions ces effets opposés agissent sur les quantités adsorbées, nous ne pouvons donc pas encore conclure laquelle de ces trois interactions engendrera la quantité adsorbée la plus élevée. Une comparaison à des résultats expérimentaux menée au paragraphe VI. nous éclairera sur ce point.

Compte tenu des puissances dans les expressions (2.1), (2.2) et (2.3) et des valeurs des minima, nous retrouvons le caractère très attractif de l'interaction 10-4-3. L'attraction de

l'interaction 10-4 est moins importante que celle de l'interaction 10-4-3 mais reste très élevée par rapport à celle de l'interaction 9-3.

On peut se demander pourquoi utiliser ces interactions intégrées au lieu d'utiliser une description tout atome du mur, forcément plus précise. Les avantages de ces modèles intégrés sont d'une part que les temps de calcul sont plus courts et d'autre part, qu'elles permettent d'effectuer des comparaisons avec des théories macroscopiques comme la D.F.T. ou la théorie du gradient qui ne peuvent pas utiliser la description tout atome du solide puisque, dans ces théories, les molécules n'y sont pas considérées de façon individuelle. Nous avons voulu voir dans quelle mesure les interactions intégrées représentent ce qu'elles sont censées modéliser. Pour ce faire, nous avons comparé nos résultats à ceux de la dynamique moléculaire (Galliero 2010) utilisant une description tout atome du mur solide et qui considère un nombre fini de couches solides (=8), les mêmes paramètres Lennard-Jones entre le fluide et le solide et dans les mêmes conditions que les nôtres.

Dans un premier temps, nous avons représenté les différentes interactions V*, adimensionnées par ε_{ff} , sur le graphique suivant :

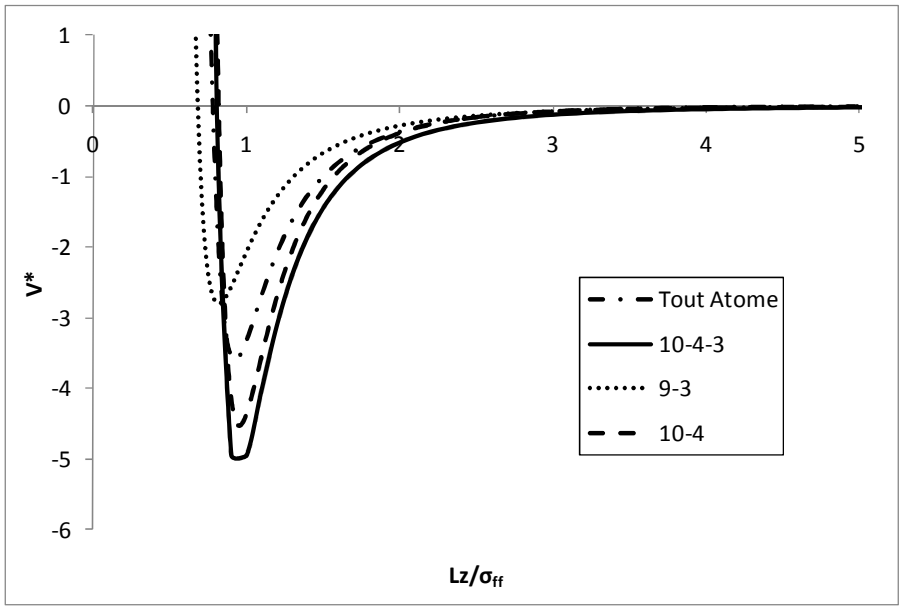


Figure 2.2 : *Représentation des trois interactions intégrées et celle obtenue avec la description « Tout Atome »*

Nous pouvons remarquer que l'interaction « Tout Atome » s'annule dans la même région que les interactions 10-4-3 et 10-4. Cependant, son puits de potentiel étant moins profond, cette interaction est moins attractive que ces deux dernières.

Les profils de densité correspondant à chaque interaction peuvent nous éclairer sur ces différences :

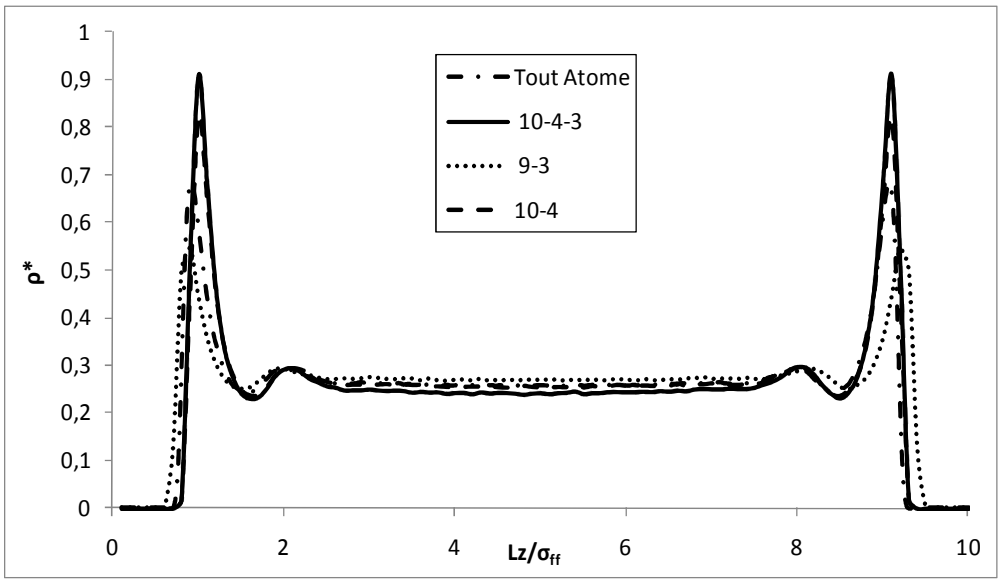


Figure 2.3 : *Profils de densité du méthane supercritique pour les 4 interactions pour un pore de $10\sigma_{ff}$*

Les profils étant symétriques, nous ne les avons représentés que sur la moitié du pore sur la figure 2.4 pour plus de lisibilité.

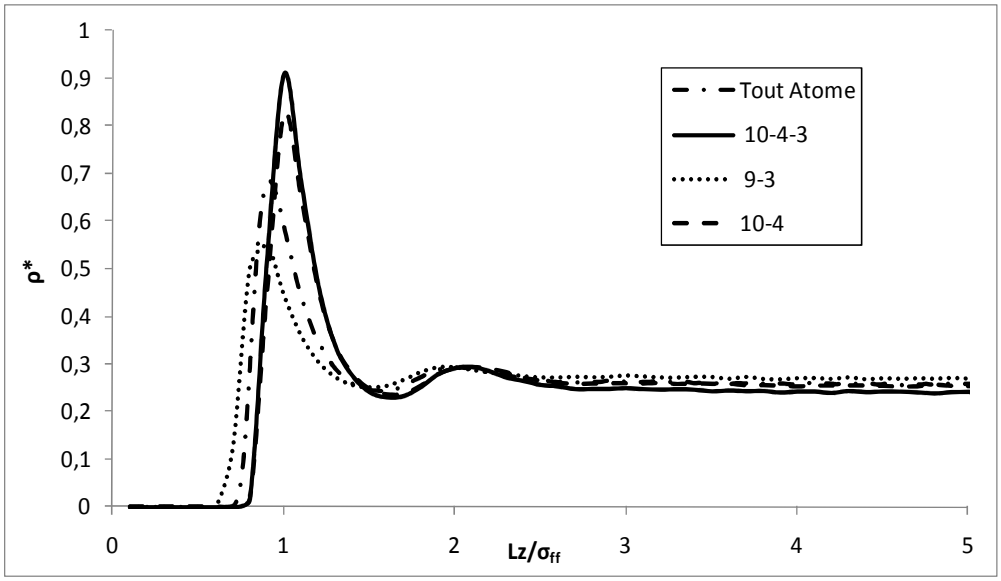


Figure 2.4 : *Profils de densité sur un demi-pore*

Les quatre profils de densité présentent la même tendance : un maximum principal suivi d'un maximum secondaire. On peut remarquer qu'il y a correspondance entre les positions et les intensités des maxima de densité et les minima des énergies. Les interactions 10-4-3 et 10-4 surestiment la densité maximale du modèle « Tout Atome » alors que l'interaction 9-3

la sous-estime. Ainsi, le comportement « réel » (description du mur par le modèle « Tout Atome ») semble être intermédiaire entre l'interaction 9-3 et le potentiel de Steele.

2. Influence de la nature de l'interaction mur/fluide

Cette étude consiste à comparer, de façon plus approfondie, l'influence des trois interactions intégrées sur le fluide.

Les paramètres utilisés pour modéliser le méthane dans l'énergie d'interaction sont ceux de Martin et Siepmann (Martin 1998; NIST) : $\varepsilon_{ff} / k_B = 149{,}92\,K$, $\sigma_{ff} = 3{,}7327\,\text{Å}$, et pour modéliser la nature du pore dans l'énergie d'interaction ceux de Tan et Gubbins (Tan 1990) : $\Delta = 3{,}35\,\text{Å} = 0{,}8975\,\sigma_{ff}$ pour l'interaction 10-4-3 et 10-4, $\rho_S = 114 nm^{-3}$ pour l'interaction 10-4-3 et 9-3 et $\rho_S = 38{,}2 nm^{-2}$ (Myers 1997) pour l'interaction 10-4, ces densités solides correspondant à du graphite.

Pour chacune des trois interactions nous nous sommes fixés $\varepsilon_{sf} = 0{,}25\varepsilon_{ff}$, $\sigma_{sf} = 0{,}95\sigma_{ff}$, valeurs moyennes classiques entre le fluide et le solide, et la taille de pore à $L_z = 10\sigma_{ff}$, ce qui correspond à une taille de pore médiane dans les milieux micro à mesoporeux classiquement rencontrés.

Pour chacune des trois interactions nous avons représenté, sur la figure 2.5, le profil de densité qui, une fois intégré, nous permet d'obtenir la quantité adsorbée (cf. chapitre 1).

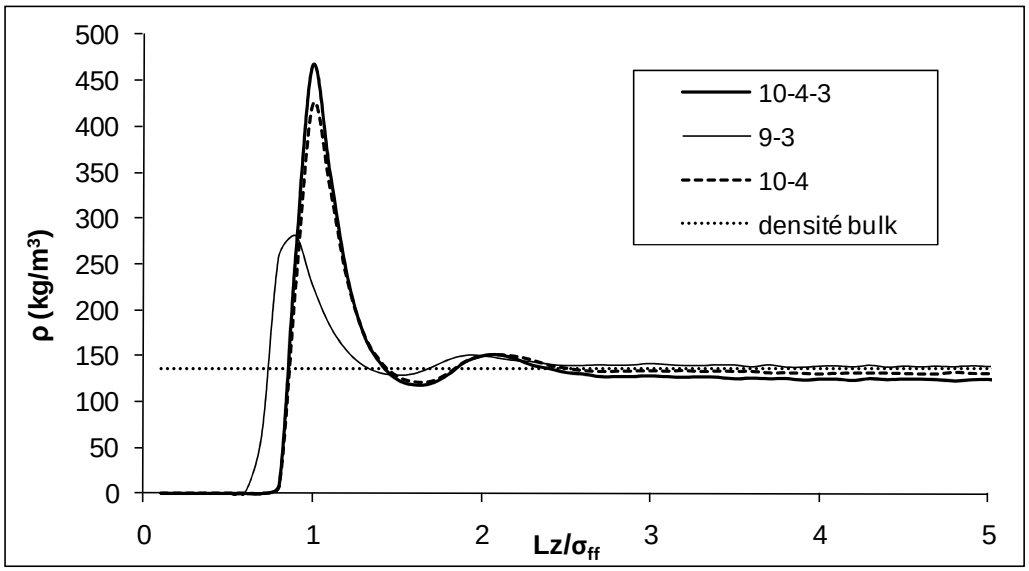


Figure 2.5 : *Profil de densité du méthane supercritique sur la moitié du pore pour les trois interactions intégrées*

Au chapitre 1, paragraphe V. 3., nous avons vu qu'il existait une zone inaccessible au fluide contre les parois du fait de l'interaction entre le fluide et le solide. Nous retrouvons ici cette zone où la densité est nulle, suivie par un maximum principal puis un maximum secondaire pour chacun des trois profils. Il apparait ainsi un effet de structuration, faible en raison des conditions thermodynamiques supercritiques, dû à l'adsorption des molécules : une première couche de méthane est adsorbée près du mur (premier maximum), la deuxième (deuxième maximum) étant moins remplie car plus éloignée du mur. Ces deux maxima révèlent l'inhomogénéité du fluide en milieu confiné et montrent un début de structuration. Les maxima de densité pour les interactions de type 10-4-3 et 10-4 sont quasi identiques, celui du 10-4-3 étant le plus élevé. On retrouve donc le caractère très attractif de l'interaction 10-4-3, en accord avec l'allure des interactions de la figure 2.1. Pour l'interaction 9-3, nous retrouvons le fait que la première couche de molécule apparaisse plus proche du solide que pour les deux autres interactions. Là encore, nous ne savons pas si ce sont les pics de densité les plus élevés ou le volume accessible le plus important qui engendrera la quantité adsorbée la plus conséquente.

Nous avons également représenté en pointillé, la densité qu'aurait ce système si le fluide n'était pas confiné. Cette densité « bulk » a été calculée par une simulation réalisée dans l'ensemble (NPT) dans laquelle nous appliquons les conditions périodiques selon l'axe Oz afin de s'affranchir du caractère confiné. Pour $L_z / \sigma_{ff} = 5$, c'est-à-dire au centre du pore, la densité pour les 3 interactions est supérieure à la densité « bulk ». Au centre du pore, nous ne retrouvons pas exactement la densité « bulk ». Ainsi, pour les trois interactions, l'attraction des deux murs sur le fluide est encore présente au centre du pore.

3. Etude de sensibilité des paramètres de l'interaction mur/fluide

Nous avons vu au paragraphe précédent que les trois types d'interaction, à paramètres équivalents, présentent la même allure de profils de densité. L'étude d'une seule de ces trois interactions suffit donc à conclure qualitativement pour l'ensemble et nous avons choisi d'étudier ici l'interaction de type 9-3.

Contrairement au paragraphe précédent, les différents paramètres d'interaction vont être modifiés. La variation des rapports $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ et $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ revient à étudier l'influence de la

nature du mur ainsi que son effet attractif ou répulsif et celle de L_z / σ_{ff} permet d'étudier l'influence du confinement géométrique.

a. Influence du rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$

Nous avons pris pour le paramètre $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ des valeurs comprises entre 0,15 et 0,5 et nous avons fixé $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ à 0,95 et L_z / σ_{ff} à 10 (taille moyenne classiquement rencontrée).

Sur la figure 2.6, nous retrouvons l'effect stucturant au voisinage du mur et nous pouvons voir que les premiers maxima augmentent avec le rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$. En effet, lorsqu'on passe de $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff} =$ 0,15 à 0,5, la densité de la première couche adsorbée est plus que doublée. Ainsi, augmenter ce paramètre, permet de simuler des murs plus attractifs, induisant un effet structurant plus prononcé. Bien que les valeurs des maxima de densité augmentent avec le rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$, leur position ne change pas, ce qui est normal puisque le rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ n'agit pas, dans l'expression (1.44), sur les positions des molécules. Ainsi, le volume accessible est inchangé mais la densité locale (notamment celle de la première couche) est très dépendante de ce paramètre car comme nous venons de le voir, augmenter ce paramètre revient à augmenter l'intensité de l'attraction de l'interaction 9-3. Les maxima secondaires, situés également à la même position, sont quantitativement égaux pour les quatre valeurs de $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$. Cependant, nous pouvons remarquer que lorsque ce rapport diminue, ce pic de densité secondaire devient moins marqué jusqu'à avoir une densité proche de celle du bulk pour $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ =0,15. La simulation se faisant dans les ensembles ($NP_{//}T$) et (NVT), le nombre de particules est constant pour les quatre simulations. Il est donc normal, pour cette valeur du rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$, de retrouver au centre du pore les molécules qui ne sont pas présentes sur la première couche près des parois. Ainsi, à nombre de particules constant, plus on augmente le rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$, plus la densité au centre diminue. On peut également rajouter que pour ces quatre simulations, les densités moyennes sont sensiblement les mêmes.

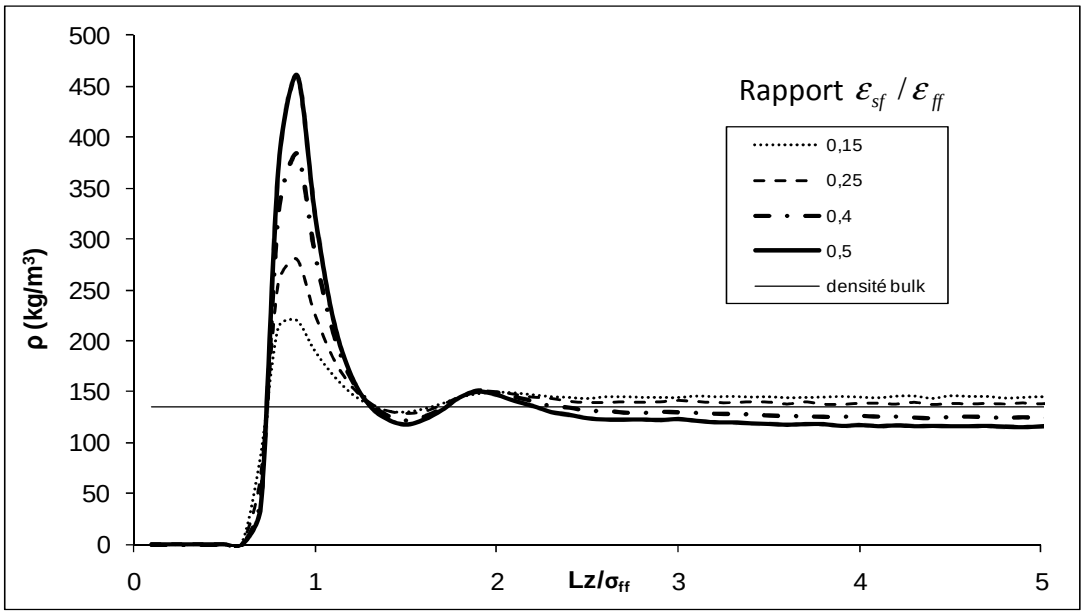


Figure 2.6 : *Influence du rapport ε_{sf} / ε_{ff} sur les profils de densité du méthane supercritique pour la moitié du pore*

b. Influence du paramètre σ_{sf} / σ_{ff}

Nous avons pris comme valeur pour le paramètre σ_{sf} / σ_{ff} : 0,85 ; 0,95 ; 1 et nous avons fixé ε_{sf} / ε_{ff} à 0,25 et L_z / σ_{ff} à 10.

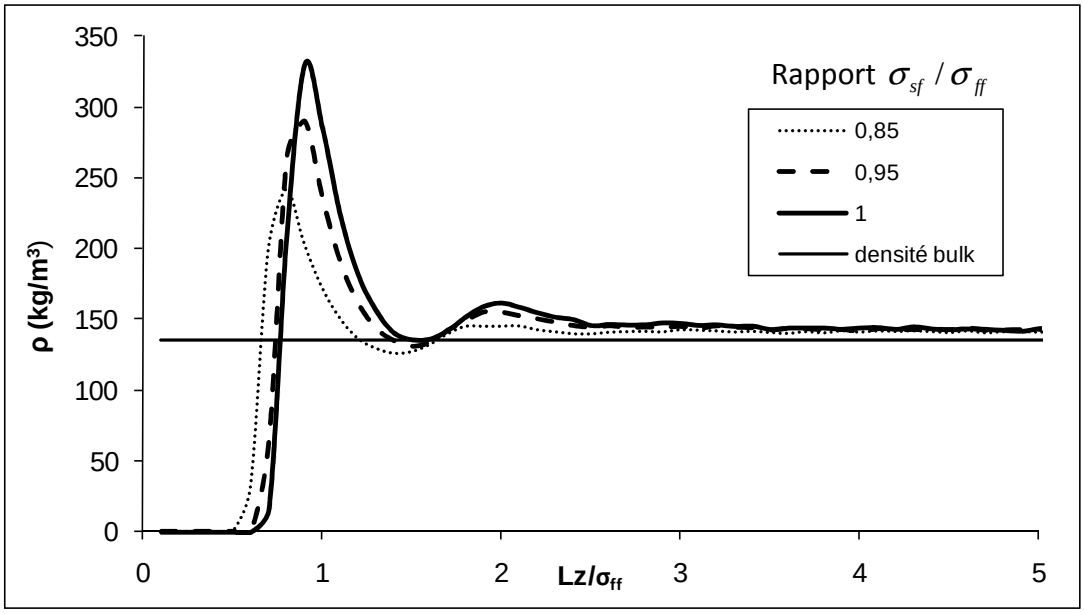


Figure 2.7 : *Influence du rapport σ_{sf} / σ_{ff} sur les profils de densité du méthane sur-critique pour la moitié du pore*

L'effect stucturant au voisinage du mur est visible sur la figure 2.7 et nous pouvons remarquer que la hauteur des premiers pics d'adsorption augmente avec le rapport

$\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$. Par contre, contrairement au cas précédent où $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$, les maxima de densité se décalent quand $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ varie. Ainsi, augmenter le rapport $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ intervient de deux manières différentes : la première est le décalage des premiers maxima et la seconde est la variation en intensité de la densité, notamment celle des pics. Ceci s'explique par le fait que dans l'expression de l'interaction, σ_{sf} apparait non seulement dans le pré-facteur mais également dans les termes dépendant de z. L'augmentation de σ_{sf} dans le pré-facteur revient à augmenter la valeur de l'interaction, d'où l'augmentation des maxima de densité, et cette augmentation de σ_{sf} dans les termes en puissance dépendant de z aboutit au décalage des maxima selon l'axe Oz, c'est-à-dire à la diminution du volume accessible. Ces deux actions ont donc un effet opposé non quantifié sur la quantité adsorbée : d'un côté, plus le rapport est élevé plus la première couche est dense ; de l'autre, plus le rapport est élevé plus le volume accessible est petit.

Les densités moyennes pour les trois valeurs de $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ sont très proches et augmentent avec la valeur de $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$. Au centre du pore, les densités sont également très proches et au-dessus de la densité « bulk ».

c. Influence du confinement géométrique

Afin d'étudier l'influence du confinement sur la répartition du méthane, nous avons fait varier la taille du pore de 2,5 à $20\sigma_{ff}$ en fixant $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ à $0{,}25$ et $\sigma_{sf} / \sigma_{ff}$ à $0{,}95$.

Sur la figure 2.8 nous avons représenté l'énergie d'interaction 9-3 pour cinq tailles de pores, afin, notamment, de déterminer à partir de quelle taille de pore l'interaction mur/fluide était négligeable au centre du pore.

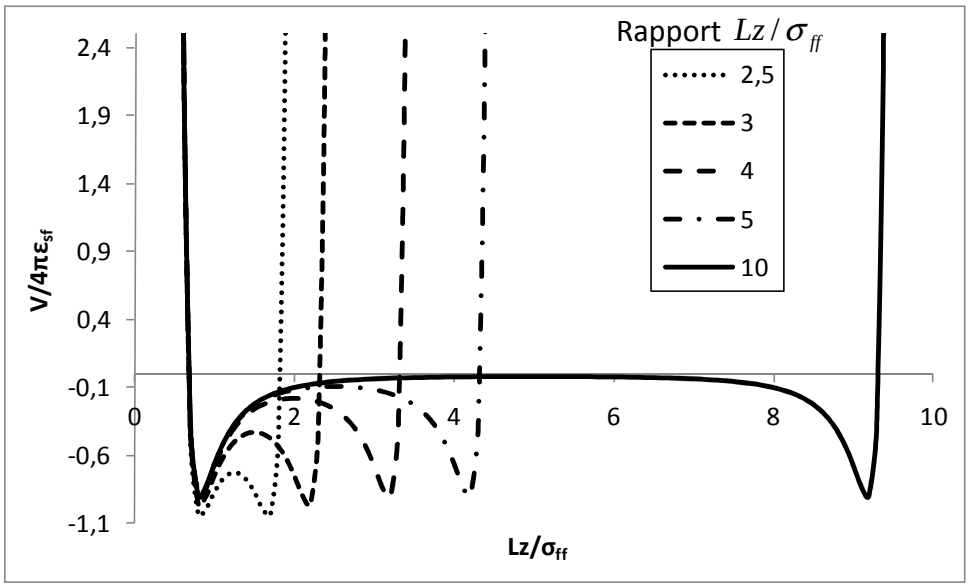


Figure 2.8 : *Interaction 9-3 pour 5 tailles de pores*

Le premier minimum d'énergie se situe pour chacune des cinq tailles de pore à une distance $L_z / \sigma_{ff} = 0{,}82$ du mur mais possède une valeur différente pour chaque taille. Il augmente en valeur absolue quand on diminue la taille de pore. Cela est dû au fait que plus on diminue la taille de pore, plus les deux parois se rapprochent et ainsi plus le fluide proche de la paroi de gauche va « ressentir » l'influence de la paroi de droite et vice-versa. De cette façon, si le pore était assez grand, l'énergie serait nulle au centre du pore car à cet endroit, le fluide ne subirait plus l'attraction des deux parois. On constate ici, pour une largeur de pore de $10\sigma_{ff}$, que les molécules du fluide au centre du pore subissent encore l'attraction des deux parois solides.

Sur la figure 2.9, les profils de densité sont représentés pour différentes tailles de pores :

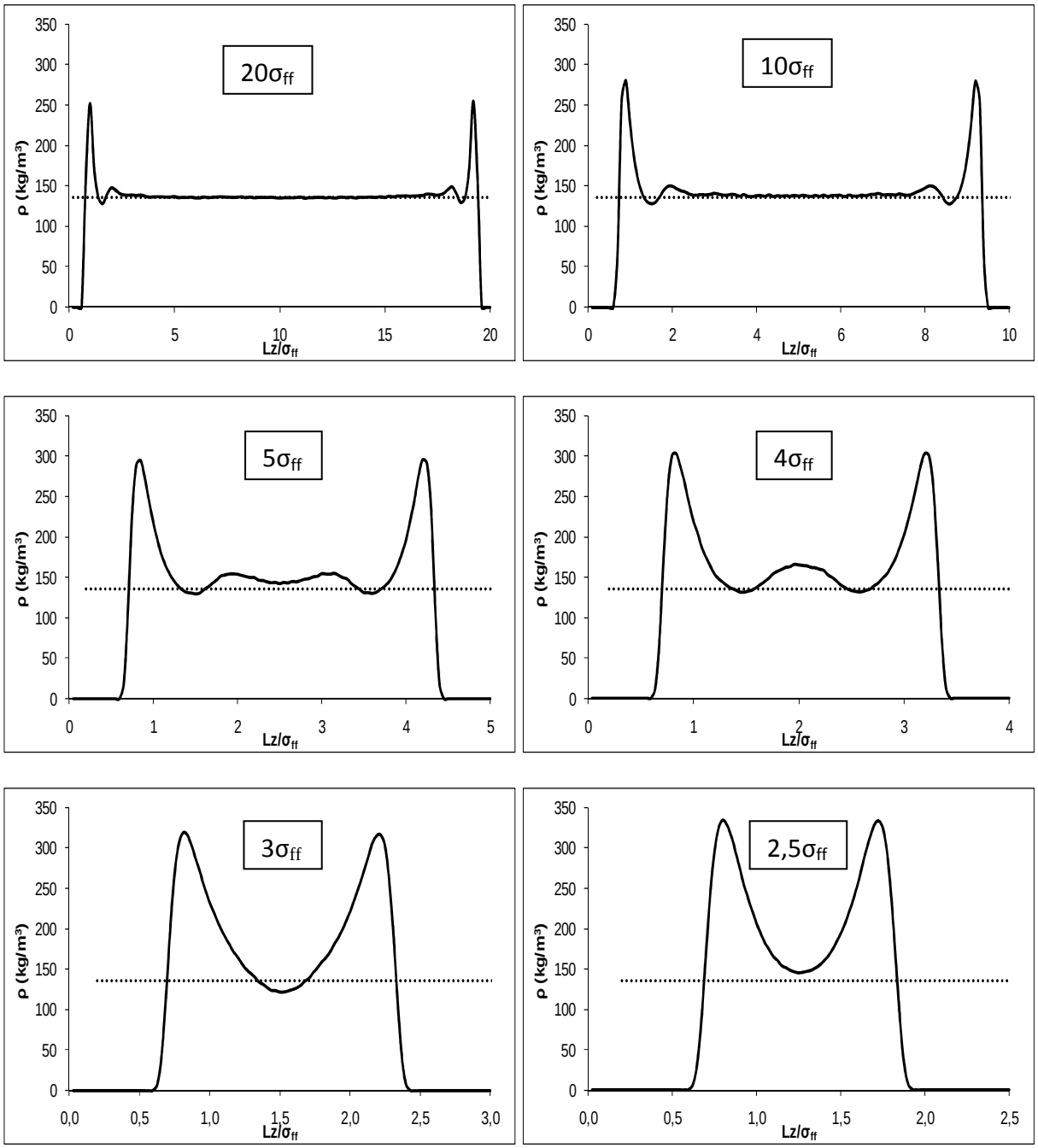


Figure 2.9 : *Profil de densité du méthane supercritique pour six tailles de pores pour une même interaction fluide/solide*

On retrouve l'effet stucturant du mur sous l'effet du confinement géométrique.

Les densités des maxima principaux augmentent quand la taille du pore diminue. Cela est dû au phénomène explicité sur la figure précédente, à savoir que plus on confine plus l'intensité de l'attraction du mur sur le fluide est grande. On peut également remarquer que les maxima secondaires, qui ne sont pas très prononcés pour les grandes tailles de pore, apparaissent clairement à $5\sigma_{ff}$ et se rapprochent jusqu'à fusionner et ne donner qu'un seul

maximum pour un pore de $4\sigma_{ff}$, pour enfin disparaître à $3\sigma_{ff}$. Ces recouvrements de maxima sont responsables des oscillations de certaines propriétés en fonction de la taille de pore comme la tension interfaciale.

Ici, les paramètres d'interaction solide/fluide n'ayant pas été modifiés en passant d'une taille de pore à l'autre, il est possible de comparer la valeur de la tension interfaciale pour les différentes tailles de pores.

Sur les figures 2.10 et 2.11, nous avons représenté la tension interfaciale calculée de deux façons différentes : par la méthode de Test Area (1.67) et par la définition dérivée de la définition mécanique (1.68).

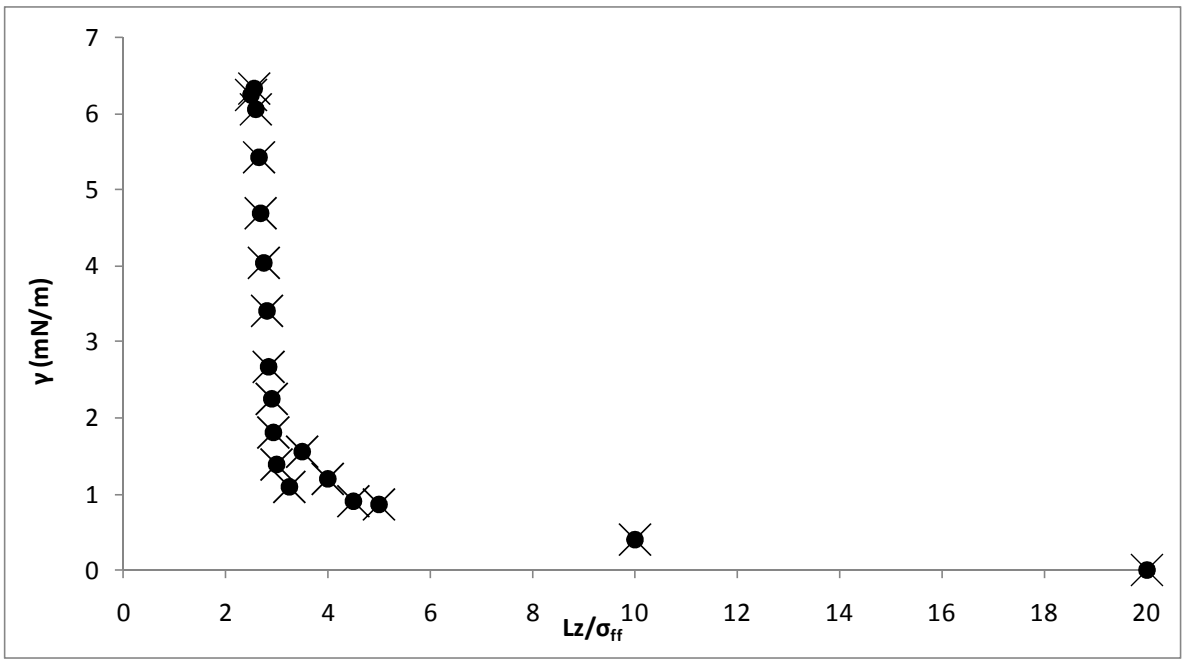


Figure 2.10 : *Tension interfaciale en fonction de la taille de pore : (X) : méthode Test Area (1.67) ;(●) définition mécanique (1.68)*

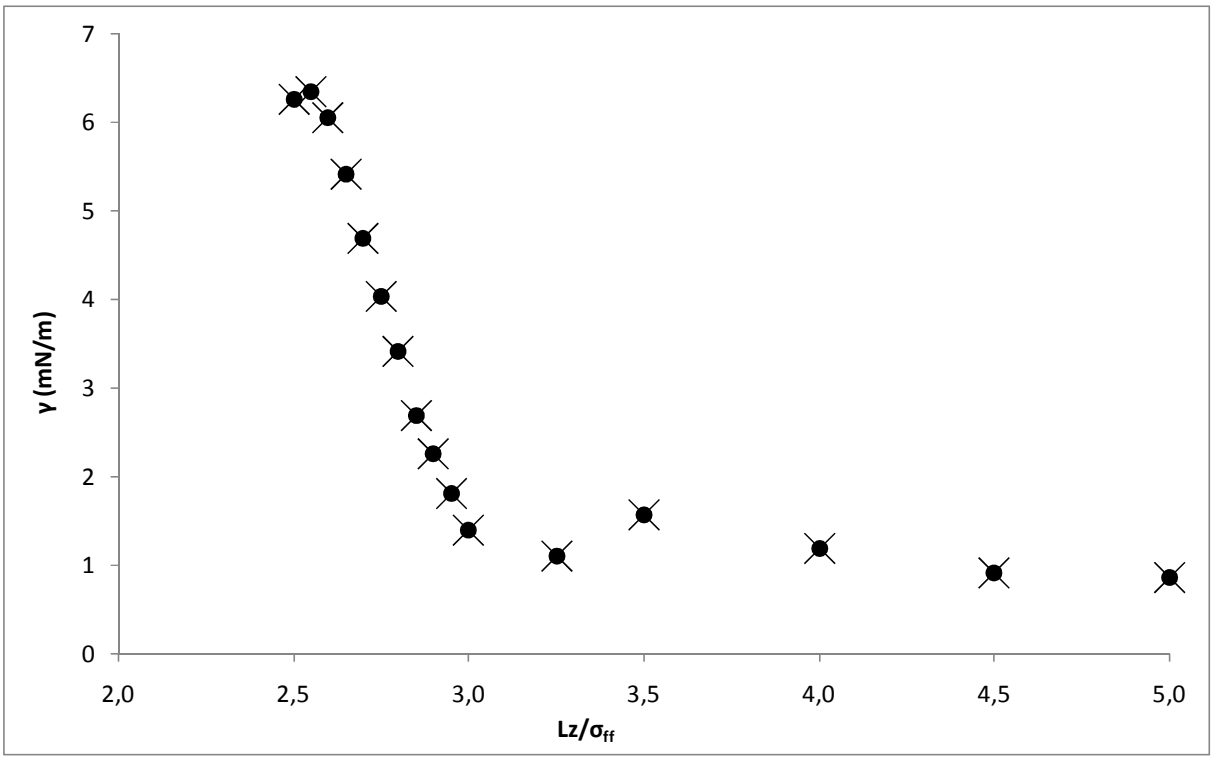


Figure 2.11 : *Tension interfaciale pour les plus petites tailles de pore: (X) : méthode Test Area (1.61) ; (● définition mécanique (1.62)*

On constate tout d'abord sur ces figures, l'accord parfait entre les tensions interfaciales calculées par la méthode thermodynamique « Test Area » et la méthode « mécanique », montrant la consistance des deux techniques de calcul.

Pour les tailles de pores les plus grandes, la tension interfaciale converge vers une valeur asymptotique qui est 0, par rapport à cette définition. Cela s'explique par le fait que la partie hétérogène du fluide devient négligeable devant la partie homogène centrale où il n'y a pas de tension. Quand la taille de pore diminue la tension interfaciale se met à augmenter. Au début de cette augmentation, la tension présente un comportement oscillatoire qui s'explique par les « pertes » de maxima secondaires (cf. fig.2.9). Ensuite, quand la taille du pore est plus petite que $3\sigma_{ff}$, la tension augmente de manière très importante et presque linéairement.

Ces figures montrent que pour les très petits pores, l'état de contrainte à l'intérieur du pore varie considérablement en fonction de sa taille et devient très important.

III. Etude de l'influence des conditions thermodynamiques sur le méthane confiné

Afin de mieux appréhender le phénomène d'adsorption du méthane sur du graphite nous allons étudier ce système dans des conditions thermodynamiques où il est gazeux, liquide ou super-critique dans la phase fluide en équilibre avec le milieu poreux.

Nous avons réalisé ces simulations dans l'ensemble GCMC pour un pore de longueur $L_z = 10\sigma_{ff}$. Nous avons utilisé l'interaction de type 9-3 pour représenter l'interaction mur-fluide et avons pris pour les paramètres d'interaction les valeurs suivantes, issues de l'article de Tan et al. (Tan 1990):

	ε_{ff} / k_B en K	σ_{ff} en Å
Graphite	28	3,4
Méthane	149,92	3,7327

Tableau 2.1 : *Paramètres utilisés pour l'interaction 9-3 dans l'étude de l'adsorption du CH_4 sur le graphite*

1. Méthane gazeux

L'étude s'est faite à 120 K et 1 bar, conditions thermodynamiques dans lesquelles le méthane est gazeux en milieu non-confiné.

Nous avons représenté sur la figure 2.12 le profil de densité du méthane en fonction de la position dans le pore.

Le profil de densité présente deux maxima de chaque côté du mur, le premier étant 7 fois plus important que le second. Bien que les premiers pics aient une densité très élevée, la densité moyenne sur tout le pore reste équivalente à une densité de gaz. Au centre, la densité se rapproche de la densité bulk mais reste supérieure à cette dernière; l'attraction des murs sur le fluide étant encore légèrement présente jusqu'au centre à cette taille de pore. Ce profil de densité est classiquement obtenu dans la littérature (Steele 1974; Tan 1990) pour les gaz.

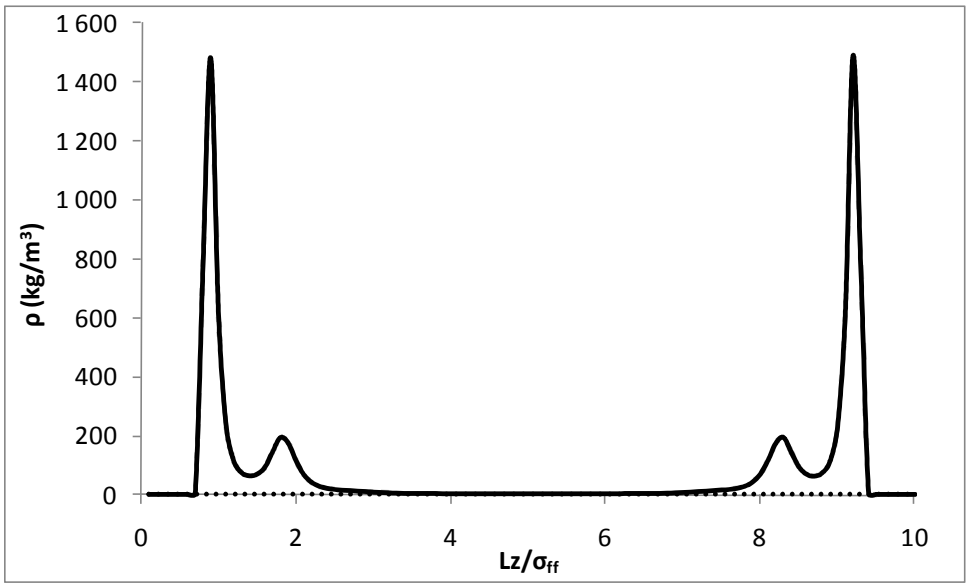


Figure 2.12 : *Profil de densité du méthane à 120 K et 1 bar (le trait continu représente le méthane et les pointillé la densité bulk)*

Sur la figure 2.13 est représentée la répartition des molécules dans le pore correspondant au profil de densité de la figure 2.12. Il est à noter, pour tous les graphiques du chapitre représentant la répartition des molécules, que les diamètres des sphères ne représentent pas les diamètres des molécules à l'échelle et indiquent seulement la position des centres de gravité.

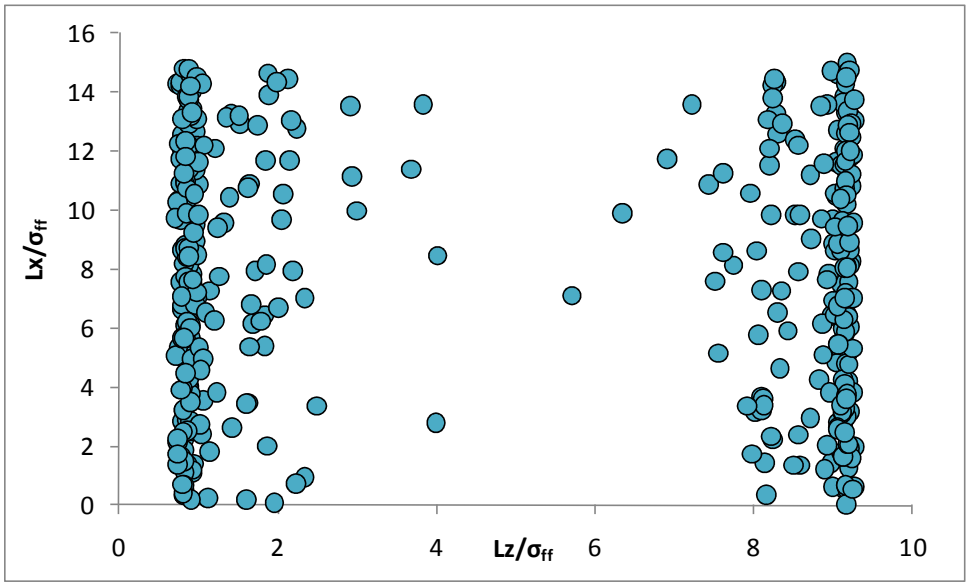


Figure 2.13 : *Répartition des centres de gravité molécules dans un pore de largeur 10σ_{ff} à 120 K et 1 bar*

Nous pouvons voir clairement une première couche très dense de molécules adsorbées près des parois correspondant au premier pic de densité sur la figure 2.12. La deuxième couche beaucoup moins dense apparaît plus étalée sur la figure 2.13. La région centrale du pore ne

compte la présence que de quelques particules, ce que l'on retrouve sur le profil de la figure 2.12.

2. Méthane liquide

Dans ce cas, nous nous sommes placés à 120 K et 110 bar ce qui correspond à du méthane liquide en milieu libre.

Nous avons représenté sur la figure 2.14 le profil de densité du méthane en fonction de la position dans le pore.

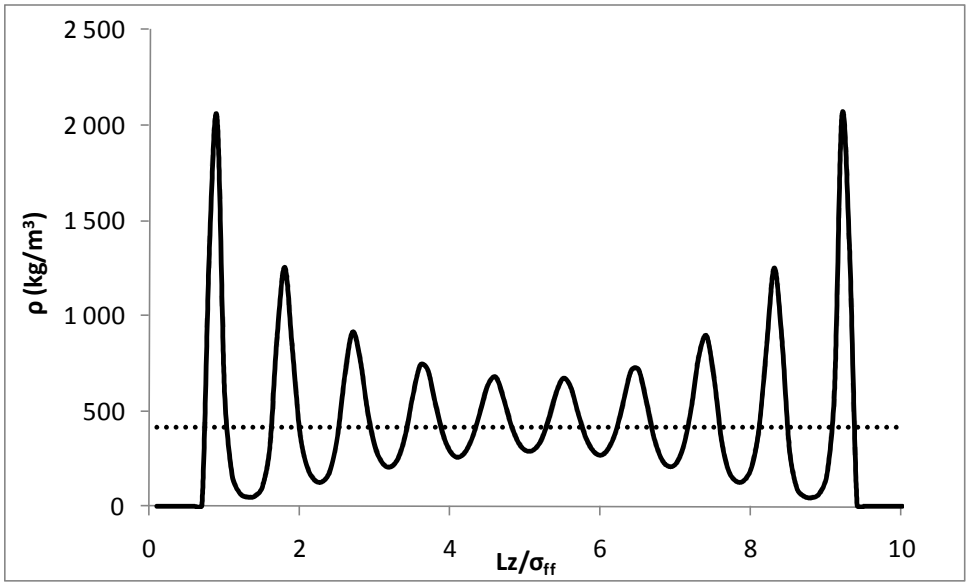


Figure 2.14 : *Profil de densité du méthane à 120 K et 110 bar (le trait continu représente le méthane et les pointillé la densité bulk)*

On retrouve dans ces conditions, l'effet de structuration, très marqué, observé expérimentalement par Christenson et al. (Christenson 1982) dans une manipulation de force de surface dans laquelle les auteurs mesuraient la force entre feuilles de mica immergées dans du cyclohexane et montraient que celle-ci était une fonction oscillatoire de la distance. Dans la zone centrale, les maxima et minima oscillent autour d'une densité supérieure à la densité bulk.

Sur la figure 2.15 est représentée la répartition des molécules dans le pore correspondant au profil de densité de la figure 2.14.

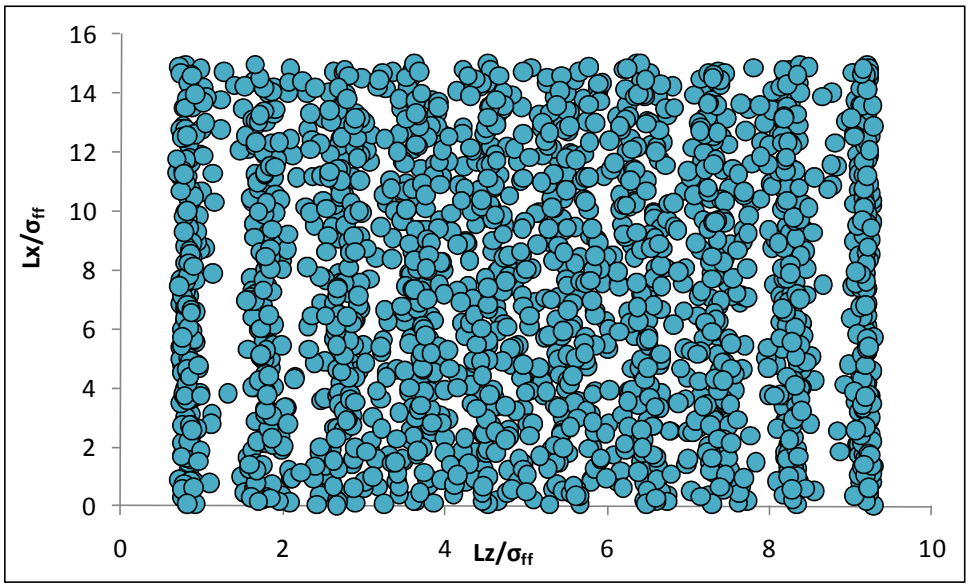


Figure 2.15 : *Répartition des centres de gravité des molécules dans un pore de largeur $10\sigma_{ff}$ à 120 K et 110 bar*

Le profil de densité de la figure 2.14 montrait 10 pics correspondant à 10 couches de molécules que nous retrouvons sur la figure 2.15. Les couches centrales sont moins délimitées que celles sur l'extérieur du pore car plus on se rapproche du centre du pore, moins il y a de différence de densité entre les différentes couches.

3. Méthane supercritique

Les conditions thermodynamiques choisies pour le méthane supercritique sont $T = 373K$ et $P = 300\ bar$, conditions typiques des réservoirs.

Sur la figure 2.16, nous retrouvons le profil du méthane supercritique précédemment obtenu dans l'étude de sensibilité dans l'ensemble ($NP_{//}T$). Le profil présente deux maxima, déjà observés mais également la naissance d'un troisième. Ce dernier est suivi par une zone centrale où la densité est supérieure à la densité bulk. Ce profil est donc intermédiaire entre celui du gaz et celui du liquide puisque dans ces conditions thermodynamiques, le méthane est équivalent à un gaz très dense. Au centre du pore, la densité est encore supérieure à la densité bulk ce qui montre l'influence de l'attraction du graphite sur le méthane.

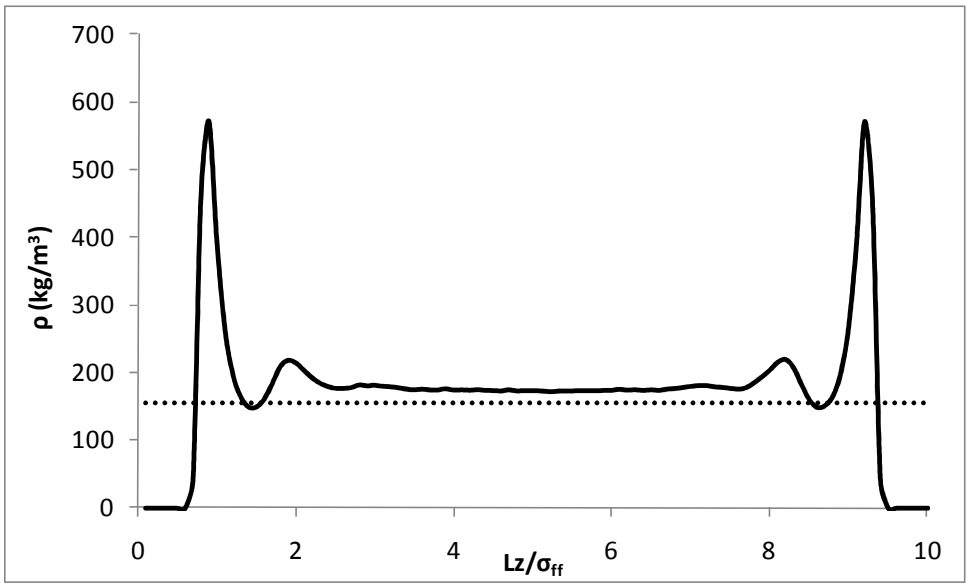


Figure 2.16 : *Profil de densité du méthane à 373 K et 300 bar (le trait continu représente le méthane et les pointillé la densité bulk)*

Sur la figure 2.17, représentant les centres de gravité des molécules, on pourrait s'attendre à distinguer clairement deux couches et une zone centrale comme à la figure 2.13 alors qu'on n'en distingue qu'une seule proche des murs. Cela est du au fait que sur la figure 2.12, la différence entre les pics de densité est très marquée (facteur 7 entre les deux) alors que sur la figure 2.16 la densité des premiers pics n'est que trois fois supérieure à celle de la deuxième couche, et la densité de cette dernière n'est pas très différente de celle au centre du pore, ce qui est caractéristique d'un confinement supercritique.

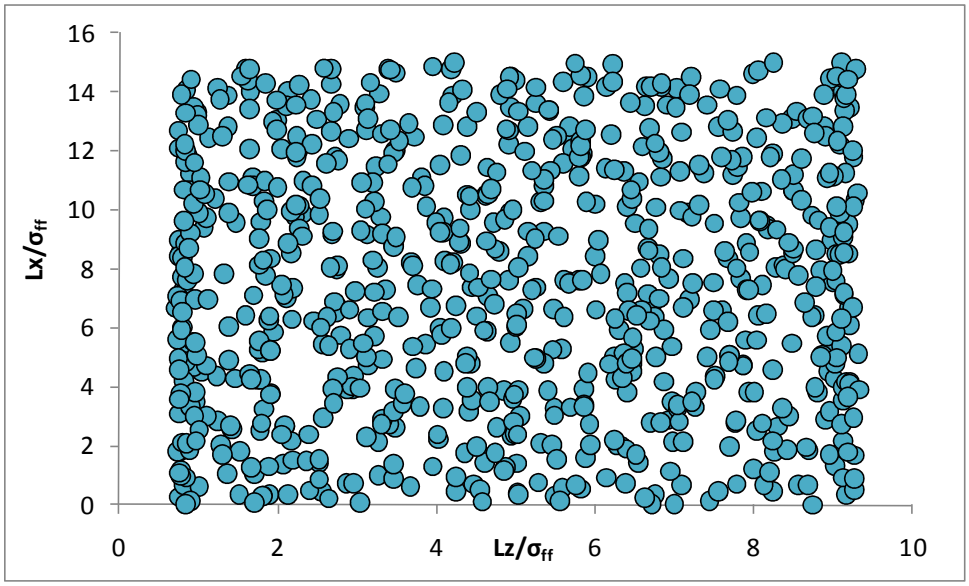


Figure 2.17 : *Répartition des centres de gravité des molécules dans un pore de largeur $10\sigma_{ff}$ à 373 K et 300 bar*

IV. Condensation capillaire

Lorsqu'un gaz se condense à une pression inférieure à sa pression de saturation, c'est le phénomène de condensation capillaire. La condensation capillaire permet de comprendre l'effet du confinement et les forces de surface sur les fluides.

Nous avons étudié, sous l'effet de la pression et du confinement, la condensation du méthane dans un pore de graphite pour 2 tailles de pores : $L_z = 5\sigma_{ff}$ (soit 1,87 nm, ce qui correspond à un milieu microporeux) et $L_z = 10\sigma_{ff}$ (soit 3,7327 nm, ce qui correspond à un milieu mesoporeux). Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble GCMC pendant 200 000 cycles : 100 000 cycles pour l'équilibrage et 100 000 cycles pour la production. Nous avons utilisé l'interaction de type 9-3 pour représenter l'interaction solide-fluide avec les paramètres répertoriés dans le tableau 1.

Nous nous sommes fixés comme température 120 K et des pressions allant de 0,1 bar à 1,9 bar, la pression de saturation donnée par le NIST (NIST) étant 1,91 bar. Ainsi, on se place dans des conditions où le CH_4 non confiné est sous forme gazeuse.

Pour les deux tailles de pores, la densité moyenne dans chaque pore en fonction de la pression est représentée sur les figures 2.18 et 2.19.

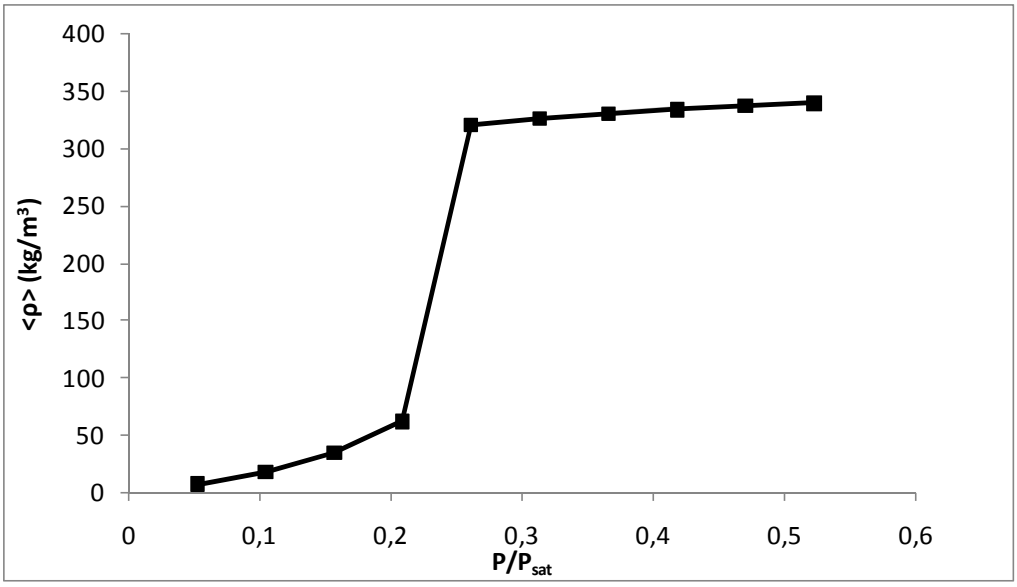


Figure 2.18 : *Densité moyenne dans le pore de largeur $5\sigma_{ff}$ en fonction de la pression à T=120 K*

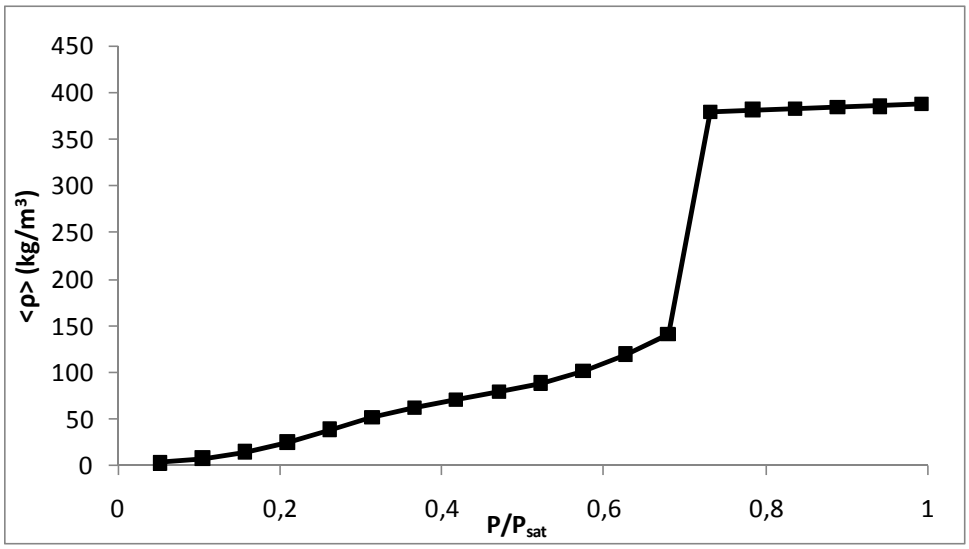


Figure 2.19 : *Densité moyenne pour un pore de largeur* $10\sigma_{ff}$ *en fonction de la pression à T=120 K*

Ces deux figures mettent en évidence le phénomène de condensation capillaire, c'est-à-dire le changement d'état de vapeur à liquide dû, non pas aux conditions thermodynamiques, mais au confinement. L'effet de confinement modifie donc les propriétés de transition puisque la condensation a lieu avant la pression de saturation. En effet, pour une pression inférieure à la pression de saturation, la densité moyenne dans le pore prend soudainement des valeurs équivalentes à des densités liquides. Ce saut de densité est typique des transitions de phase du premier ordre. Nous pouvons remarquer que la valeur moyenne de la densité après la condensation tend vers une limite asymptotique et que la portion de la droite représentant cette valeur moyenne de la densité après la condensation correspond à un palier de saturation comme si tout le pore était rempli.

Afin de mieux illustrer ce phénomène, sur les figures 2.20 à 2.23 sont représentés les profils de densité et les positions des molécules dans les pores de largeurs $5\sigma_{ff}$ et $10\sigma_{ff}$ avant et après condensation.

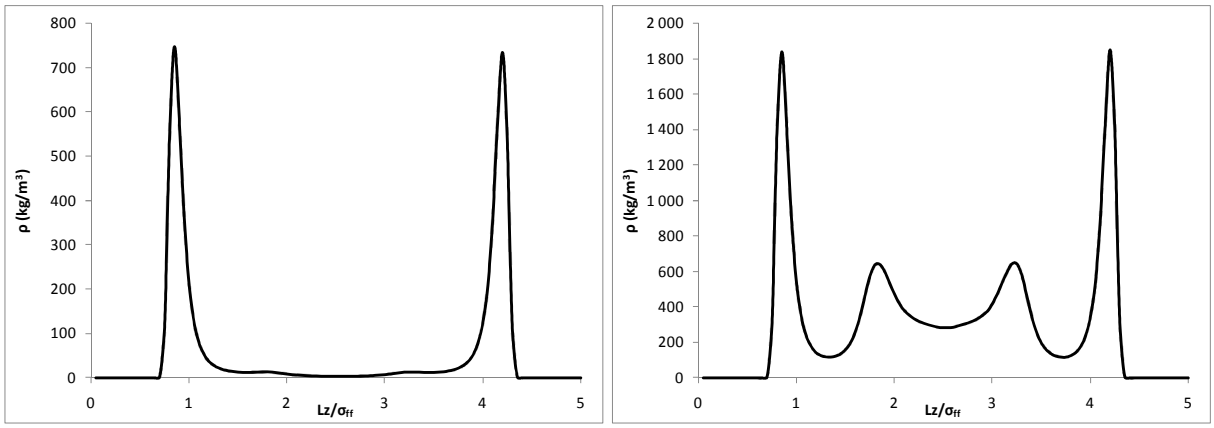


Figure 2.20 : *Profil de densité pour le pore de largeur 5 σ_{ff} avant et après condensation*

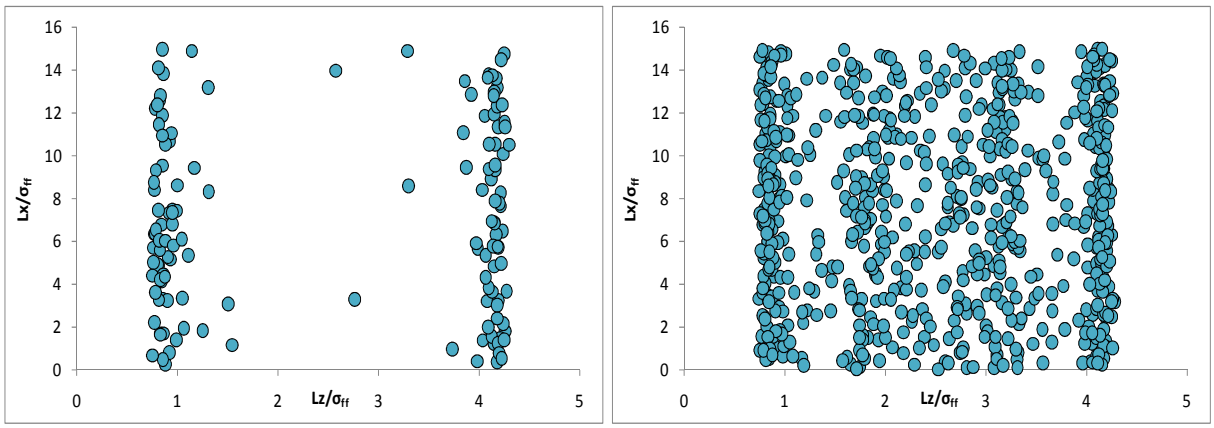


Figure 2.21 : *Positions des centres de gravité des molécules dans la boîte de simulation de largeur 5 σ_{ff} avant et après condensation*

Pour le pore de 5 σ_{ff}, à P/P_{sat}=0,21 (fig. 2.21 à gauche), le méthane est principalement adsorbé proche des parois avec quelques particules présentes au centre du pore. Lorsqu'on passe à P/P_{sat}=0,26 (fig. 2.21 à droite), le nombre de particule a brusquement augmenté au niveau des parois mais également au centre du pore, où l'on voit se former deux autres couches denses de particules. En augmentant la pression, on a donc augmenté le nombre de particules ; cette augmentation de la densité étant accompagnée par un phénomène de structuration du fluide en quatre couches que l'on retrouve sur le profil de densité (fig. 2.20 et 2.21 à droite).

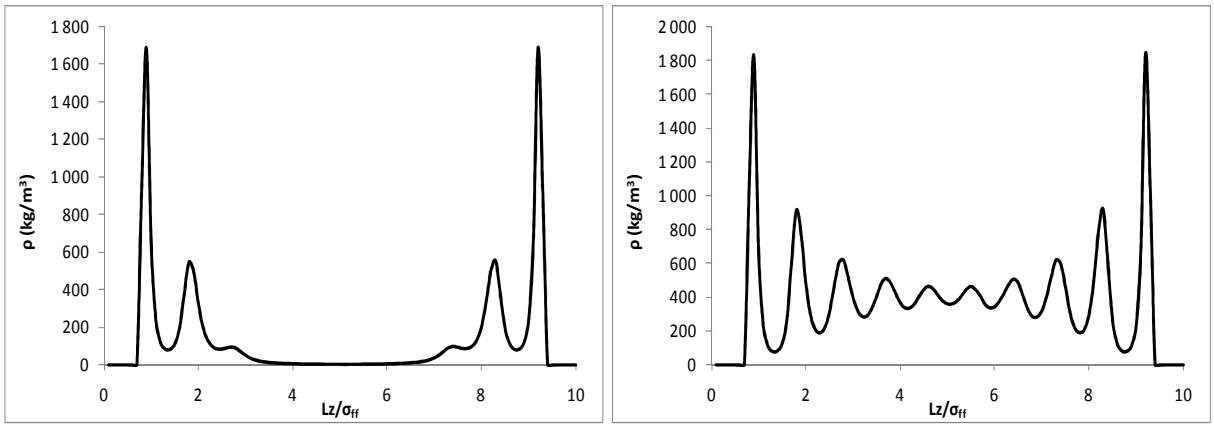


Figure 2.22 : *Profil de densité pour le pore de largeur 10 σ_{ff} avant et après condensation*

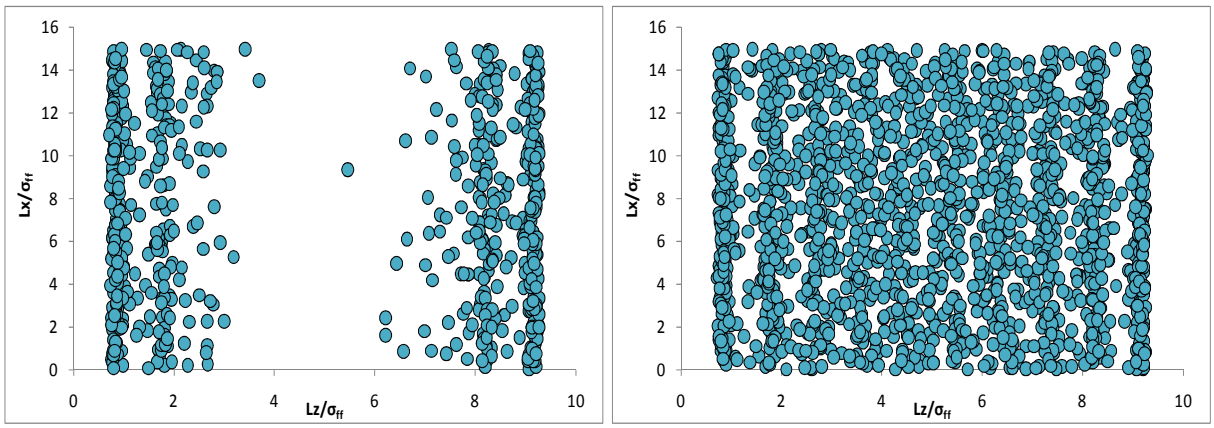


Figure 2.23 : *Positions des centres de gravité des molécules dans la boîte de simulation de largeur 10 σ_{ff} avant et après condensation*

De même pour le pore de 10 σ_{ff}, on observe la condensation capillaire, cette fois à 0,7 fois la pression de saturation, comme indiqué sur la figure 2.22, où l'on observe, après condensation, un profil typique de liquide (structuré).

La condensation capillaire a ainsi lieu, dans les deux cas, avant la pression de saturation.

Ces calculs, effectués par la simulation moléculaire de type Monte Carlo, illustrent le fait que le milieu poreux peut modifier complètement l'état du fluide (ici, par un changement de phase) et qu'il est nécessaire de pouvoir déterminer ces modifications afin de décrire le comportement et l'écoulement d'un fluide piégé dans un milieu microporeux voire légèrement mesoporeux.

V. Chaleur isostérique d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. Elle peut être définie sous différentes formes (Vuong 1996) : comme la chaleur différentielle d'adsorption, quand la phase bulk est à volume constant, ou la chaleur d'équilibre d'adsorption qui correspond à la différence entre l'entropie molaire (fonction d'état) du fluide dans le pore et celle dans la phase bulk. Nous nous intéressons ici à la chaleur isostérique d'adsorption, notée Q_{st}, qui correspond, d'après Ungerer et al. (Ungerer 2005), à la différence entre l'enthalpie molaire de l'adsorbat dans la phase fluide et l'enthalpie molaire partielle dans la phase adsorbée :

$$-\Delta H^{o} = H_{g} - \overline{H}_{S} \tag{2.4}$$

D'après Ungerer et al. (Ungerer P. 2005), l'enthalpie est fonction de l'énergie interne et du produit PV. Dans le cas d'une phase vapeur sous faible pression, on fait deux hypothèses :

- PV est égal à RT (hypothèse des gaz parfaits)
- le volume moléculaire de la phase adsorbée est négligé.

La chaleur isostérique d'adsorption peut alors être écrite en fonction de l'énergie totale molaire dans la phase vapeur $\overline{U}_{tot}^{g}$ et dans la phase adsorbée $\overline{U}_{tot}^{s}$:

$$-\Delta H^{o} = RT - \overline{U}_{tot}^{s} + \overline{U}_{tot}^{g} \tag{2.5}$$

En simulation dans l'ensemble GCMC, $-\Delta H^{o}$ peut être calculée en utilisant les dérivées partielles de l'énergie moyenne totale par rapport au nombre moyen de molécules adsorbées, dans la phase gaz et dans la phase adsorbée par :

$$-\Delta H^{o} = RT - \frac{\partial\left\langle U_{tot}^{s} N\right\rangle}{\partial\left\langle N_{s}\right\rangle} + \frac{\partial\left\langle U_{tot}^{g}\right\rangle}{\partial\left\langle N_{g}\right\rangle} \tag{2.6}$$

où $\left\langle N_{s}\right\rangle$ et $\left\langle N_{g}\right\rangle$ sont respectivement les valeurs moyennes du nombre de molécules dans la phase adsorbée et dans la phase gaz.

La chaleur isostérique d'adsorption peut alors être calculée à partir de la méthode de fluctuations:

$$Q_{st} = RT - \frac{\left\langle U_{tot}^{s} N\right\rangle - \left\langle U_{tot}^{s}\right\rangle\left\langle N\right\rangle}{\left\langle N_{s}^{2}\right\rangle - \left\langle N_{s}\right\rangle^{2}} + \frac{\left\langle U_{tot}^{g} N\right\rangle - \left\langle U_{tot}^{g}\right\rangle\left\langle N\right\rangle}{\left\langle N_{g}^{2}\right\rangle - \left\langle N_{g}\right\rangle^{2}} \tag{2.7}$$

Si la phase vapeur est supposée idéale, la troisième partie de l'équation (2.7) est équivalente à l'énergie molaire intramoléculaire des molécules dans la phase vapeur. De plus, si on considère que les degrés de liberté interne ne sont pas affectés par l'adsorption, les énergies molaires intramoléculaires des phases vapeur et adsorbée sont égales. On en déduit l'expression de la chaleur isostérique d'adsorption, proposée par Nicholson et al. (Nicholson D. 1982) :

$$Q_{st} = kT - \frac{\left\langle U_{ext}^{s} N \right\rangle - \left\langle U_{ext}^{s} \right\rangle \left\langle N \right\rangle}{\left\langle N^{2} \right\rangle - \left\langle N \right\rangle^{2}} \qquad (2.8)$$

où U_{ext}^{s} représente les interactions intermoléculaires dans la phase adsorbée.

Cette chaleur isostérique d'adsorption est une information importante car elle permet d'obtenir des informations sur le mécanisme et les propriétés d'adsorption (Bhatia 2006; Birkett 2006; Gigras 2007; Schindler 2008). Elle peut donner, par exemple, la taille de pore dans laquelle l'adsorption est optimale, car énergétiquement la plus favorable.

1. Validation des résultats

Notre première approche concernant le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption a été de valider nos résultats. Pour ce faire nous avons repris les données d'He et al.(He 2005). Leur travail consiste à calculer, dans l'ensemble GCMC, la chaleur isostérique d'adsorption du méthane confiné dans un charbon actif et de la comparer à des valeurs obtenues expérimentalement (par méthode gravimétrique ou volumétrique). Et ce, pour deux tailles de pores : 7,62 Å et 26,67 Å.

Nous nous sommes mis dans les mêmes conditions thermodynamiques et de simulation que celles d'He et al. (He 2005) . A une température de 301,4K et pour des pressions allant de 1 à 20 bar, nous avons utilisé pour représenter l'interaction solide-fluide, l'interaction de Steele (2.2) avec comme paramètres $\rho_s = 0{,}114\,\text{Å}^{-3}$, $\Delta = 3{,}35\,\text{Å}$, $\sigma_{ss} = 3{,}4\,\text{Å}$, $\varepsilon_{ss}/k_B = 28K$, $\sigma_{ff} = 3{,}81\,\text{Å}$ et $\varepsilon_{ff}/k_B = 148{,}2K$. Pour les paramètres croisés de Lennard-Jones, nous avons utilisé la règle de Lorentz-Berthelot (1.38). Le système a été équilibré au bout de 100 000 cycles et la partie production a duré également 100 000 cycles.

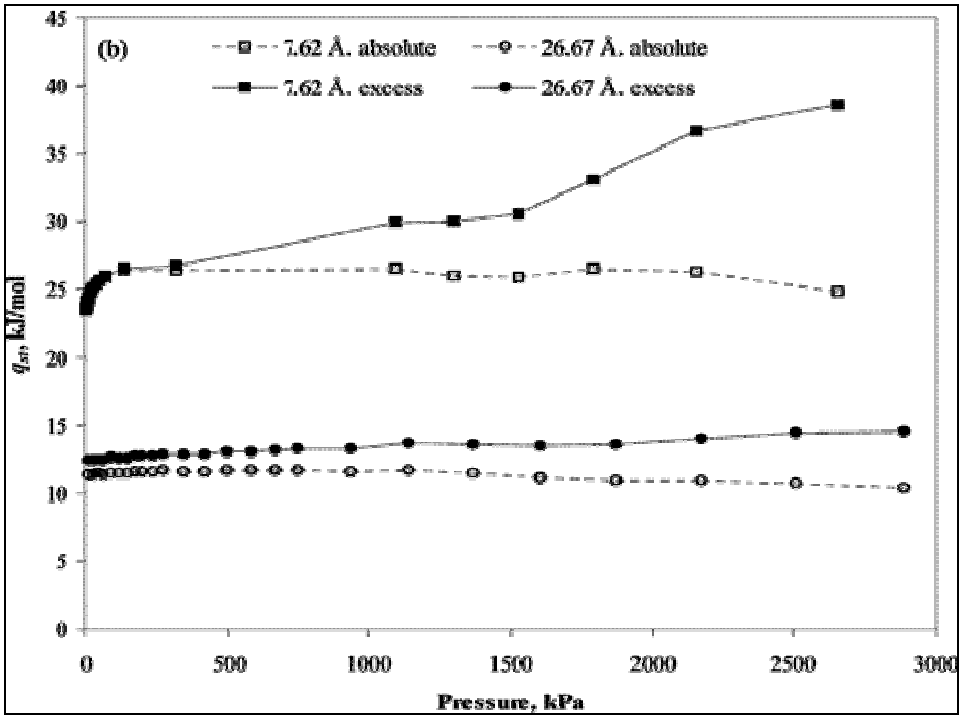


Figure 2.24-a : *Chaleurs isostériques d'adsorption issues de l'article de He et al.(He Y. 2005)*

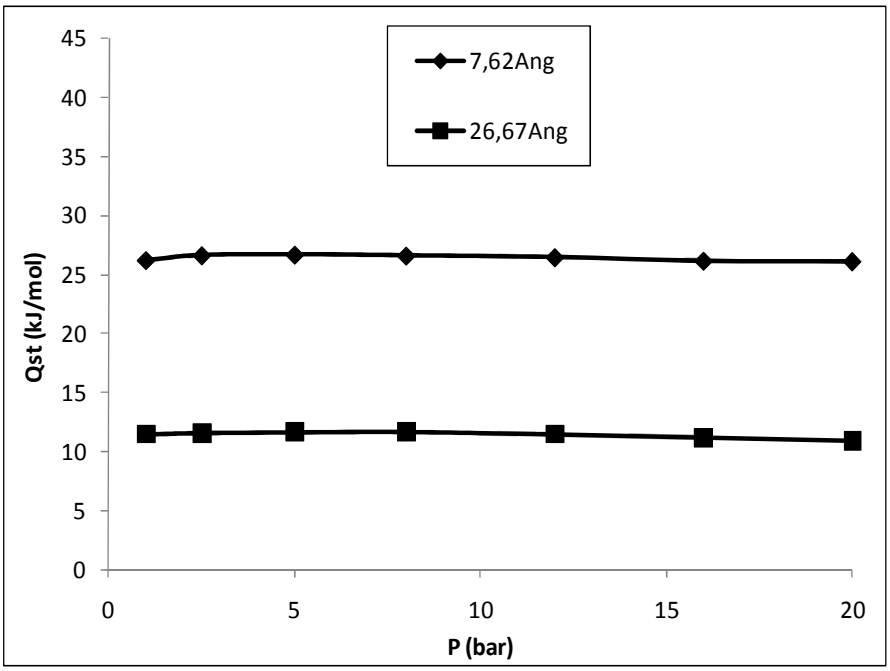


Figure 2.24-b : *Chaleurs isostériques d'adsorption absolues que nous avons obtenues*

La figure (2.24-a) représente les chaleurs isostériques d'He et al. et la figure (2.24-b) les chaleurs isostériques que nous avons obtenues. Nos valeurs sont similaires aux leurs et ce pour les deux tailles de pores, ce qui confirme la validité de notre procédure de calcul.

De manière générale, nous pouvons remarquer que pour le pore de petite taille, les chaleurs isostériques sont plus importantes que pour le plus grand pore, l'adsorption dans ce pore est

énergétiquement plus favorable. Cela s'explique par le fait que plus le pore est petit, plus le méthane est confiné et plus l'adsorption de celui-ci sera importante. Nous pouvons également remarquer que les chaleurs isostériques sont indépendantes de la pression, sur cette gamme de pression.

2. Chaleur isostérique d'adsorption aux faibles pressions et faibles tailles de pores

La connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la taille de pore est d'un grand intérêt dans la conception et l'application de nouveaux matériaux microporeux (nanotubes et fibres de carbone…).

Nous avons effectué cette étude à une température de 120K et une pression de 0,01 bar pour des tailles de pores allant de 1,45 à $10\sigma_{ff}$. On est alors dans les conditions où la loi de Henry est valable : c'est-à-dire que nous sommes dans la région où l'isotherme d'adsorption devient linéaire (Schindler 2008). Nous avons utilisé l'interaction 9-3 (2.1) pour représenter l'interaction solide-fluide et les mêmes paramètres d'interaction qu'au paragraphe précédent pour le méthane et le graphite.

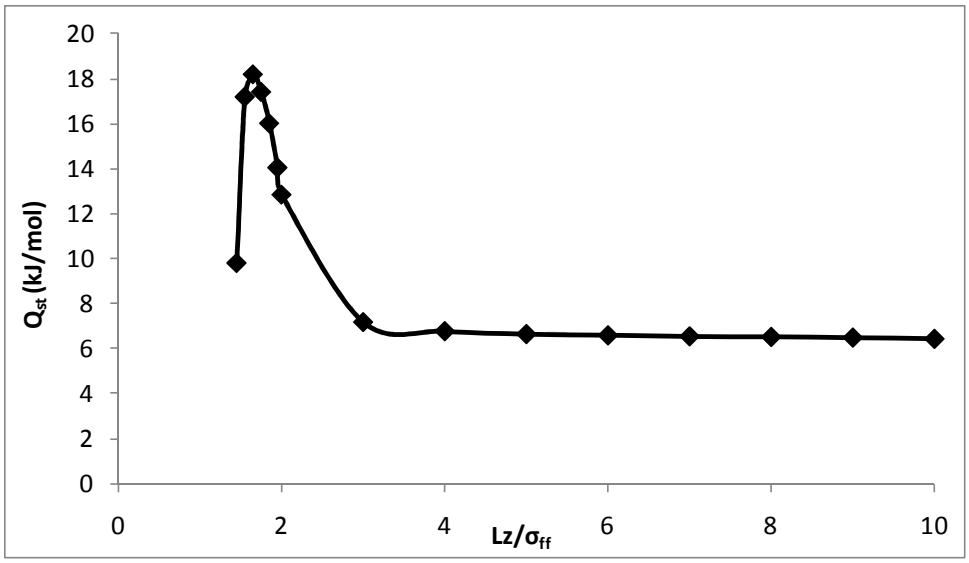


Figure 2.25 : *Chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la taille de pore dans des conditions de densités très faibles*

La figure (2.25) montre la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la taille de pore et présente le comportement décrit par Schindler et al. (Schindler 2008) qui est le suivant. La courbe présente un rapide accroissement de la chaleur isostérique avant d'atteindre un maximum à $1{,}65\sigma_{ff}$ = 6,16 Å. Ce maximum est suivi par une rapide décroissance de la

chaleur isostérique d'adsorption pour les tailles de pores allant jusqu'à $3\sigma_{ff}$. Enfin, pour les pores plus grands, la chaleur isostérique d'adsorption ne dépend plus de la taille de pore. Le maximum de chaleur isostérique d'adsorption à 6,16 Å montre que l'adsorption est plus favorable à cette taille de pore qu'aux autres.

VI. Confrontation des résultats issus de la simulation à des résultats expérimentaux de la littérature

Au chapitre 1 (VI.3.), nous avons confronté nos résultats à ceux obtenus à partir de la dynamique moléculaire. L'un des principaux intérêts de la simulation de type Monte Carlo est de pouvoir reproduire les résultats expérimentaux et de les compléter ou encore de se substituer à l'expérimentation lorsque, par exemple, les conditions thermodynamiques ne sont pas réalisables en laboratoire ou encore lorsque le composé à étudier est trop couteux ou trop dangereux. Mais pour comparer des résultats de simulation à des résultats expérimentaux en milieu confiné, la simulation nécessite un certain nombre de données très précises, comme par exemple la caractérisation du milieu poreux (en particulier la distribution de tailles de pore, Pore Size Distribution en anglais : P.S.D.), qui n'est pas toujours présente dans la littérature concernant les expérimentations. Nous nous sommes appuyés sur l'article d'Heuchel et al. (Heuchel 1999), qui est, à notre connaissance, le seul à fournir les informations nécessaires à la comparaison entre simulation et expérience d'adsorption pour le méthane.

Effectuer les simulations dans l'ensemble ($NP_{//}T$) puis (NVT) n'est pas la méthode de calcul la plus adéquate pour réaliser la comparaison avec l'expérimental. En effet, la pression que l'on impose en début de simulation ($NP_{//}T$) ne correspond pas à la pression imposée lors d'une expérience : la pression en ($NP_{//}T$) est la pression qui règne au sein du pore alors que la pression expérimentale correspond à la pression de la phase qui surnage. Nous devons alors passer à l'ensemble GCMC dans lequel la phase qui surnage et le pore sont à même potentiel chimique et donc à l'équilibre thermodynamique.

1. Méthane sur le charbon actif A35/4

Nous avons donc comparé nos résultats de simulation en GCMC aux données expérimentales et de simulation d'Heuchel et al. (Heuchel 1999). Ces données portent sur l'adsorption et plus précisément sur les isothermes d'adsorption du CO_2, du méthane et de leur mélange sur le charbon actif A35/4.

La quantité adsorbée calculée dans les simulations dans l'ensemble GCMC est la quantité adsorbée absolue, c'est-à-dire, le nombre de molécules moyen dans une section de pore.

Pour une comparaison avec des données expérimentales qui sont des quantités d'excès, les valeurs simulées doivent être corrigées. Heuchel et al. (Heuchel 1999) ont exprimé la quantité d'excès de la manière suivante :

$$N^{ex}(W,T,P) = N^{abs}(W,T,P) - \rho^{bulk}(T,P)V^{bulk}(W) \qquad (2.9)$$

où $N^{ex}(W,T,P)$ est le nombre de molécules en excès dans un pore de largeur W (distance entre les atomes de carbone de chaque paroi (cf. fig. 2.26) à la température T, pression P, $N^{abs}(W,T,P)$ est le nombre absolu de molécules dans ces conditions, $\rho^{bulk}(T,P)$ la densité bulk à T et P et V^{bulk} est le volume accessible au fluide non confiné défini de la façon suivante par Heuchel et al.(Heuchel M. 1999) :

$$\begin{aligned} V^{bulk}(W) &= O \quad W < W_{spi} \\ V^{bulk}(W) &= (W - W_{spi})A \quad W > W_{spi} \end{aligned} \qquad (2.10)$$

où W_{spi} est le plus petit pore accessible au fluide, soit 6,1 Å pour le méthane. Dans l'équation (2.9), la partie soustraite au nombre absolu de molécules représente le nombre de molécules que l'on pourrait mettre dans le volume de poreux s'il n'était pas considéré bulk. Cette définition de la quantité adsorbée d'excès est une définition parmi d'autres de la littérature et peut être soumise à discussion. On utilisera la même ici pour comparaison.

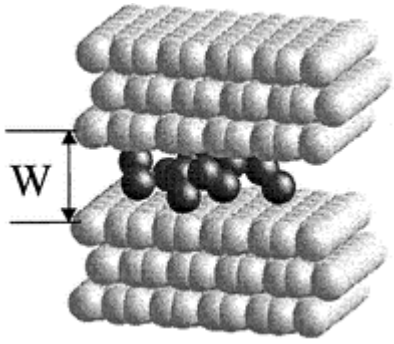


Figure 2.26 : *Représentation d'un pore d'épaisseur W*

Les isothermes d'adsorption d'Heuchel et al. (Heuchel 1999) ont été obtenues par les techniques expérimentales de manométrie et de gravimétrie, qui convergent vers le même résultat. Cependant, la P.S.D. de l'échantillon A35/4 n'a pas été obtenue expérimentalement mais a été déterminée par Heuchel et al. (Heuchel 1999) par minimisation entre isothermes d'adsorption expérimentales et celles obtenues par simulation moléculaire pour une série de pores de largeur comprise entre 5,5 et 25 Å à 293 K pour des pressions allant de 1 à 20 bar.

Heuchel et al. (Heuchel 1999) proposent ainsi plusieurs P.S.D. La première est obtenue grâce à un ajustement sur la totalité des 88 points de données expérimentales d'adsorption du CO_2, du méthane purs et de leur mélange à 293 K. Elle est représentée sur la figure suivante issue de l'article :

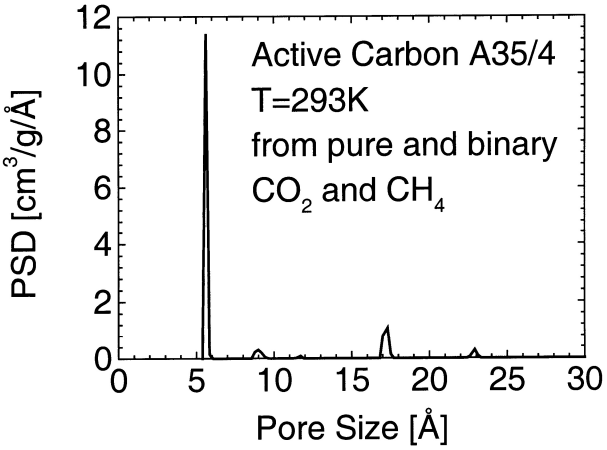


Figure 2.27 : *Distribution de la taille de pores ajustée sur les 88 points de données expérimentales d'Heuchel et al.*

La deuxième P.S.D. a été déterminée uniquement par un ajustement sur 24 points de données d'adsorption de CO_2 pur et la dernière a été obtenue par un ajustement de 52 points de données de CO_2 et méthane purs. Elles sont représentées pour information ci-après :

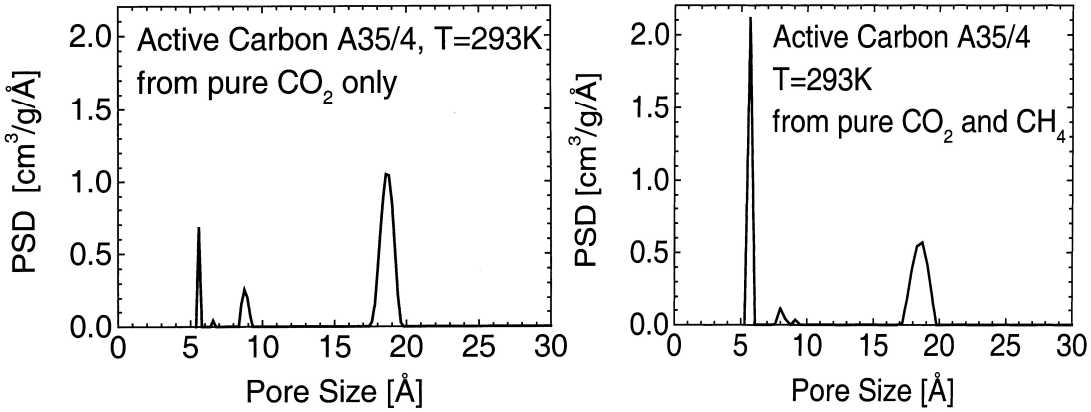


Figure 2.28 *: Distribution de tailles de pore ajustée sur 24 et sur 52 points de données*

Il est d'abord à noter que les trois P.S.D. sont très différentes, ce qui peut laisser présager un doute sur la validité de ces P.S.D..

Nous avons choisi la P.S.D. ajustée sur le maximum de données expérimentales, soit celle représentée par la figure 2.27. Cette figure représente la distribution de tailles de pore du charbon actif A35/4. Elle nous permet de connaître les différentes tailles des pores présents dans ce charbon actif et le volume occupé par ces pores. Sur la figure 2.27, on peut voir un

pic très prononcé entre 5 et 6 Å et trois autres pics plus discrets à 9 ; 17,5 et 23 Å, précisant la présence de pores de ces tailles dans des proportions plus petites.

Le diamètre de la molécule de méthane étant de 3,8 Å, le pore de 5,5 Å est inaccessible à ce composé (alors que le CO_2, dont le diamètre est de 3 Å, peut pénétrer dans ce pore).Ainsi, pour l'étude de l'adsorption du méthane, le pore de 5,5 Å n'est pas considéré. Par ailleurs, les pics étant assez fins, nous avons employé une version simplifiée de la P.S.D. qui consiste à ne retenir que trois tailles de pores accessibles au méthane, à savoir 9 ; 17,5 et 23 Å.

Dans un premier temps, les isothermes d'adsorption que nous avons obtenues pour trois pores sont comparées aux isothermes qu'ont obtenues Heuchel et al. (Heuchel 1999) directement par simulation (c'est-à-dire sans passer par la P.S.D.). Puis, dans un deuxième temps, la quantité adsorbée totale que nous avons obtenue par simulation est confrontée à la quantité adsorbée totale déterminée par Heuchel et al. (Heuchel 1999) expérimentalement.

Les paramètres d'interaction des composés, pour le charbon actif ainsi que pour le méthane utilisés dans cet article, sont représentés dans le tableau suivant (Steele 1974) et les paramètres croisés ε_{sf} et σ_{sf} ont été calculés par la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot.

	ε / k_B en K	σ en Å
Charbon actif A35/4	28	3,4
Méthane	148,2	3,812

Tableau 2.2 : *Paramètres d'interaction des corps purs*

2. Isotherme d'adsorption pour chaque pore

Dans leur article, Heuchel et al. (Heuchel 1999) ont utilisé le potentiel de Steele pour représenter l'interaction entre le mur et le fluide et ont calculé le potentiel chimique à partir de la température, de la pression et des compositions des gaz en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson. Les auteurs ont représenté le pore par une boîte de simulation rectangulaire de dimensions $L_x = L_y = 15\sigma_{ff}$ et ont fait varier la largeur de la boîte L_z de $1{,}5 \text{ à } 20\sigma_{ff}$.

Nous avons effectué nos simulations dans les mêmes conditions que dans l'article. Cependant, nous avons calculé le potentiel chimique en suivant l'hypothèse d'un gaz parfait aux faibles pressions :

$$\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 P\beta) \tag{2.11}$$

De plus, nous n'avons reproduit les calculs d'isothermes que pour trois tailles de pores 7,62 ; 15,24 et 38,10 Å (tailles se rapprochant des trois tailles de pores de la P.S.D. (cf. fig. 2.27).

Les résultats de quantités adsorbées par pores issus de l'article d'Heuchel et al.(Heuchel M. 1999) sont représentés sur le graphique ci-après. Les symboles ●, △ et ◆ (cf. tableau ci-après) sont respectivement les symboles représentant les quantités adsorbées des pores de tailles 7,62 ; 15,24 et 38,10 Å. Nous y avons fait apparaître nos valeurs par les symboles suivant : ✧ pour le pore de longueur 7,62 Å, ✹ pour le pore de longueur 15,24 Å et ☆ pour le pore de longueur 38,10 Å.

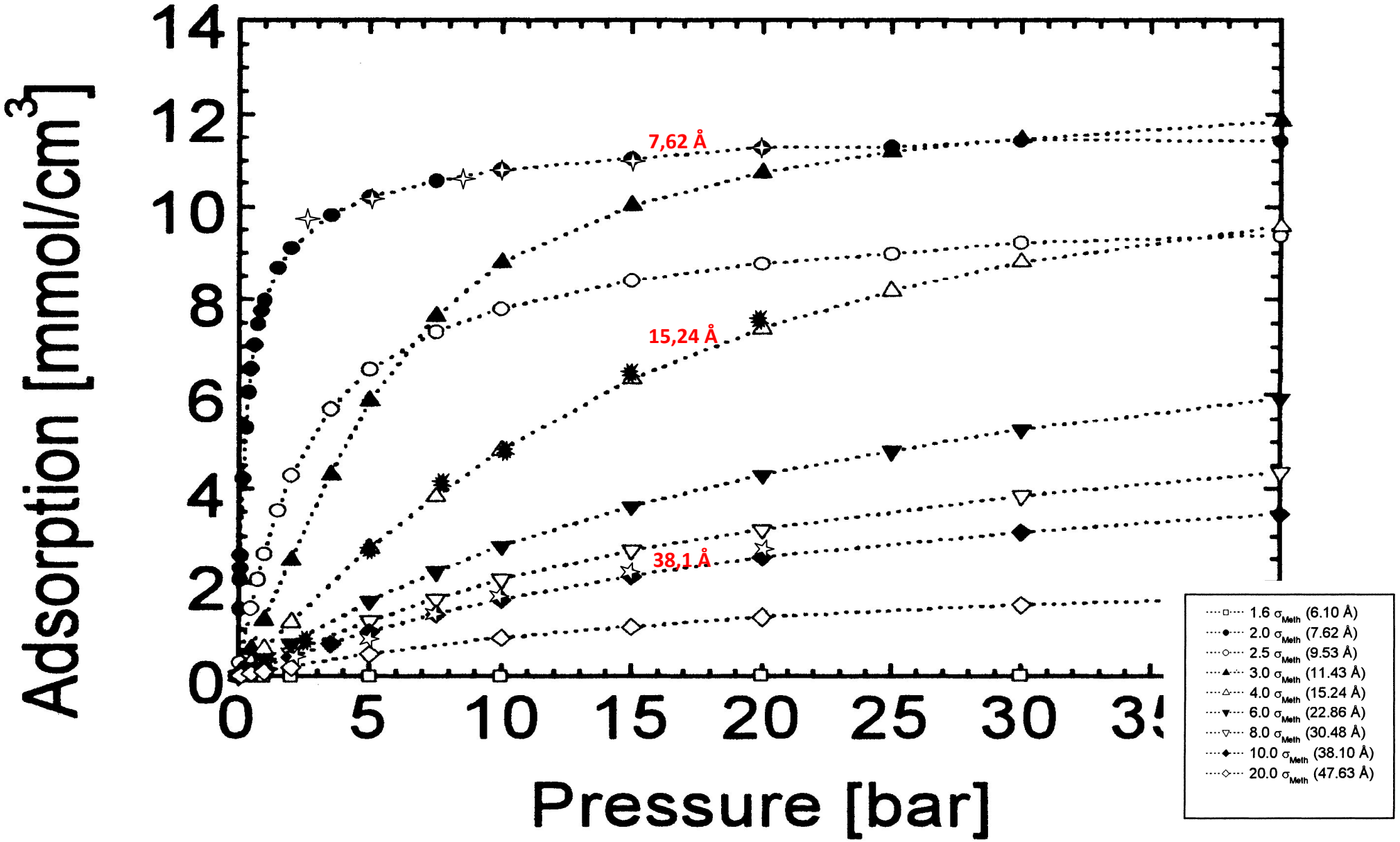


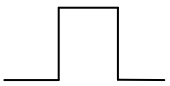
Figure 2.29 *: Isothermes d'adsorption issues de l'article d'Heuchel et al. (Heuchel 1999)*

Nos résultats sont systèmatiquement en très bonne concordance avec ceux d'Heuchel et al. (Heuchel 1999), ce qui confirme l'exactitude de nos calculs et la possibilité d'utiliser l'équation 2.11 pour déterminer le potentiel chimique.

3. Quantité adsorbée totale

La quantité adsorbée totale de l'échantillon est calculée à partir des quantités adsorbées des trois tailles de pores par :

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{23} \times 0{,}5 \times \frac{0{,}4}{23} + \Gamma_{17{,}5} \times 0{,}5 \times \frac{1{,}2}{17{,}5} + \Gamma_{9} \times 0{,}5 \times \frac{0{,}4}{9} \qquad (2.12)$$

où Γ_{23} , $\Gamma_{17,5}$ et Γ_{9} sont respectivement les quantités adsorbées de méthane dans les pores de largeur 23, 17,5 et 9 Å. Chacune d'elle est pondérée par l'aire sous la courbe issue de la P.S.D. : on peut considérer l'aire d'un rectangle de largeur 1 Å et de longueur la hauteur du pic  soit $1 \times 0{,}4$ pour le pore de 23 Å ou considérer un triangle d'aire la moitié de celle du rectangle soit $0{,}5 \times 0{,}4$ pour le pore de 23 Å, ce qui apparaît dans l'expression (2.12), représentant notre choix.

Nos valeurs, calculées dans l'ensemble GCMC en ayant pris l'interaction 10-4-3 pour représenter l'interaction mur-fluide, sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues par Heuchel et al. (Heuchel 1999) par méthode gravimétrique et par méthode manométrique sur la figure suivante.

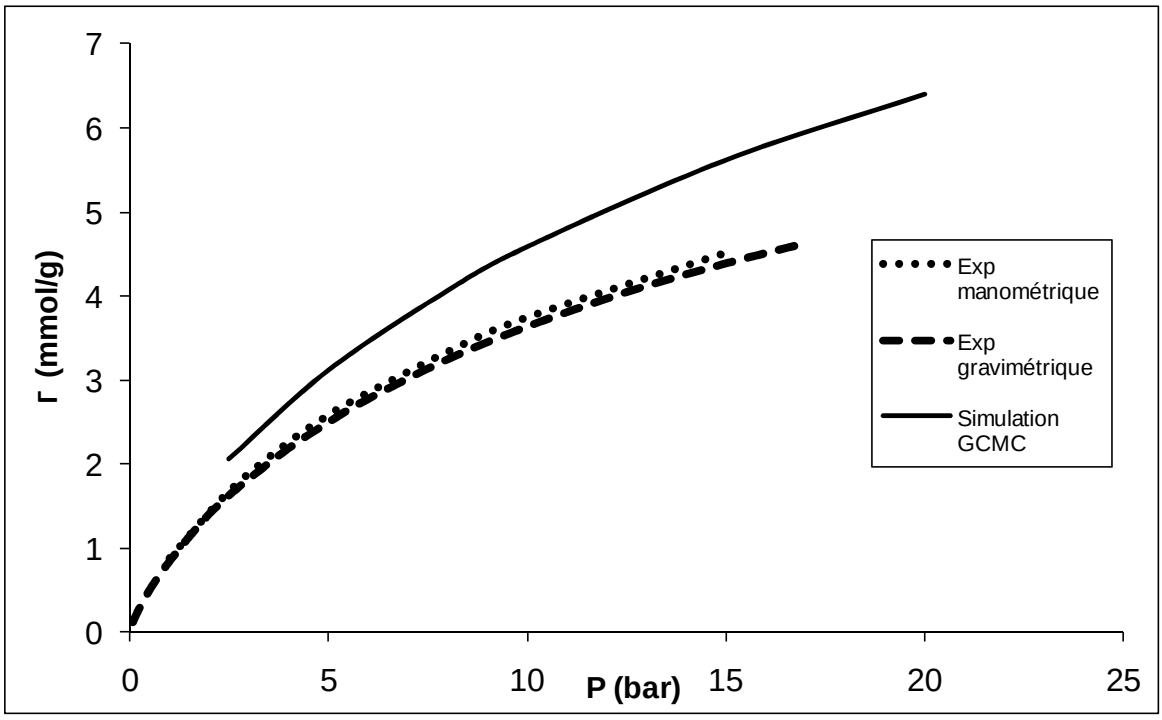


Figure 2.30 : *Comparaison entre les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement (▪▪▪▪ manométrie ; – – gravimétrie) et l'isotherme d'adsorption obtenue par simulation dans l'ensemble GCMC (——).*

Sur la figure 2.30, nous pouvons remarquer que les quantités adsorbées obtenues avec la simulation dans l'ensemble GCMC sont supérieures à celles prévues par l'expérimentation mais restent du même ordre de grandeur. Etant donné l'accord entre nos résultats et ceux obtenus par Heuchel et al. (cf. fig. 2.29) pour la quantité adsorbée par pore, l'écart entre nos résultats et ceux d'Heuchel et al. sur la figure 2.30 ne peut être attribué qu'à la description approximative que nous avons choisi pour la P.S.D. Cela montre l'importance du choix de la P.S.D. dans le calcul d'une isotherme d'adsorption.

4. Influence du potentiel d'interaction mur/fluide

Par rapport au fait établi dans l'étude de sensibilité, à savoir que l'interaction 10-4-3 était beaucoup plus attractive que l'interaction 9-3, nous avons décidé de comparer également l'isotherme d'adsorption obtenue avec une interaction de type 9-3 entre le méthane et le graphite.

Sur la figure suivante sont représentées les quantités adsorbées obtenues avec une énergie d'interaction de type 9-3 comparées à celles que nous avons obtenues avec une énergie d'interaction de type 10-4-3 et à celles obtenues expérimentalement par Heuchel et al. (Heuchel 1999).

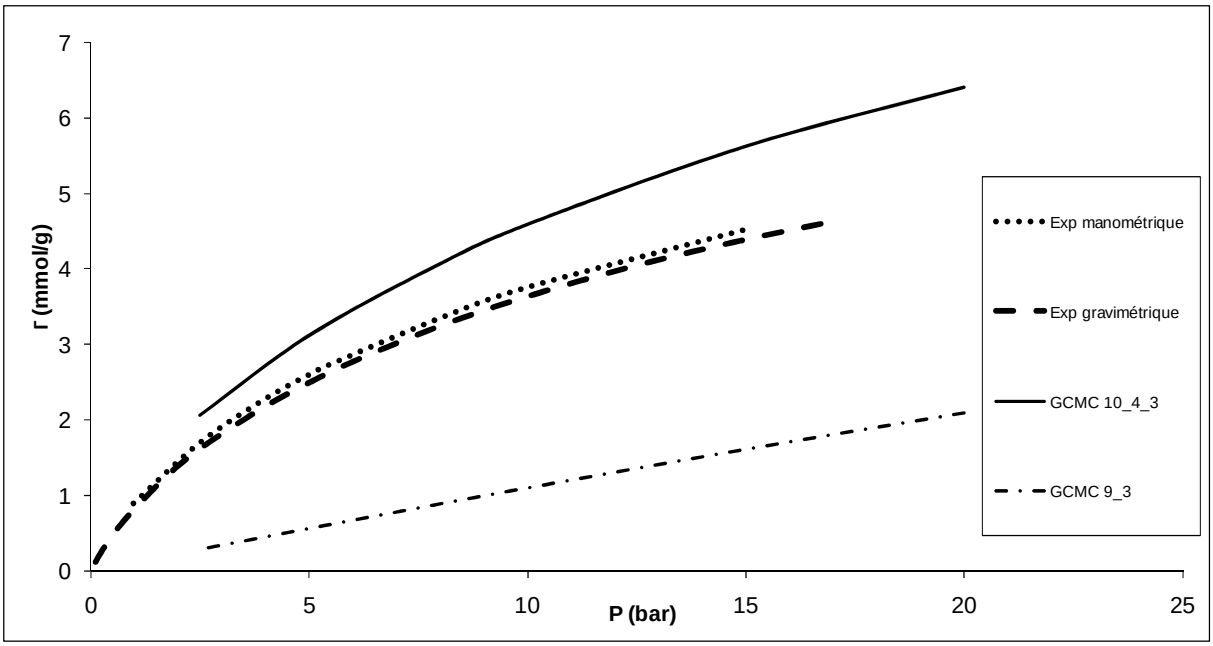


Figure 2.31 *: Comparaison entre les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement (▪▪▪▪ désorption ; ▬ ▬ gravimétrie) et les isothermes d'adsorption obtenues par simulation dans l'ensemble GCMC avec l'interaction 10-4-3 (▬) et avec l'interaction 9-3 (▬ ▪ ▬).*

Nous avions vu au paragraphe II, que l'interaction de type 9-3 contribuait à un volume accessible plus grand qu'avec l'interaction de type 10-4-3 mais que celle-ci était beaucoup plus attractive. Ne sachant pas dans quelles proportions ces effets étaient antagonistes, nous n'avions pu prédire quelle interaction allait donner la quantité adsorbée la plus élevée. Nous pouvons constater que les valeurs obtenues avec l'interaction 9-3 sont bien inférieures à toutes les autres et donc conclure que l'interaction 10-4-3 produit des quantités adsorbées beaucoup plus importantes.

Pour comparaison, sur la figure suivante sont représentés les profils de densité pour le pore de largeur 23 Å pour une pression de 20 bar avec une interaction 10-4-3 et une interaction 9-3 entre le graphite et le méthane.

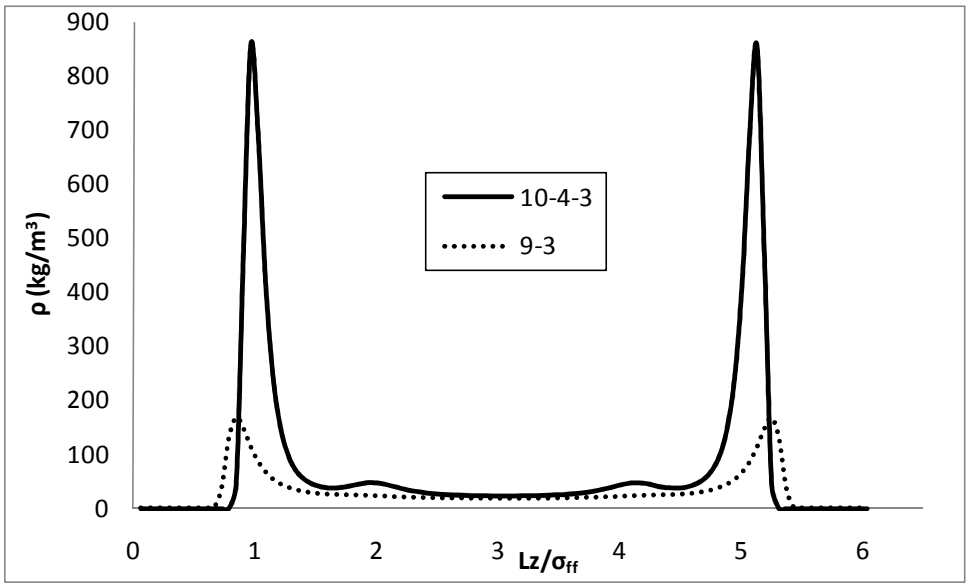


Figure 2.32 *: Profils de densité obtenus avec les interactions 10-4-3 et 9-3 pour un pore de longueur 23 Å à20 bar*

Nous pouvons remarquer que les maxima de densité obtenus avec l'interaction 10-4-3 sont pratiquement 10 fois plus élevés que ceux obtenus par l'interaction 9-3. En effet, ces pics de densité atteignent 850 kg/m^3, ce qui est une densité typiquement rencontrée dans la phase solide pour du méthane. L'interaction de type 9-3 fournit des densités beaucoup moins élevées que celles obtenues avec une interaction 10-4-3 et l'isotherme d'adsorption s'en trouve fortement sous-estimée. Cependant, il ne faut pas conclure de ces résultats que l'interaction 10-4-3 est plus efficace que la 9-3 pour décrire les isothermes d'adsorption. En effet, il ne faut pas perdre de vue que la P.S.D. proposée par Heuchel et al. n'est pas expérimentale mais obtenue par calage entre les isothermes d'adsorption expérimentales et celles obtenues en simulation avec l'interaction 10-4-3. Ainsi cette P.S.D. dépend fortement du modèle utilisé pour le choix de l'interaction. Si la P.S.D. avait été obtenue à partir d'isothermes d'adsorption calculées en utilisant l'interaction 9-3 pour le couple méthane/graphite, alors sur la figure 2.31, c'est l'isotherme d'adsorption obtenue avec l'interaction de Steele qui aurait été en désaccord avec les données expérimentales avec des valeurs très supérieures aux mesures. Cette étude, même si elle ne permet pas de conclure sur la supériorité de l'une ou l'autre des interactions à décrire les isothermes d'adsorption d'un matériau à plusieurs tailles de pores, a le mérite de souligner l'importance de la P.S.D. et la manière dont elle est obtenue. Ici seul un échantillon caractérisé expérimentalement permettrait de conclure.

Nous venons de voir que l'interaction de type 9-3 sous-estimait les résultats expérimentaux et d'expliquer pourquoi. Pour retrouver la même adsorption tout en gardant ce type d'interaction, il faudrait simuler un mur plus attractif, c'est-à-dire augmenter le rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$. Sur le graphique suivant, nous avons repris la figure 2.31 sur laquelle nous avons ajouté l'isotherme d'adsorption obtenue avec une interaction de type 9-3 pour laquelle nous avons calé à 15 bar la valeur de $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ afin de retrouver les résultats expérimentaux. Sur la figure 2.31, ce rapport vaut 0,43 et nous l'avons trouvé égal à 0,68 après ajustement. Nous avons ensuite calculé les quantités adsorbées avec cette valeur pour les autres pressions et avons obtenu les résultats représentés sur le graphique suivant :

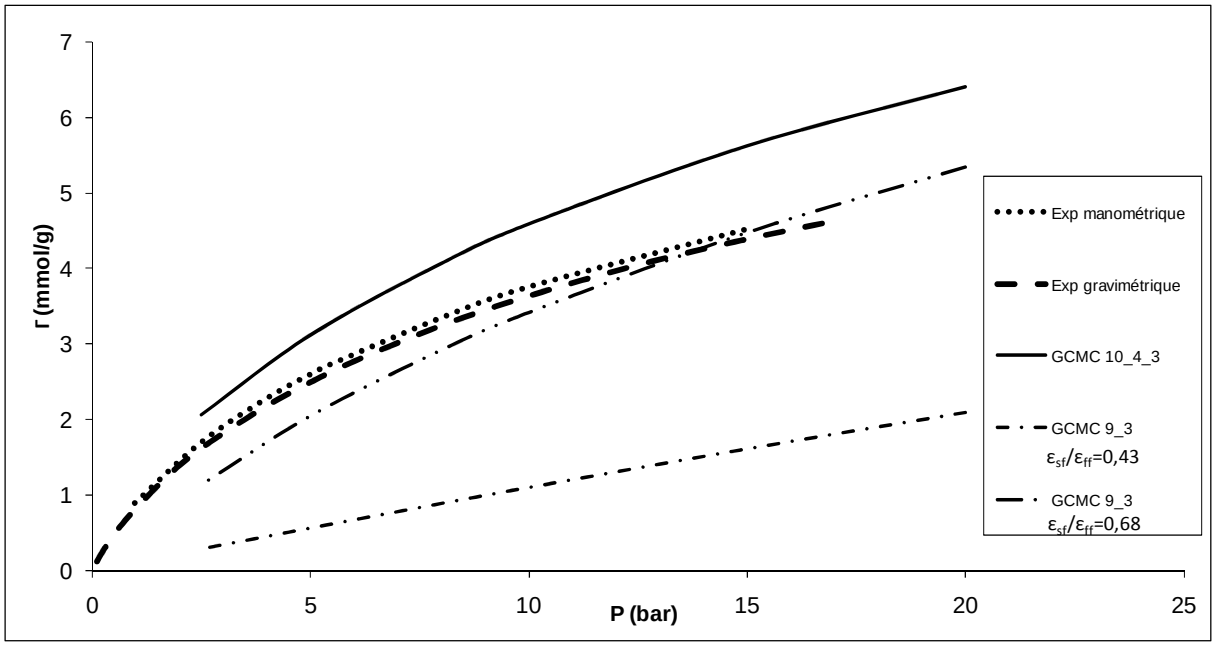


Figure 2.33 : *Comparaison entre les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement (▪▪▪▪manométrie ; – – – gravimétrie) et les isothermes d'adsorption obtenues par simulation dans l'ensemble GCMC avec l'interaction 10-4-3 (——) et avec l'interaction 9-3 pour deux valeurs du rapport* $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$.

L'isotherme d'adsorption obtenue avec $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff} = 0{,}68$ est en bon accord avec celles obtenues expérimentalement. On peut également remarquer que cette isotherme présente la même « pente » que celle obtenue avec une interaction de type 10-4-3.

Le profil de densité du méthane obtenu avec cette valeur ajustée du rapport $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ pour l'interaction 9-3 est représenté pour information sur la figure suivante.

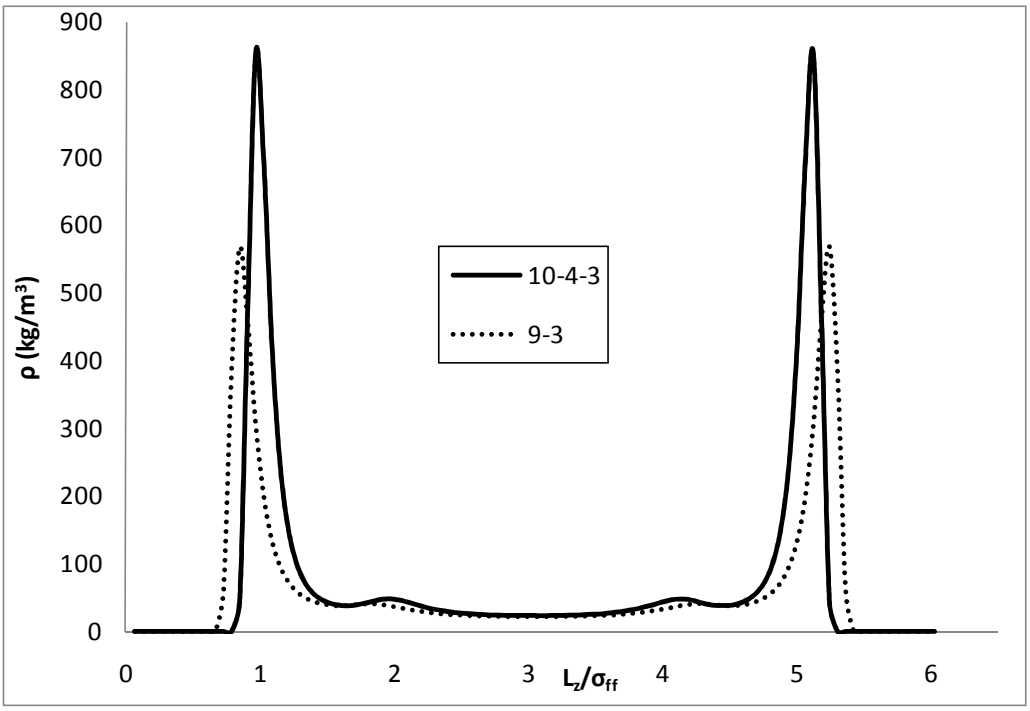


Figure 2.34 : *Profils de densité obtenus avec le rapport* $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff} = 0{,}68$ *pour l'interaction 9-3 et les paramètres du tableau 2.2 pour l'interaction 10-4-3*

L'écart entre les maxima de densité des interactions 10-4-3 et 9-3 est moindre après ajustement du paramètre $\varepsilon_{sf} / \varepsilon_{ff}$ mais ceux obtenus avec l'interaction de type 9-3 sont encore inférieurs à ceux obtenus avec l'interaction 10-4-3, mais plus proche des parois solides comme évoqué précédemment.

Il ressort de cette étude que seules des données expérimentales de quantités adsorbées pour un poreux parfaitement caractérisé expérimentalement peuvent être utilisées pour confrontation avec la simulation. A notre connaissance, il n'en n'existe pas actuellement dans la littérature pour le méthane.

VII. Confrontation des résultats issus de la simulation à des résultats expérimentaux effectués au laboratoire

Le travail effectué sur la comparaison entre nos résultats de simulation et les résultats expérimentaux d'Heuchel et al. (Heuchel 1999) a permis de mettre en évidence l'importance de la caractérisation du milieu poreux lors de l'estimation de l'isotherme d'adsorption. Au sein même de notre laboratoire deux dispositifs expérimentaux capables de mesurer les isothermes d'adsorption par gravimétrie et manométrie viennent d'être mises au point. Par ailleurs, nous avons pu obtenir deux échantillons parfaitement caractérisés expérimentalement : - une silice monodisperse

- un charbon actif dont la distribution de pores s'étend du micro au mesoporeux.

Nous avons comparé les isothermes d'adsorption obtenues par simulation à celles obtenues expérimentalement par notre équipe.

1. Adsorption sur de la silice

La silice utilisée pour cette étude a été synthétisée par Joachim Allouche, *IPREM, Pau*. Il a adapté un protocole basé sur les techniques développées par Kim et al. (Kim 2008) et Yoon et al. (Yoon 2007). La structure de la silice est formée de cylindres hexagonaux comme indiqué sur la figure suivante :

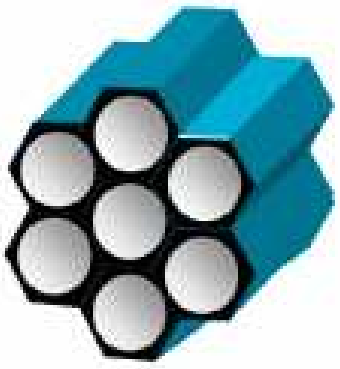


Figure 2.35 : *Structure de la silice*

La distribution de taille de pore a été déterminée par la méthode BJH (Rouquerol F. 1999) par l'entreprise Micromeretics. L'échantillon est quasiment monodisperse avec une

distribution centrée sur un pore de 2,5 nm de large. Les mesures expérimentales d'isotherme d'adsorption, effectuées au sein du laboratoire, ont été réalisées par gravimétrie (Rouquerol F. 1999) à 323 K pour des pressions allant de 10 à 80 bar environ.

Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble GCMC, à 323 K, température d'étude expérimentale, et pour des pressions allant de 10 à 120 bar et pendant 200 000 cycles. La description de la structure de la silice n'étant pas l'enjeu de cette thèse, cette dernière a été simplifiée par une géométrie de pore de type plan/plan.

Les paramètres du méthane sont ceux de Tan et al. (Tan 1990). Nous avons pris, dans un premier temps, comme paramètres d'interaction pour la silice, les paramètres issus de la thèse de Galliero (Galliero 2003) pour une interaction de type 10-4-3 : σ_{sili}=3 Å, ε_{sili}=1,91 kJ/mol, Δ=2,245 $Å^{-3}$ et ρ_{sili}=0,028 $Å^{-3}$. Ces valeurs ont été obtenues par ajustement sur les données de Colombani et al. (Colombani 2003) obtenues par dynamique moléculaire dans l'étude de la thermodiffusion en milieu poreux.

Au chapitre 1, la quantité adsorbée calculée en simulation et classiquement rencontrée dans la littérature a été définie de la manière suivante :

$$\Gamma = \frac{1}{2}\int_0^{L_z} [\rho(z) - \rho_{bulk}]dz \qquad (2.13)$$

On peut se demander si cette quantité adsorbée d'excès correspond à ce qui est mesuré en expérimentation. Si on reprend le principe de mesure (gravimétrique ou manométrique), les expérimentateurs accèdent à une quantité adsorbée d'excès définie par :

$$n_S = n_{tot} - \rho_{bulk} V_{He} \qquad (2.14)$$

où n_{tot} est le nombre de moles adsorbées, ρ_{bulk} la densité de la phase qui surnage au-dessus du poreux et V_{He} le volume accessible à l'hélium qui sert de gaz de calibration (Neimark 1997). Pour se ramener à une quantité adsorbée d'excès en mol/m², on divise n_S par la surface spécifique de la silice obtenue par la technique dite BET (Ghoufi 2008), soit 354 m^2/g pour l'échantillon considéré ici :

$$\begin{aligned}\Gamma_{excès} &= \frac{1}{2}\left(\frac{n_{tot} - \rho_{bulk} V_{He}}{A_{BET}}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{n_{tot}}{A_{BET}} - \rho_{bulk} H_{He}\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(\int_0^H \rho dz - \rho_{bulk} H_{He}\right)\end{aligned} \qquad (2.15)$$

Le volume calibré à l'hélium, permettant de connaitre le volume réellement accessible au gaz étudié, ne peut pas être obtenu expérimentalement. Il sera donc estimé à l'aide de simulation moléculaire. On retrouve avec l'équation (2.15) l'expression de la quantité adsorbée d'excès établie par Neimark et al. (Neimark 1997).

Sur le graphique suivant, les résultats issus de la simulation moléculaire sont confrontés à ceux issus de l'expérience gravimétrique.

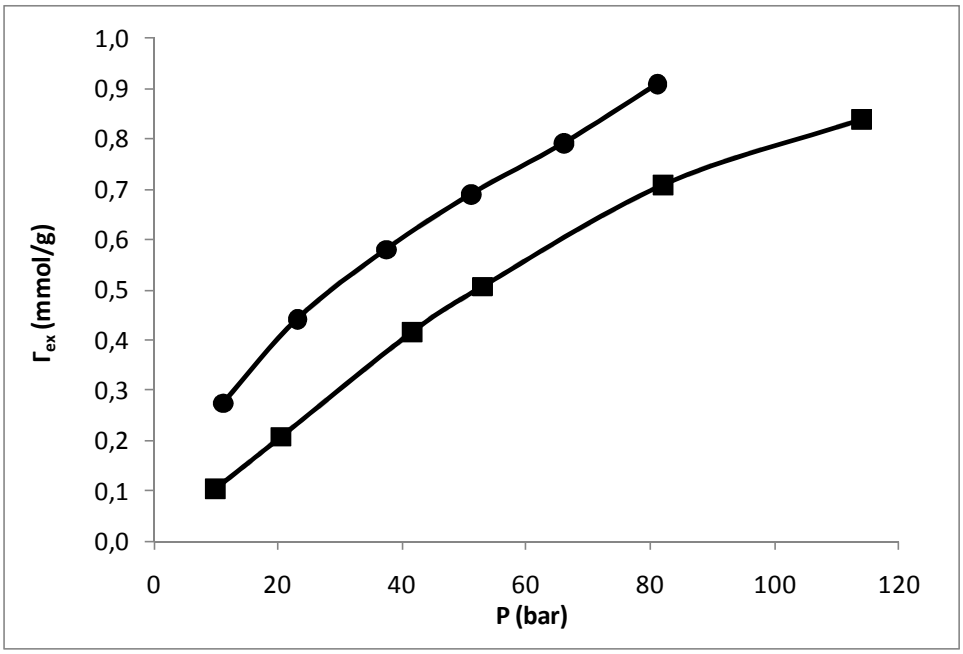


Figure 2.36 : *Isotherme d'adsorption du méthane confiné dans de la silice à 323K pour un pore de 2,5 nm par gravimétrie (●) et par simulation dans l'ensemble GCMC (■)*

L'isotherme d'adsorption issue de la simulation moléculaire semble sous-estimer les données expérimentales. La simplification de la géométrie du pore que nous avons réalisée peut expliquer ces différences mais un autre élément peut en être la cause : la valeur choisie pour ε_{sili}. Dans la littérature, il existe un très grand nombre de valeurs pour le paramètre ε_{sili}/k_B allant de 80 K (Ravikovitch 2000) à 165 K (Maddox 1997) et dépendant principalement de la forme du réseau considéré. Nous avons cherché à ajuster ce paramètre afin de retrouver les résultats expérimentaux.

La valeur de ε_{sili} / k_B défini par Galliero (Galliero 2003) est de 230 K. A 50 bar, nous avons ajusté ce paramètre afin de retrouver les résultats expérimentaux et nous avons trouvé comme nouvelle valeur 313 K, que nous avons ensuite utilisé pour le autres pressions. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

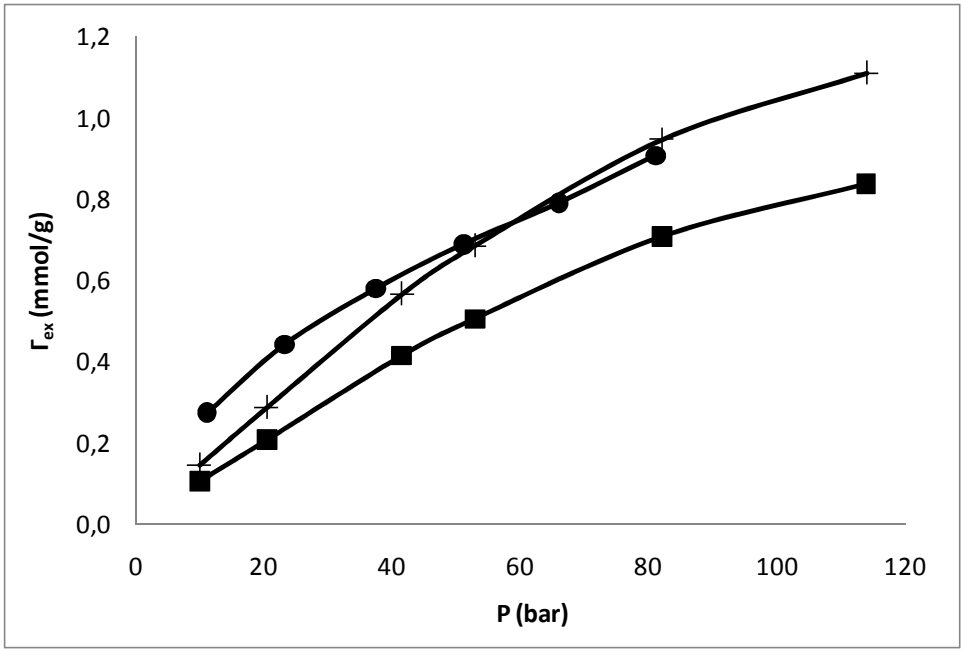


Figure 2.37 : *Ajustement du paramètre ε_{sili} / k_B (■ simulation dans l'ensemble GCMC avec ε_{sili} / k_B = 230 K ; + simulation dans l'ensemble GCMC avec ε_{sili} / k_B = 313 K ; ●résultats expérimentaux par méthode gravimétrique)*

En augmentant le paramètre ε_{sili} / k_B, ce qui correspond à augmenter l'attraction du mur sur le fluide, on retrouve bien le fait que la quantité adsorbée d'excès soit supérieure à celle obtenue sans ajustement du paramètre.

La chaleur isostérique d'adsorption du méthane sur la silice a été calculée en utilisant l'expression (2.8) pour une valeur de ε_{sili} / k_B ajustée et non-ajustée**.** La figure 2.38 les représente.

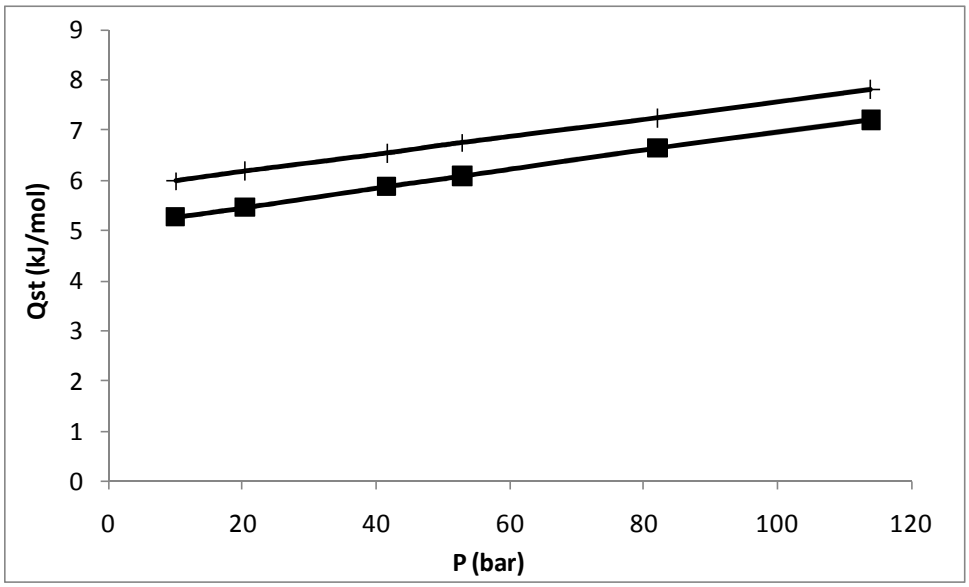


Figure 2.38 : *Chaleur isostérique d'adsorption du méthane sur la silice (■ simulation dans l'ensemble GCMC avec ε_{sili} / k_B = 230 K ;+ simulation dans l'ensemble GCMC avec ε_{sili} / k_B = 313 K)*

Pour les deux valeurs de ε_{sili} / k_B, la chaleur isostérique d'adsorption augmente légèrement avec la pression. On retrouve le fait que l'adsorption est favorisée lorsque le paramètre ε_{sili} / k_B vaut 323,13 K. On peut remarquer que cette valeur est dix fois supérieure à celle du graphite de Tan et al. (Tan 1990). Les mesures de chaleurs isostériques n'ont pas encore étaient réalisées au laboratoire mais elles devraient être confrontées aux résultats des simulations très prochainement.

Nous avons calculé par la méthode des Block Averages (Ungerer 2005) les pourcentages d'erreur obtenus en simulation dans cette étude. Les valeurs obtenues sont très faibles (entre 0,7% et 1,14% d'erreur) ; leur représentation n'apparaît donc pas sur les figures.

La simulation moléculaire de type Monte Carlo, bien que n'utilisant qu'une approximation du modèle de la silice, a permis une bonne estimation de l'isothermes d'adsorption après ajustement du paramètre d'interaction de la silice ε_{sili} / k_B. Seule une confrontation ultérieure avec l'expérience permettra de conclure sur la qualité de l'estimation de la chaleur isostérique d'adsorption.

2. Adsorption sur le charbon actif Ecosorb

Le milieu poreux considéré dans le cadre de cette étude est un charbon actif désigné sous le vocable "Ecosorb" et fourni par la société Chemviron Carbon. La figure 2.39 représente les résultats de l'analyse effectuée par l'entreprise Micromeretics concernant la caractérisation de la taille des pores par la méthode HK (Horvath 1983). La surface spécifique a été estimée à 1290 ± 30 $m^2.g^{-1}$ par la technique dite BET (Ghoufi 2009).

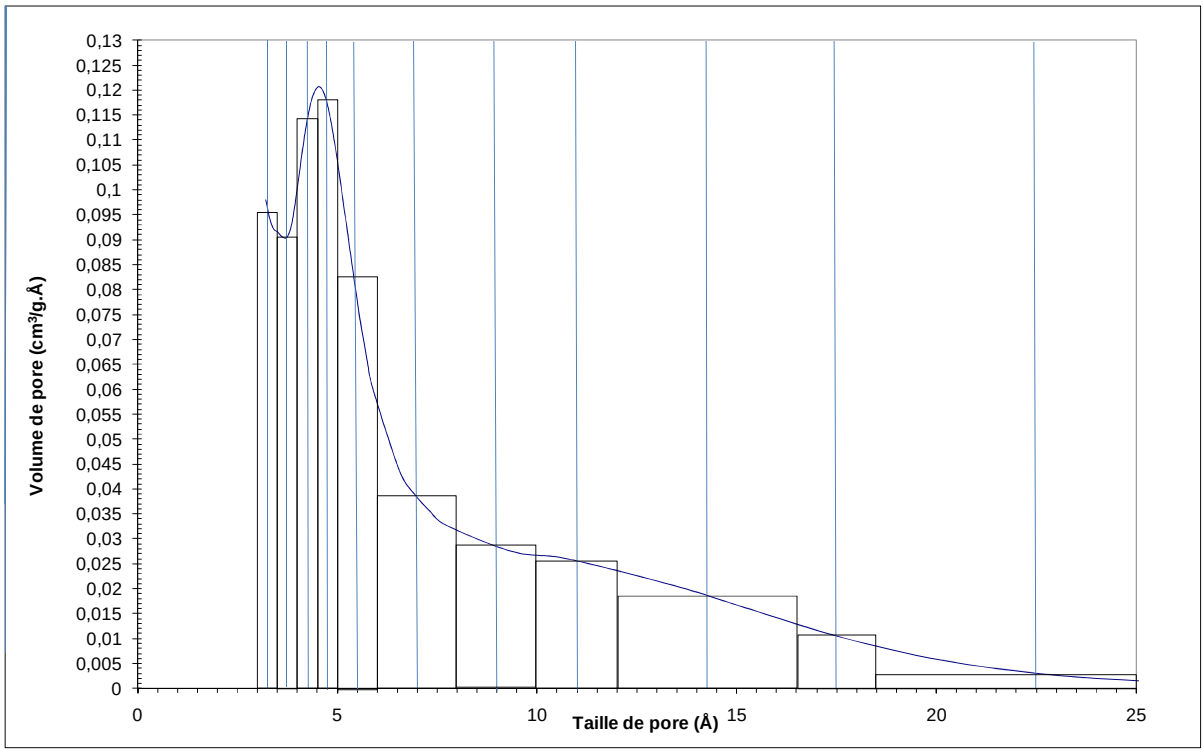


Figure 2.39 : *Représentation de la P.S.D. du charbon actif Ecosorb. En abscisse la taille de pore effective w*

La P.S.D. a été découpée de manière a utiliser la méthode des trapèzes pour déterminer en quelle quantité les différents pores sont présents. A la taille de pore indiquée sur l'axe des abscisses de la figure 2.39, il faut rajouter 3,4 Å, soit le diamètre de la molécule de graphite car Micromeretics a considéré comme taille de pore, une taille de pore effective (Kowalczyk 2005; Neimark 1997) c'est-à-dire l'espace entre extrémités de sphères de graphite (w sur la figure 2.40), alors que nous la considérons comme l'espace entre centres de gravité des atomes de carbone (Lz sur la figure 2.40).

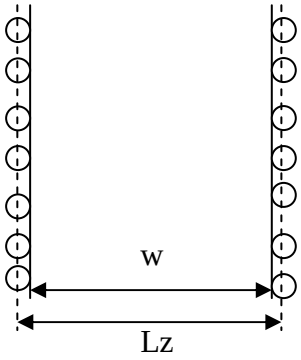


Figure 2.40 : *Représentation de la taille de pore effective (w) considérée par Micromeretics et de la taille de pore considérée dans les simulations moléculaires (Lz)*

Nous avons alors retenu comme tailles de pores pour la P.S.D. : 6,65 ; 7,15 ; 7,65 ; 8,15 ; 8,9 ; 10,4 ; 12,4 ; 14,4 ; 15,9 ; 17,65 ; 20,9 ; 25,9 Å.

Pour information, sont représentées, sur la figure 3.41, les taille de pore accessibles à l'hélium (—) et la taille de pore effective *w* (– –) en fonction de la taille de pore considérée en simulation moléculaire.

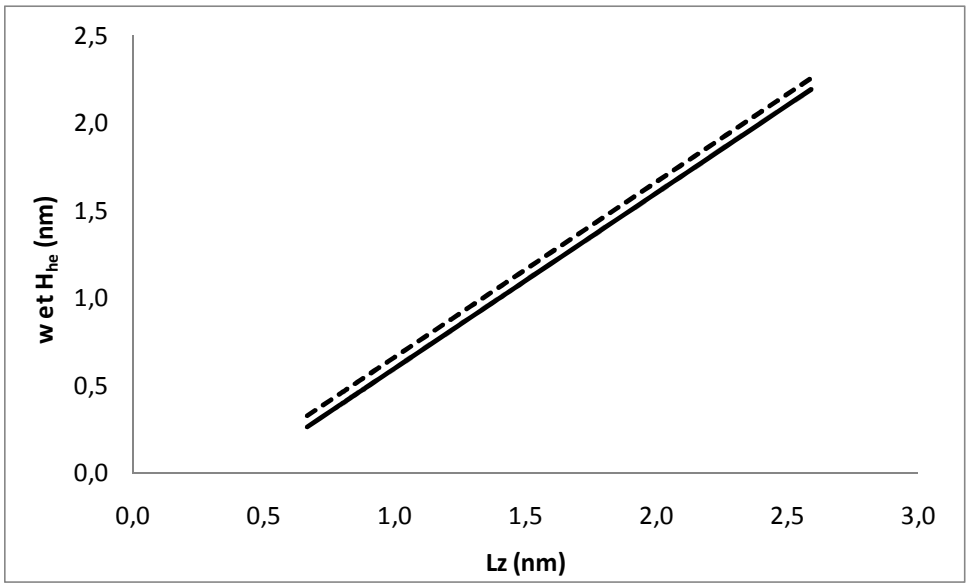


Figure 2.41 : *Représentation de la taille de pore accessible à l'hélium (—) et la taille de pore effective w (– –) en fonction de la taille de pore considérée en simulation moléculaire.*

La taille de pore accessible à l'hélium et la taille de pore effective sont très proches. Ce graphique permet de voir la différence entre les différentes tailles de pores utilisées. Ainsi, lorsque la taille de pore accessible à l'hélium ou la taille de pore effective valent un peu plus

de 1 nm, cela correspond à une taille de pore en simulation de 1,5 nm. Cela nous indique qu'une bonne définition de la taille de pore à considérer n'est pas négligeable, surtout dans les petites tailles de pores où il y a pratiquement un rapport 2 entre les ordonnées et les abscisses de la figure 2.41.

Les mesures expérimentales d'isotherme d'adsorption, effectuées au sein du laboratoire, ont été réalisées à 353 K par manométrie (Berlier 1995) pour des pressions allant de 10 à 22 bar et de 10 à 100 bar pour la méthode gravimétrique. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble GCMC, à la température d'étude expérimentale, et sur un intervalle de pression allant de 1 à 110 bar. L'interaction de type 10-4-3 représente l'interaction mur/fluide avec les paramètres de Tan et al. (Tan 1990) pour le méthane et le graphite.

Nous avons calculé la quantité adsorbée d'excès par taille de pore de la même manière que pour la silice (cf. (2.15)). La quantité adsorbée totale pour chaque pression est calculée de la manière suivante :

$$\Gamma_{excès} = \sum_i \frac{\Gamma_{excès}(w_i)}{w_i} \times PSD \times \Delta(w_i) \qquad (2.16)$$

où w est la taille de pore effective, PSD le volume du pore de largeur w et $\Delta(w)$ la largeur du rectangle centré sur w (cf. fig. 2.39).

Les résultats obtenus par simulation et par expérimentation sont représentés sur la figure suivante :

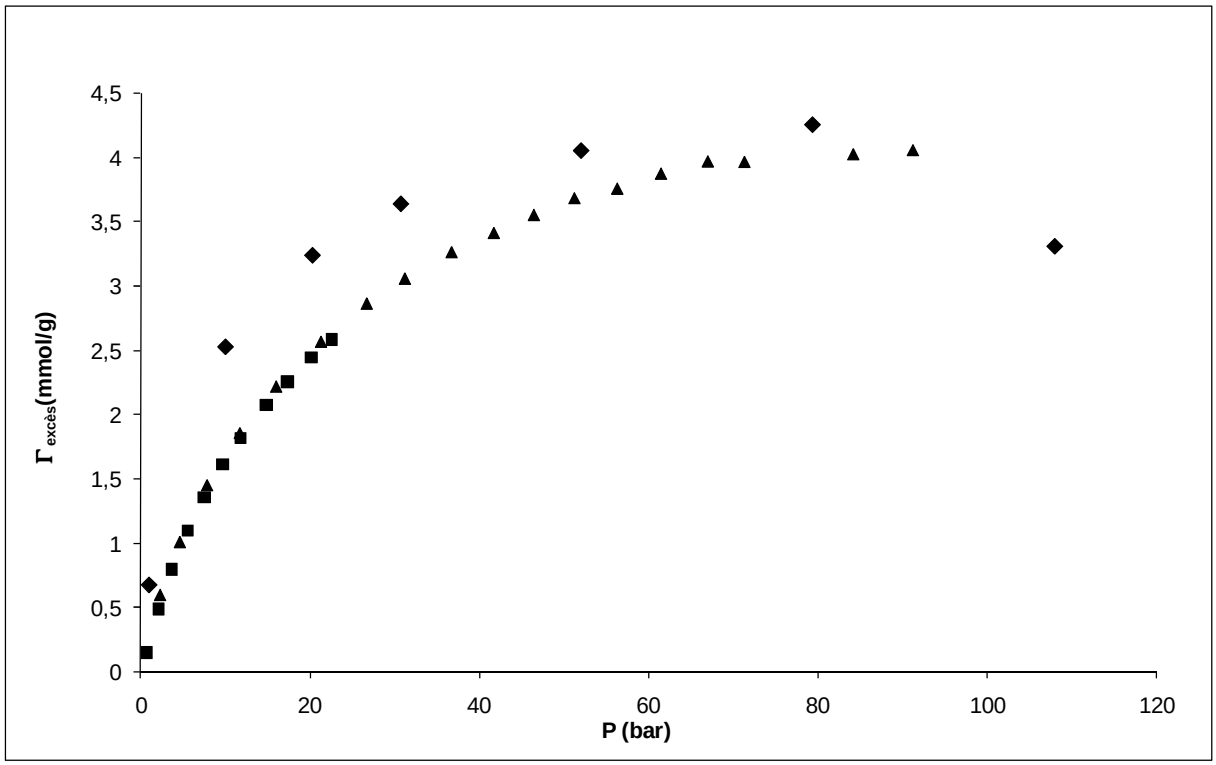


Figure 2.42 : *Isothermes d'adsorption du méthane sur du charbon actif obtenues par manométrie (■ , gravimétrie (▲) et par simulation dans l'ensemble GCMC (◆)*

La méthode manométrique n'étant pas encore calibrée pour les hautes pressions, les mesures sont faites jusqu'à une vingtaine de bars ; sur cet intervalle, les données sont en très bon accord avec celles obtenues par méthode gravimétrique.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, bien qu'ils surestiment légèrement ces derniers aux plus faibles pressions. On retrouve cette observation dans l'article de Do et al. (Do 2005) qui proposent d'utiliser un facteur d'ajustement dans la règle de Lorentz-Berthelot (1.38), utilisée pour déterminer les paramètres d'interactions croisés, afin de compenser cette surestimation.

En ce qui concerne l'isotherme issue de la simulation moléculaire, on retrouve l'allure atypique des isothermes d'adsorption du méthane supercritique sur du graphite à 273 K, issues de l'article de Kowalczyk et al. (Kowalczyk 2005) : l'isotherme d'adsorption présente un maximum peu marqué avant de décroître aux plus fortes pressions. A ces plus hautes pressions, le méthane s'adsorbe de moins en moins. En augmentant la pression, la densité moyenne de la couche adsorbée ne varie plus ou très peu alors que la densité bulk croit toujours. On se retrouve donc, à soustraire dans la quantité adsorbée d'excès une quantité

qui continue d'augmenter à une quantité qui reste constante. C'est ce qui explique le fait que les quantités adsorbées d'excès aux fortes pressions diminuent.

Les résultats dépendent beaucoup du découpage de la P.S.D. En effet, cette dernière (fig. 2.39) présente un minimum aux faibles tailles de pore puis un maximum avant de décroître jusqu'aux grandes tailles de pore. On peut se demander si le premier minimum est un artefact de calcul et si ce n'est pas le cas avec quelle précision doit-on tenir compte de ces valeurs aux faibles tailles de pore. Concrètement, doit-on prendre les pores de longueurs 6,65 et 7,15 Å dans le découpage de la P.S.D. ? Et si oui, quelle est l'erreur sur leur volume de pore ?

Dans ce cas, la simulation moléculaire permet une nouvelle fois d'avoir une bonne estimation des résultats expérimentaux à conditions que le milieu poreux soit parfaitement caractérisé.

VIII. Conclusions

Au cours des différentes études menées dans ce chapitre, nous avons pu constater que la description du pore par un potentiel intégré de type 10-4-3, 9-3 ou 10-4 se rapprochait d'une description « Tout Atome » mais que le choix de l'interaction mur/fluide influençait les résultats d'adsorption du méthane confiné dans un pore de graphite; l'interaction de type 10-4-3 ou 10-4 étant beaucoup plus attractive que celle de type 9-3. Nous avons également pu observer le méthane confiné à l'état gazeux, liquide ou solide mettant ainsi en évidence l'influence des conditions thermodynamiques sur la distribution du fluide dans le pore. En observant le phénomène de condensation capillaire, nous avons pu noter que celle-ci se produisait avant la pression de saturation, autant pour un micropore que pour un mésopore. La chaleur isostérique nous a permis de déterminer une taille de pore préférentielle à l'adsorption et elle pourra être confrontée, dans un futur proche, à celle obtenue en expérimentation au sein de notre laboratoire. En comparant nos isothermes d'adsorption à celles expérimentales, de la littérature ou issues de notre laboratoire, nous en avons déduit que la parfaite caractérisation du milieu poreux était essentielle à la bonne estimation des résultats par simulation moléculaire.

IX. Références bibliographiques

Alcañiz-Monge, J., D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, (**2009**) "Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons". Microporous and Mesoporous Materials, *124*(1-3): 110-116

Berlier, K, J Bougard, and M-G Olivier, (**1995**) "Automatic measurement of isotherms of adsorption on microporous media in large ranges of pressure and temperature". Meas. Sci. Technol, *6*: 107-113

Bhatia, S., and A.L. Myers, (**2006**) "Optimum conditions for storage". Langmuir, *22*: 1688-1700

Birkett, G. R., and D. D. Do, (**2006**) "Correct procedures for the calculation of heats of adsorption for heterogeneous adsorbents from molecular simulation". Langmuir, *22*: 9976-9981

Cao, D. , W. Wang, Z. Shen, and J. Chen, (**2002**) "Determination of pore size distribution and adsorption of methane and CCl4 on activated carbon by molecular simulation". Carbon, *40*(13): 2359-2365

Chen, X. S., B. McEnaney, T. J. Mays, J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, (**1997**) "Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons". Carbon, *35*(9): 1251-1258

Christenson, H. K., R. G. Horn, and J. N. Israelachvili, (**1982**) "Measurement of forces due to structure in hydrocarbon liquids". Journal of Colloid and Interface Science, *88*(1): 79-88

Colombani, J., G. Galliero, B. Duguay, J.-P. Caltagirone, F. Montel, and P.A. Bopp, (**2003**) "Molecular dynamics study of thermal diffusion in a binary mixture of alkanes trapped in a slit pore". Phil. Mag., *83*: 2087-2095

Cracknell, R. F., P. Gordon, and K. E. Gubbins, (**1993**) "Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage". Journal of Physical Chemistry, *97*(2): 494-499

Do, D.D., and H.D. Do, (**2005**) "Comparative adsoprtion of spherical argon and flexible n-butane in carbon slit pores.". Colloids and Surfaces A, *252*: 7-20

Galliero, G., (**2003**) "Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique moléculaire", BORDEAUX 1.

Galliero, G., (**2010**) Unpublished work, Laboratoire des Fluides Complexes, Pau.

Ghoufi, A., L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vincent, P. L. Llewellyn, and G. Maurin, (**2009**) "Adsorption of CO2, CH4 and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements". Microporous and Mesoporous Materials, *119*(1-3): 117-128

Gigras, A., S. Bhatia, A.V. Anil Kumar, and A. L. Myers, (**2007**) "Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen stotage in carbons". Carbon: 1043-1050

He, Y., and N.A. Seaton, (**2005**) "Monte Carlo simulation and pore-size distribution analysis of the isosteric heat of adsorption of methane in activated carbon". Langmuir, *21*: 8297-8301

Heuchel, M., G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton, (**1999**) "Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment". Langmuir, *15*(25): 8695-8705

Horvath, G., and K. Kawazoe, (**1983**) "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon". Journal of Chemical Engineering of Japan, *16*(6): 470-475

Kim, J.H., S. B. Yoon, J.-Y. Kim, Y. B. Chae, and J.-S. Yu, (**2008**) "Synthesis of monodisperse silica spheres with solid core and mesoporous shell: Morphological control of mesopores". Colloids and Surfaces A, *313-314*: 77-81

Kowalczyk, P., H. Tanaka, K. Kaneko, A.P. Terzyk, and D.D. Do, (**2005**) "Grand canonical Monte Carlo simulation study of methane adsorption at an open graphite surface and in slitlike carbon pores at 273 K". Langmuir, *21*: 5639-5646

Lozano-Castelló, D., J. Alcañiz-Monge, M. A. De La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, (**2002**) "Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials". Fuel, *81*(14): 1777-1803

Maddox, M. W., J. P. Olivier, and K. E. Gubbins, (**1997**) "Characterization of MCM-41 using molecular simulation: Heterogeneity effects". Langmuir, *13*(6): 1737-1745

Martin, M.G., and J.I. Siepmann, (**1998**) "Transferable potentails for Phase Equilibria. 1. United-Atom description of n-alkanes ". J. Phys. Chem. B., *102*: 2569-2577

Matranga, K. R., A. L. Myers, and E. D. Glandt, (**1992**) "Storage of natural gas by adsorption on activated carbon". Chemical Engineering science, *47*(7): 1569-1579

Myers, A. L., J.A. Calles, and G. Calleja, (**1997**) "Comparison of molecular simulation of adsorption with experiment". Adsorption, *3*: 107-115

Neimark, A. V., and P. I. Ravikovitch, (**1997**) "Calibration of pore volume in adsorption experiments and theoretical models". Langmuir, *13*: 5148-5160

Nicholson, D., and K. E. Gubbins, (**1996**) "Separation of carbon dioxide-methane mixtures by adsorption: Effects of geometry and energetics on selectivity". Journal of Chemical Physics, *104*(20): 8126-8134

NIST, http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

Ravikovitch, P. I., A. Vishnyakov, R. Russo, and A. V. Neimark, (**2000**) "Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N2, Ar, and CO2 adsorption isotherms". Langmuir, *16*(5): 2311-2320

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., (**1999**) "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications.": Acaemic Press

Schindler, B. J., and M. D. LeVan, (**2008**) "The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores". Carbon, *46*(4): 644-648

Steele, W. A. , (**1974**) "The Interaction of Gases with Solid Surfaces": Pergamon Press: Oxford

Tan, Z., and K. E. Gubbins, (**1990**) "Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures". Journal of Physical Chemistry, *94*(15): 6061-6069

Ungerer, P., B. Tavitian, and A. Boutin, (**2005**) "Applications of molecular simulation in the oil and gas industry": IFP.

Vuong, T., and P.A. Monson, (**1996**) "Monte Carlo simulation of heats of adsorption in heterogeneous solids". Langmuir, *12*: 5425-5432

Yoon, S. B., J.-Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Park, K. R. Yoon, S.-K. Park, and J.-S. Yu, (**2007**) "Synthesis of monodisperse spherical silica particles with solid core and mesoporous shell: mesopore channels perpendicular to the surface". Journal of Materials Chemistry, *17*: 1758–1761

Chapitre 3 :

ETUDE D'ALCANES LINEAIRES DE PLUS LONGUE CHAINE

I. INTRODUCTION

L'adsorption d'alcanes est un phénomène important dans de nombreux domaines d'applications comme la lubrification, les adhésifs, la purification et le stockage de gaz naturel et le craquage catalytique d'huiles lourdes.

Avec l'amélioration de l'outil informatique, notamment en tant de calcul, et des algorithmes de modélisation, les simulations moléculaires ont pu s'étendre à des systèmes plus larges et ceci avec une meilleur précision. Elles permettent également, comme nous allons le voir dans ce chapitre, d'observer l'orientation des molécules en plus de la distribution du fluide confiné dans un pore. Les isothermes d'adsorption des alcanes simulées peuvent ainsi apporter des informations complémentaires aux études expérimentales.

Dans ce chapitre vont être étudiées la distribution et l'orientation de l'éthane, du propane et du butane confinés dans un pore de graphite. Le choix des conditions thermodynamiques a été établi en fonction d'une future confrontation entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux qui seront réalisés au sein de notre laboratoire.

Cependant, les algorithmes, vus au chapitre 1, diffèrent en ce qui concerne les chaînes d'alcanes plus longues. Ce chapitre commence donc par la description d'un nouvel algorithme. Un nouveau paramètre, caractéristique de l'orientation des molécules est également défini.

II. Définition de nouveaux outils adaptés aux chaînes longues

L'insertion d'une chaîne plus longue dans le système nécessite un nouvel algorithme, décrit ci-après. De plus, au-delà du méthane, les chaînes d'alcanes s'allongeant il est possible d'obtenir une information concernant l'orientation de la chaîne.

1. Les biais statistiques

La probabilité d'acceptation d'une insertion aléatoire d'une longue molécule dans un fluide est généralement très faible. En effet, lorsqu'on étudie un système de molécules à longue chaîne, la probabilité qu'elles se chevauchent est très élevée et la probabilité d'acceptation d'insertion devient alors très petite. Pour éviter ce problème, nous utilisons des techniques de *biais statistiques*, c'est-à-dire que nous biaisons la probabilité de générer une conformation en construisant la molécule atome par atome, chaque nouvel atome étant inséré à une position ayant le facteur de Boltzmann le plus élevé. On augmente ainsi la probabilité d'acceptation du déplacement de la molécule puisqu'on vérifie à chaque étape que le nouvel atome soit accepté ou non. Cette procédure est connue sous le nom d'algorithme de Rosenbluth (Frenkel 2002), décrit ci-après en suivant le développement de Faure (Faure 2007).

Les techniques des biais statistiques introduisent un biais dans le principe de micro-réversibilité afin d'augmenter l'efficacité des mouvements en réduisant la probabilité de tenter des mouvements amenant à des configurations irréalistes énergétiquement. Ce biais est corrigé ensuite afin de conserver la micro-réversibilité.

De manière générale, un mouvement permet de générer un état n à partir d'un état a avec la probabilité :

$$\alpha(a \to n) = f\left[U(n)\right] \tag{3.1}$$

De même, le mouvement inverse donne :

$$\alpha(n \to a) = f\left[U(a)\right] \tag{3.2}$$

En appliquant le principe de micro-réversibilité (1.19), il vient :

$$\frac{P_{acc}(a \to n)}{P_{acc}(n \to a)} = \frac{f\left[U(a)\right]}{f\left[U(n)\right]} \exp(-\beta(U(n) - U(a))) \tag{3.3}$$

où la fonction de biais f reste à expliciter.

Généralement, un biais configurationnel consiste à sélectionner l'état final parmi une présélection de configurations générées aléatoirement. Ainsi, la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a dépend de la présélection. Pour respecter le principe de micro-réversibilité, il faut donc calculer la probabilité de générer, de la même manière l'état a à partir de l'état n. C'est le débiaisage.

En utilisant le biais configurationnel, l'algorithme d'insertion d'une particule est le suivant :

1. Le premier segment de la chaîne est inséré aléatoirement et son énergie calculée.
2. Pour les segments suivants, k vecteurs distribués uniformément sur une sphère unitaire sont générés aléatoirement.
3. L'énergie totale de chaque nouvelle configuration est alors évaluée.
4. Une configuration i est choisie parmi les k possibilités selon sa probabilité :

$$\alpha(a \to n) = \frac{\exp(-\beta U_i(n))}{\sum_{i=1}^{k} \exp(-\beta U_i(n))} \tag{3.4}$$

où $U_i(n)$ est l'énergie totale et $\sum_{i=1}^{k} \exp(-\beta U_i(n)) = W(n)$ est appelé le facteur de Rosenbluth pour la configuration (n). Il apparaît clairement que la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a est dépendante des k configurations choisies aléatoirement. Pour respecter la condition de micro-réversibilité, il est nécessaire de connaître la probabilité de retour : $\alpha(n \to a)$.

5. Le débiaisage : le mouvement inverse est effectué.

Les étapes 2 et 3 sont reproduites en prenant l'état n comme état de départ, et l'état a comme état d'arrivée. A l'étape 2, k-1 configurations sont générées aléatoirement en plus de la configuration d'arrivée a. Il est possible d'évaluer la probabilité $\alpha(n \to a)$ par :

$$\alpha(n \to a) = \frac{\exp(-\beta U_i(a))}{\exp(-\beta U_i(a)) + \sum_{i=1}^{k-i} \exp(-\beta U_i(a))} \tag{3.5}$$

où le membre de droite du dénominateur est le facteur de Rosenbluth lié au mouvement retour $W(a)$.

6. La destruction est alors acceptée avec la probabilité :

$$P_{acc}(a \to n) = \min(1, \frac{W(n)}{W(a)}) \tag{3.6}$$

Parmi les k essais testés pour la nouvelle configuration, la solution la plus stable énergétiquement aura de plus grandes chances d'être sélectionnée. Par ce biais, l'algorithme se dote d'un outil permettant d'augmenter la probabilité d'accepter une insertion.

Pour illustrer, ce biais configurationnel, prenons une chaîne de six segments existant auxquels il faut ajouter les suivants comme illustré sur la figure 3.1:

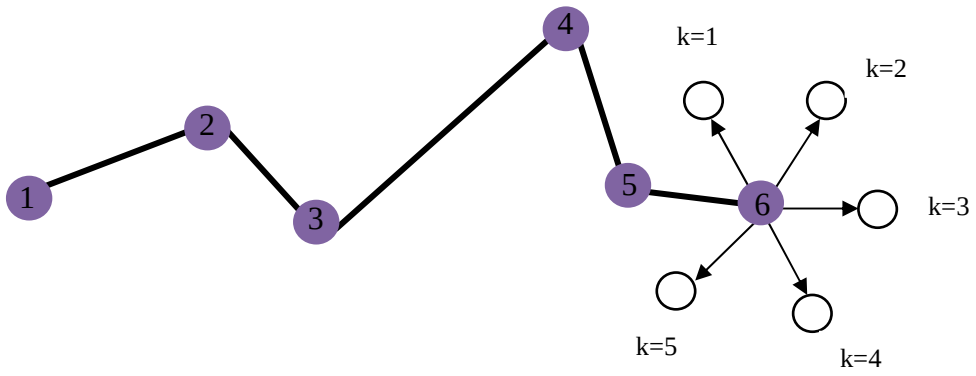


Figure 3.1 : *Choix du septième atome par le biais configurationnel*

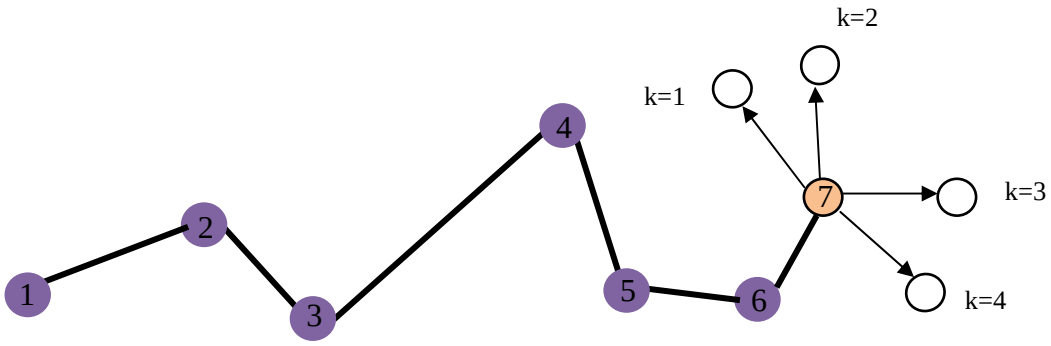


Figure 3.2 : *Choix du huitième atome par le biais configurationnel*

Une fois l'atome 7 choisi, on fait de même pour générer l'atome suivant. Et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la molécule soit recréée.

Ce biais statistique est utilisé en complément des déplacements de particules et de l'augmentation de volume en ($NP_{//}T$), (NVT) mais également dans l'ensemble Grand Canonique (Frenkel 2002).

2. Le paramètre d'orientation

Plus le fluide est dense, plus il se structure. Du fait de la présence de beaucoup de particules dans le pore, il est intéressant de regarder comment chaque molécule s'oriente.

Un des paramètres permettant de connaître l'orientation des molécules est le paramètre S proposé par Severson et al. (Severson 2007) et défini comme suit:

$$S = \frac{3\left\langle \cos^2 \theta \right\rangle - 1}{2} \tag{3.7}$$

L'angle θ correspond à l'angle entre le vecteur, défini entre le premier et le dernier atome de la chaîne, et l'axe Oz. Ainsi, si toutes les molécules sont perpendiculaires à la paroi solide, $S = 1$. Si elles sont parallèles $S = -0{,}5$ et $S = 0$ lorsqu'elles sont aléatoirement orientées.

III. Etude du méthane

Afin de pouvoir étudier la distribution dans des pores plans des différents alcanes présents dans les effluents et donc de les comparer, il est naturel de commencer avec la plus petite chaîne : le méthane.

Dans le but de pouvoir comparer les isothermes d'adsorption des différents alcanes, nous nous avons choisi de les étudier à même température équivalente t (3.8). Cette température relative permet aux différents composés comparés d'avoir la même distance relative entre leur point triple et critique respectifs. Cette température équivalente, issue de l'article de Do et al. (Do 2005), a pour expression :

$$t = \frac{T - T_{tr}}{T_c - T_{tr}} \qquad (3.8)$$

où T est la température imposée en simulation, T_{tr} est la température du point triple et T_c est la température du point critique.

La température d'étude du propane a été fixée à 323 K dans l'éventualité d'une comparaison entre expérience manométrique, effectuée au sein du laboratoire, et simulation. En effet, le manomètre utilisé en expérimentation est calibré à cette température. Connaissant la température du point triple $T_{tr} = 85K$ et la température du point critique $T_c = 369{,}9K$ du propane, nous en avons déduit la température réduite à utiliser soit $t = 0{,}835$. Afin d'avoir la même température réduite pour tous les composés et connaissant leurs valeurs de T_{tr} et T_c , nous en avons déduit la température imposée en simulation T .

Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble GCMC pendant 200 000 cycles : 100 000 cycles pour équilibrer le système et 100 000 de production.

Les valeurs de T_{tr} et T_c , issues du NIST (NIST), et les valeurs de T obtenues, sont résumées dans le tableau suivant :

	T_{tr} (K)	T_c (K)	T (K)
Méthane	90,67	190,6	174
Ethane	91	305,3	270
Propane	85	369,9	323
Butane	134,6	425	377
Pentane	143,46	469,8	416

Tableau 3.1 : *Valeurs des températures utilisées dans l'expression de* t *(3.8).*

La pression de saturation du méthane étant de 26,8 bar à 174 K, les pressions de l'étude vont de 1 bar à 26 bar. Nous avons choisi l'interaction de type 9-3 afin de matérialiser l'interaction entre le solide et le fluide et avons pris comme paramètres pour le graphite les valeurs issues de l'article de Tan et al. (Tan 1990): $\sigma_{ss} = 3{,}4$ Å et $\varepsilon_{ss} / k_B = 28K$, et pour le méthane les valeurs issues de l'article de Martin et al.(Martin 1998) : $\sigma_{CH4} = 3{,}7327$Å et $\varepsilon_{CH3} / k_B = 149{,}92K$.

Nous avons dans un premier temps étudié l'effet du confinement géométrique sur la distribution du fluide dans le pore puis dans un second temps, l'effet de la pression en fixant la taille de pore.

1. Influence du confinement sur la distribution du méthane

Afin d'étudier l'effet du confinement géométrique sur la distribution du fluide, nous nous sommes fixés, pour une pression de 10 bar, quatre tailles de pore : 1 nm, 1,5 nm, 2 nm et 5 nm, allant ainsi de milieux microporeux à mesoporeux. Nous conserverons ces tailles de pore pour les autres alcanes.

Sur la figure 3.3 sont représentés les profils de densité en fonction de la taille de pore pour les 4 tailles de pores sélectionnées. Nous distinguons clairement sur cette figure les différentes couches adsorbées. La distribution du fluide présente la même tendance que celle observée au chapitre 2 (cf. fig. 2.9) mais à la différence que lorsqu'on passe d'un pore de 5 nm à 1 nm la valeur des maxima est multipliée par 2. Ici nous ne sommes pas dans la même configuration qu'en ($NP_{//}T$+NVT). En effet, les simulations étant effectuées dans l'ensemble GCMC tout se passe comme si les quatre pores étaient connectés en équilibre.

A 5 nm et 1 nm, les densités au centre du pore sont très faibles. Pour le pore de 5 nm cela est dû au fait que l'attraction des murs sur le fluide diminue du fait de l'éloignement des parois. Pour celui de 1 nm, cela s'explique par le fait que le pore étant très petit et les couches adsorbées près des parois très denses (2 fois plus dense que celles à 5 nm), il n'y a plus de place pour insérer plus de molécules de méthane au centre du pore.

Sur la figure 3.4 est représentée la densité moyenne du méthane en fonction de la taille de pore. On y voit clairement l'influence de la taille du pore sur la densité moyenne pour les géométries microporeuses. En effet, la densité moyenne augmente fortement lorsqu'on diminue la taille de pore. A 5 nm (milieu mesoporeux), la densité est déjà 5 fois plus élevée que celle du bulk et à 1 nm (milieu microporeux), plus de 40 fois supérieure à celle du bulk.

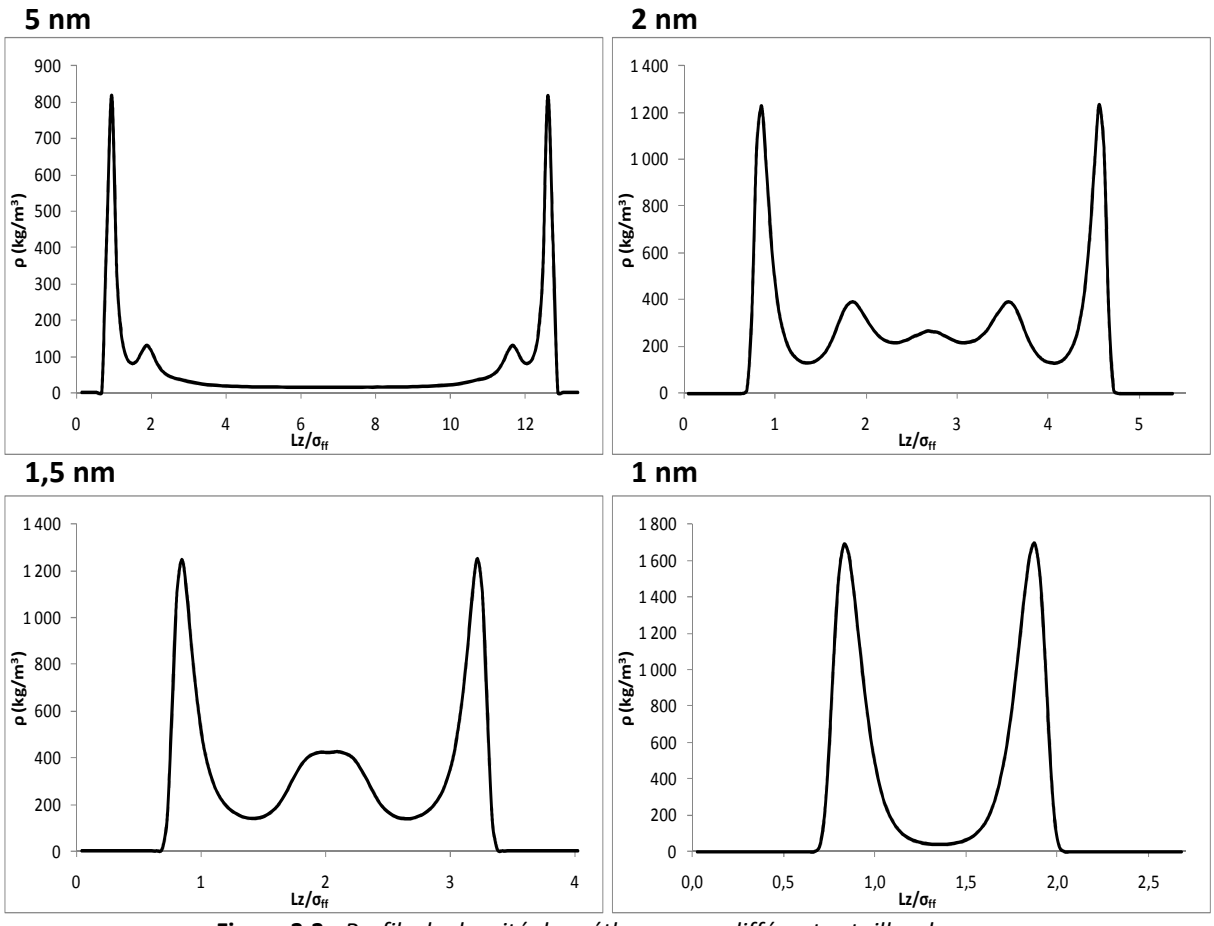


Figure 3.3 : *Profils de densité du méthane pour différentes tailles de pore*

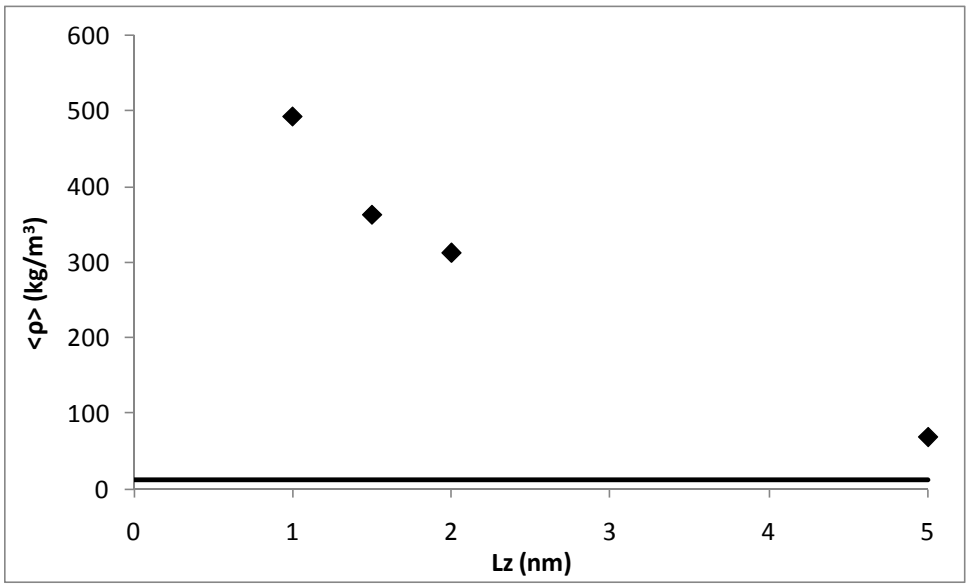


Figure 3.4 : *Représentation de la densité moyenne (◆) en fonction de la taille de pore et de la densité bulk (━)*

2. Influence de la pression sur la distribution du méthane

Nous avons fixé la taille du pore à 2 nm, qui est la limite entre les micropores et les mésopores, pour regarder l'influence de la pression.

Comme observé précédemment au chapitre 2, sous l'effet de la pression, le fluide se structure en couches.

A 26 bar, lorsqu'on est très proche de la pression de saturation, la structuration du méthane sur la figure 3.5 rappelle celle du méthane liquide au chapitre 2 (cf. fig. 2.14). On peut également remarquer que les profils à 15, 20 et 26 bar sont sensiblement les mêmes et que les densités moyennes sont très proches. Ceci étant dû au fait que le méthane a saturé dans le pore à ces pressions et que la condensation capillaire s'est produite.

Sur la figure 3.6 est représentée la densité moyenne du méthane en fonction de la taille de pore. Plus on augmente la pression, plus la densité moyenne est élevée jusqu'à atteindre près de 10 fois la densité bulk aux hautes pressions. On peut vérifier l'hypothèse émise précédemment, à savoir que le pore a été saturé par le méthane et que la condensation capillaire a eu lieu entre 5 et 10 bar.

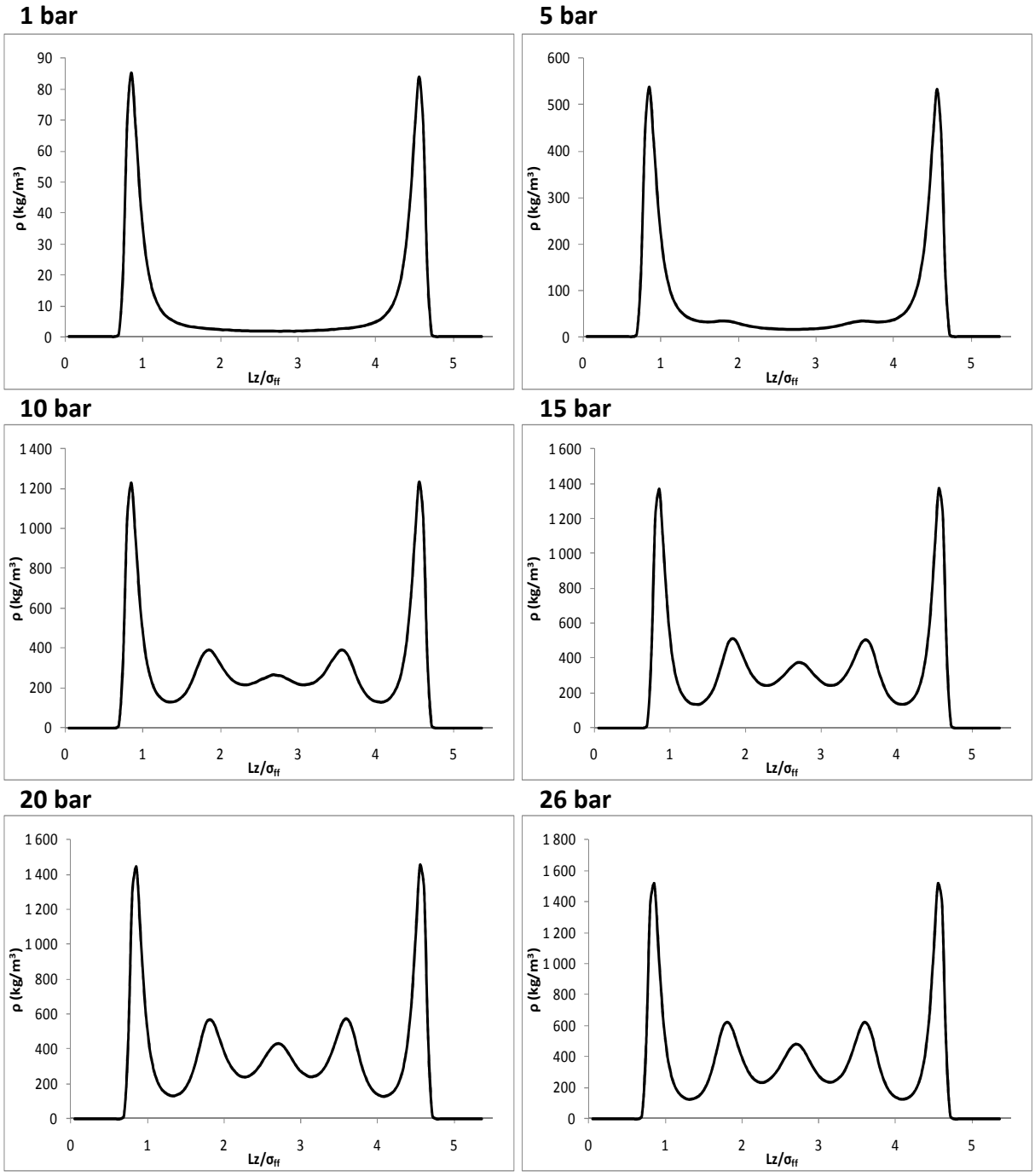


Figure 3.5 : *Profils de densité du méthane pour différentes pressions dans le pore de 2 nm.*

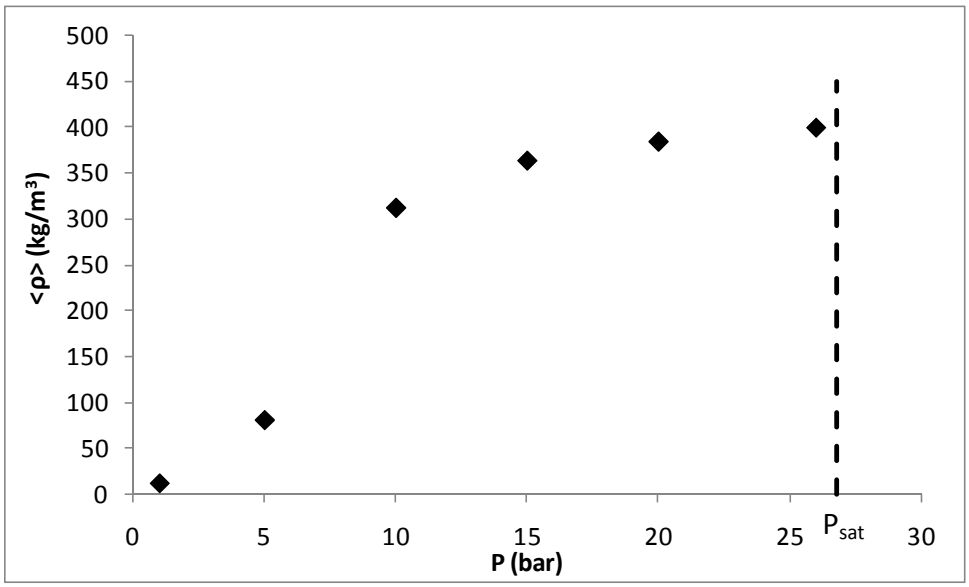


Figure 3.6 : *Représentation de la densité moyenne de méthane (◆) en fonction de la pression dans le pore de 2 nm.*

IV. Etude de l'éthane

Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble GCMC pendant 200 000 cycles. La température correspondant à $t = 0{,}835$ pour l'éthane est 270 K et la pression de saturation à cette température est 22,1 bar. La gamme des pressions d'étude va de 1 bar jusqu'à 20 bar. L'éthane est modélisé par deux sphères de Lennard-Jones, chacune représentant un segment CH3. Les paramètres d'interaction pour le groupe CH_3 sont ceux de l'article de Martin et al.(Martin 1998) : $\sigma_{CH3} = 3{,}75$ Å et $\varepsilon_{CH3} / k_B = 98K$.

1. Influence du confinement géométrique sur la distribution et l'orientation de l'éthane

A l'instar de l'étude du méthane, les tailles de pores sont 5 nm, 2 nm, 1,5 nm et 1 nm et la pression est fixée à 10 bar pour étudier la répartition et l'orientation de l'éthane dans un pore plan.

Sur la figure 3.7, on retrouve qualitativement le même comportement c'est-à-dire la même allure des pics d'adsorption que le méthane. Par contre, les maxima de densité sont beaucoup moins élevés pour l'éthane. De plus pour le pore de 1 nm de large, l'éthane est plus dense au centre du pore par rapport au profil de méthane correspondant. L'encombrement stérique de l'éthane étant plus important que pour le méthane à cette très petite taille de pore, la délimitation entre les couches de molécules sur les parois et le centre du pore est difficile à définir. Ainsi, les molécules dont le centre de gravité est considéré au centre du pore peuvent avoir un segment CH_3 collé à la première couche de molécules. L'encombrement stérique permet ainsi d'expliquer la différence de comportement entre les deux fluides.

En plus de la distribution de l'éthane dans le pore, on peut maintenant être renseigné sur l'orientation de celui-ci. Les profils d'orientation sont représentés sur la figure 3.8. Pour les quatre pores, les molécules le long des parois sont parallèles au mur, le paramètre S valant -0,5. Les minima présents pour chaque pore correspondent aux premiers pics d'adsorption sur les profils de densité de la figure 3.7. Lorsqu'on passe d'un pore de 5 nm à 1,5 nm, le paramètre s'éloigne de zéro indiquant que les molécules s'orientent. Par contre, au centre du pore de 1 nm de large, il tend vers 0 indiquant que les molécules sont orientées de

manière aléatoire. Ceci étant du, comme expliqué précédemment à l'encombrement stérique des molécules.

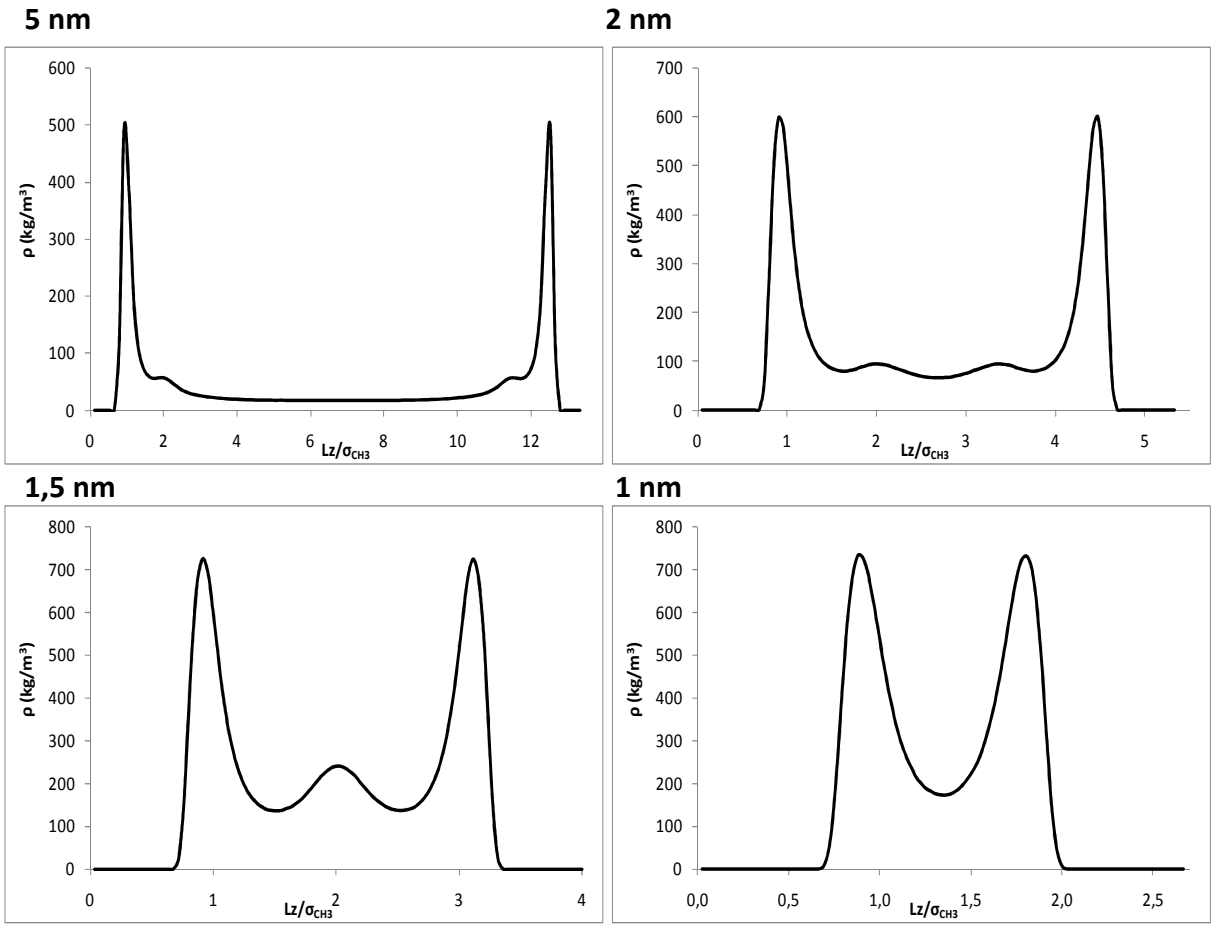


Figure 3.7 : *Profils de densité de l'éthane pour différentes tailles de pore à 10 bar et 270 K*

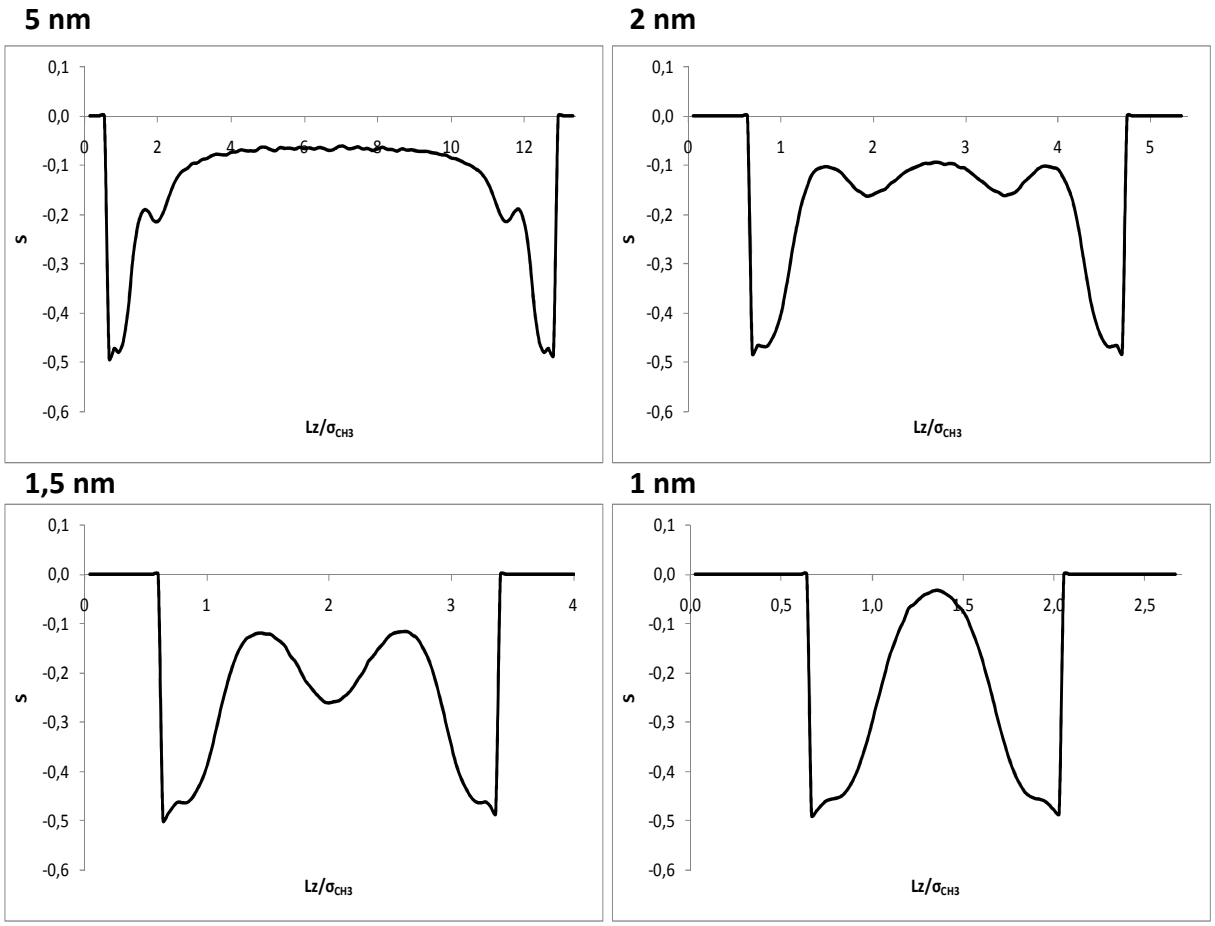


Figure 3.8 : *Profils d'orientation de l'éthane pour différentes tailles de pore à 10 bar et 270 K*

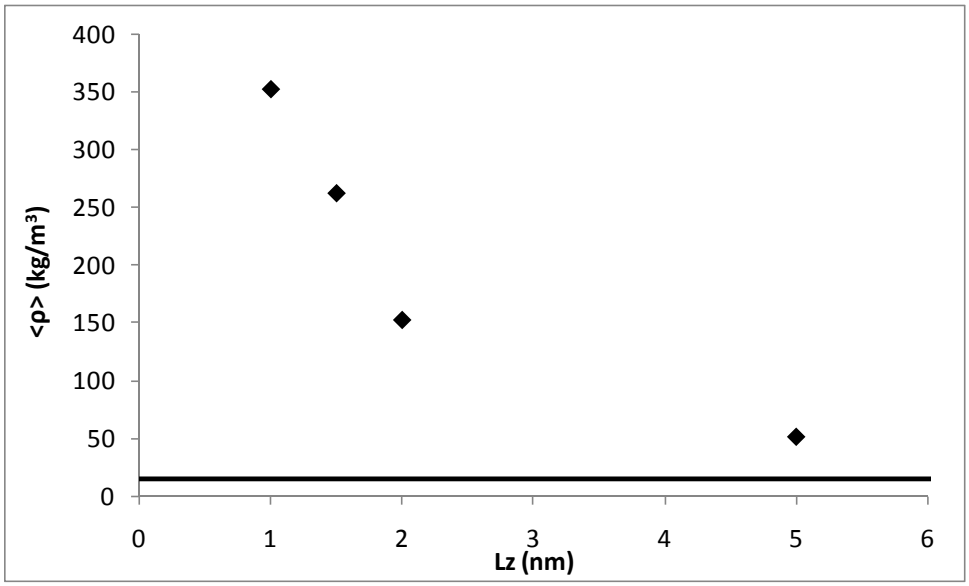


Figure 3.9 : *Représentation de la densité moyenne de l'éthane (◆) en fonction de la taille de pore et de la densité bulk (—) à 10 bar et 270 K*

La densité moyenne de l'éthane en fonction de la taille du pore (fig. 3.9) présente le même comportement que celle du méthane mais augmente beaucoup plus fortement lorsque la taille de pore passe en dessous de 2 nm (domaine des micropores).

2. Influence de la pression sur la distribution et l'orientation de l'éthane

Nous avons représenté les profils de densité et d'orientation pour le pore de 2 nm à 1 bar, 10 bar et 20 bar. La pression a sur l'éthane un effet similaire à celui observé sur le méthane : elle structure le fluide à l'intérieur du pore mais tout de même de façon moins importante. A 20 bar, sur la figure 3.10, on peut voir qu'il n'y a que deux maxima secondaires contrairement au méthane qui à 26 bar, en présente trois. La densité moyenne de l'éthane dans le pore augmente avec la pression (cf. fig. 3.11). Cependant, à la différence du méthane, on n'observe pas de saut de densité, c'est-à-dire pas de condensation capillaire et la saturation du pore ne semble toujours pas avoir été atteinte à 20 bar.

Concernant l'orientation, on constate sur la figure 3.11 que, comme pour le méthane, les deux couches contre les parois sont orientées parallèlement à celles-ci. Par contre, au centre du pore, on peut voir que l'on passe d'un état complètement aléatoire à 1 bar (le paramètre d'orientation oscillant autour de zéro) à un état qui s'oriente progressivement avec la pression (état plus dense); ce que l'on n'observe pas quand le confinement augmente. Le confinement géométrique et la pression structurent le fluide mais pas de la même manière.

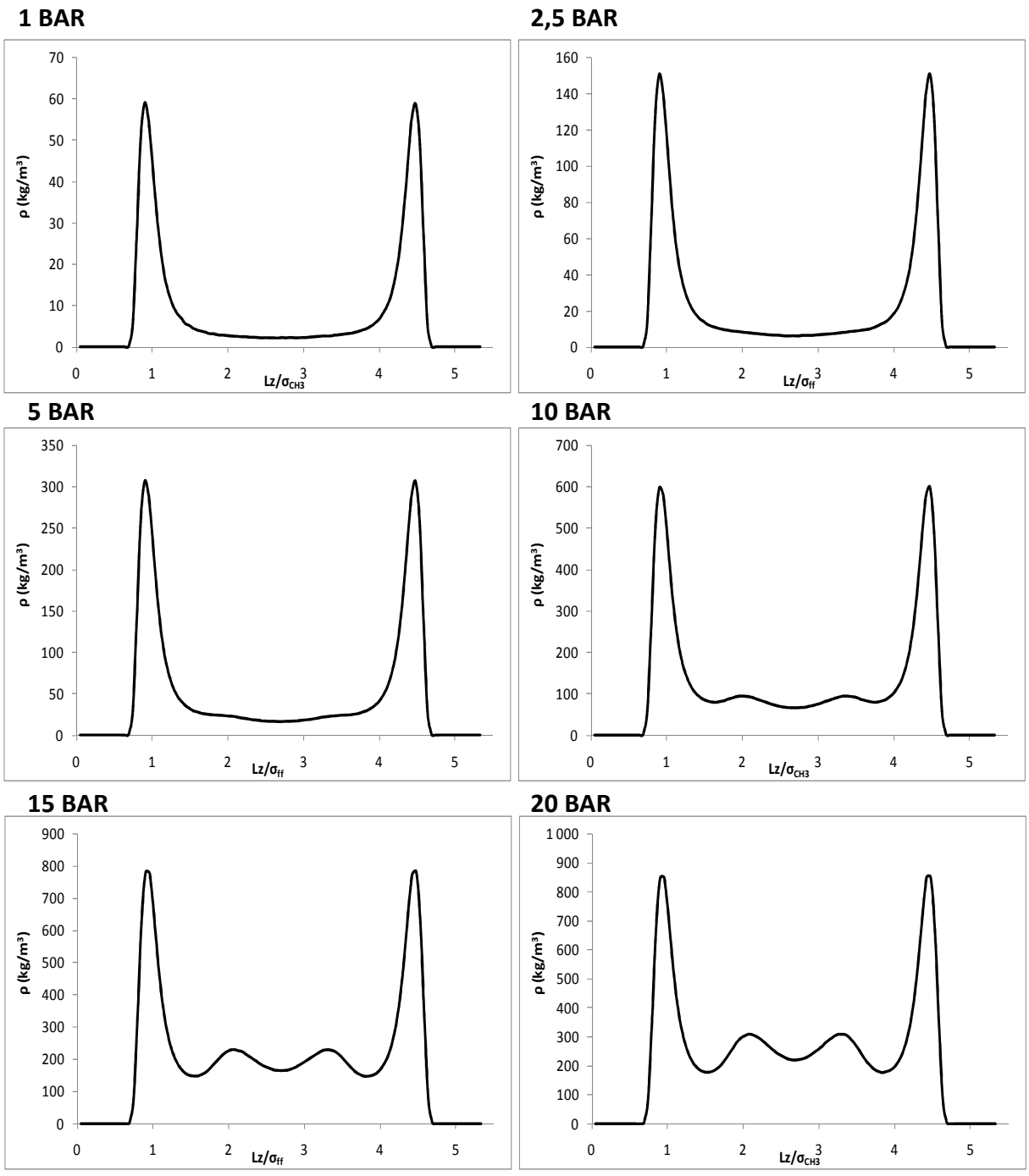


Figure 3.10 : *Profils de densité de l'éthane pour différentes pressions*

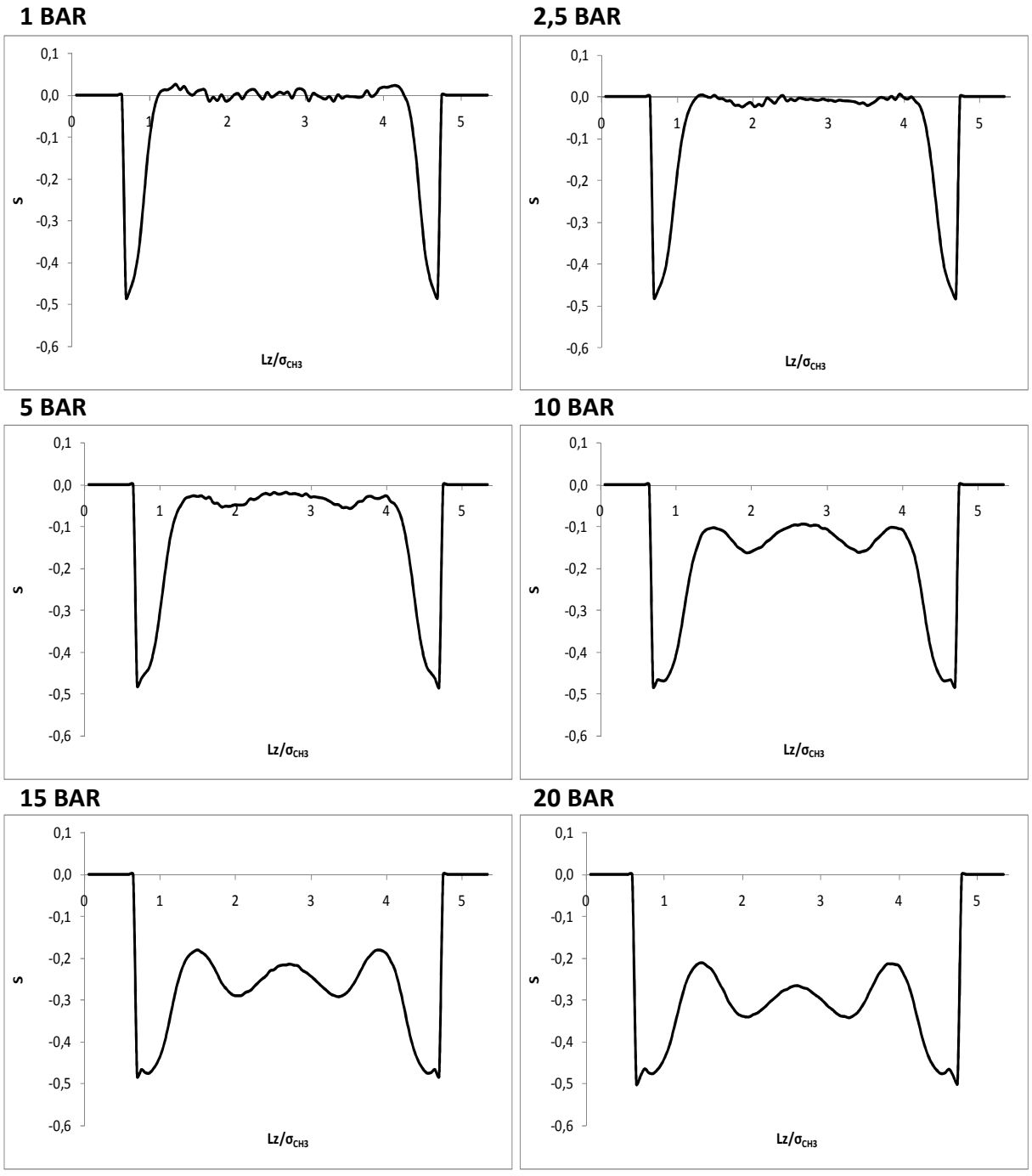


Figure 3.11 : *Profils d'orientation de l'éthane pour différentes pressions*

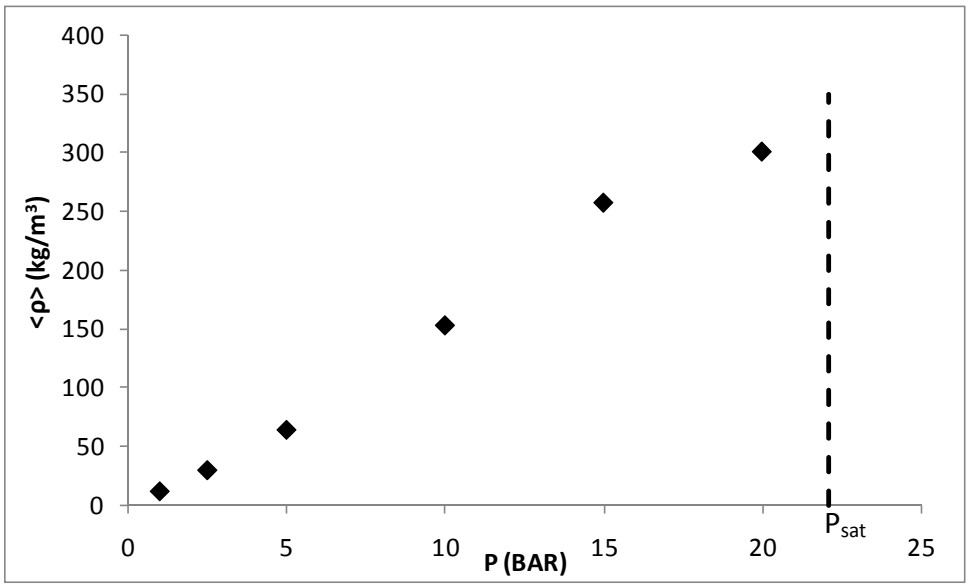


Figure 3.12 : *Représentation de la densité moyenne (◆) en fonction de la pression pour l'éthane pour un pore de 2 nm*

V. Etude du propane

Nous avons fixé la température à 323 K et fait varier les pressions de 1 à 16 bar, la pression de saturation du propane à cette température étant de 17,1 bar. Ces conditions thermodynamiques correspondent à des conditions thermodynamiques expérimentales d'adsorption réalisable par notre équipe, par manométrie. Le propane est modélisé par deux segments CH_3 et un segment CH_2. Nous avons pris comme paramètres pour ces deux groupes les valeurs issues de l'article de Martin et al. (Martin 1998) : $\sigma_{CH3} = 3{,}75\,\text{Å}$ et $\varepsilon_{CH3} / k_B = 98K$, $\sigma_{CH2} = 3{,}95\,\text{Å}$ et $\varepsilon_{CH2} / k_B = 46K$.

Nous avons fixé dans un premier temps les mêmes conditions de calculs pour le propane que celles utilisées pour l'étude du méthane et de l'éthane : mêmes tailles de pores, même nombre de cycles …

En traçant le profil d'orientation pour le pore de 5 nm à 10 bar (fig. ci-contre), nous avons obtenu un profil d'orientation asymétrique au niveau des minima indiquant que le système dans ces conditions, n'était pas équilibré.

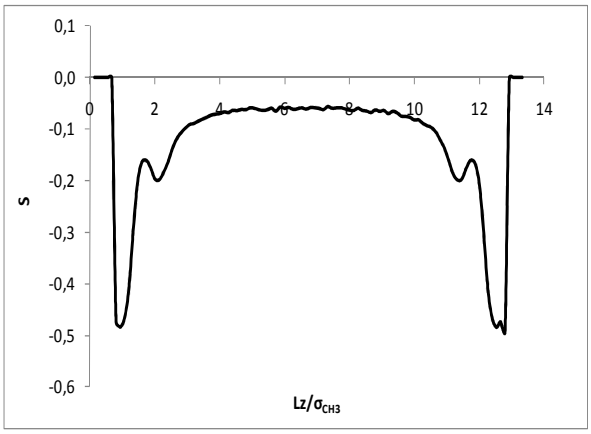


Figure 3.13 : *Profils d'orientation du propane à 10 bar pour un pore de 5 nm et pour 200 000 cycles*

Nous avons alors testé l'influence du nombre de cycles sur les résultats.

Pour les quatre tailles de pore et à 10 bar nous avons effectué les simulations pour 500 000 et 1 000 000 cycles et avons représenté sur la figure 3.14 suivante, les profils de densité correspondant.

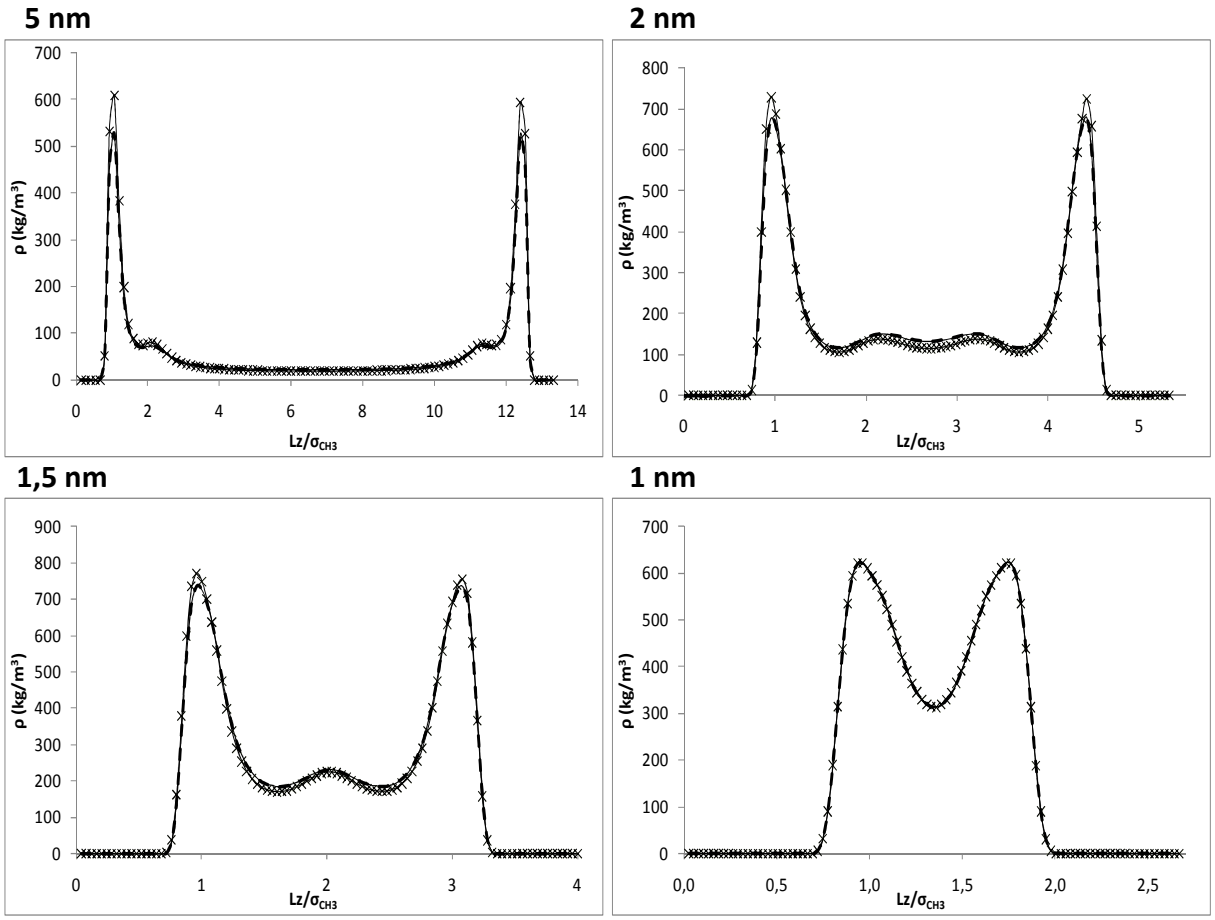


Figure 3.14 : *Influence du nombre de cycles sur les profils de densité du propane pour différentes tailles de pore à 10 bar*

Pour tous les pores, les profils obtenus au bout de 200 000 et 500 000 cycles sont identiques. On pourrait s'attendre à ce que 1 000 000 de cycles ne fassent pas la différence mais on peut remarquer que plus on augmente la taille du pore plus l'écart entre 500 000 et 1 000 000 de cycles est marqué au niveau des premiers maxima. Ceux-ci n'étant formés que par un seul point, on peut penser qu'en augmentant le nombre d'intervalles qui découpent l'axe Oz, les différences entre 1 000 000 et 500 000 cycles n'auraient plus lieu d'être. Ainsi, en ne regardant que les profils de densité, 200 000 cycles suffiraient à simuler le propane dans ces conditions. Regardons maintenant le profil d'orientation à 10 bar pour le pore de 5 nm avec 500 000 et 1 000 000 de cycles.

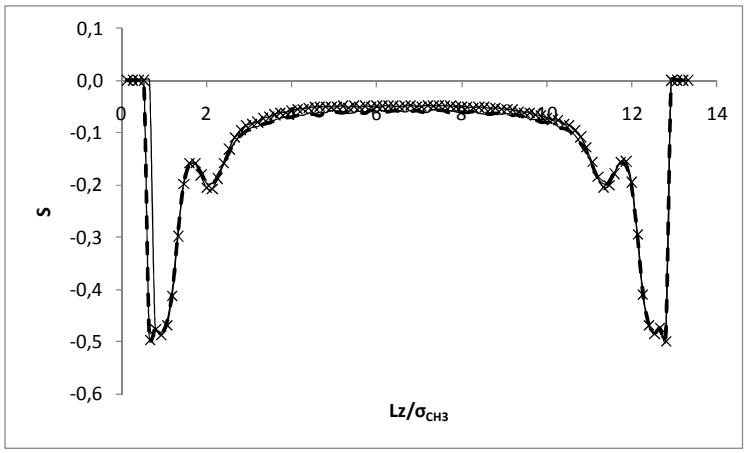


Figure 3.15 : *Influence du nombre de cycles sur le profil d'orientation du propane à 10 bar pour un pore de 5 nm et pour 200 000 cycles*

La dissymétrie présente à 200 000 cycles, n'existe plus à 500 000 et 1 000 000 cycles.

On peut donc conclure que 500 000 cycles suffisent à équilibrer le système dans ces conditions.

Une fois fixé le nombre de cycles nécessaires pour que le système soit équilibré (500 000), l'influence du confinement et de la pression sur la densité et l'orientation des molécules ont été étudiées.

1. Influence du confinement géométrique sur la distribution et l'orientation du propane

L'étude du confinement a été faite pour les mêmes tailles de pore que pour le méthane et l'éthane et pour une pression de 10 bar.

On retrouve sur la figure (3.17) le comportement déjà observé pour l'éthane : pour les pores les plus larges, une couche dense contre chaque paroi suivie par une couche de densité proche de celle du bulk. Quand la taille du pore diminue, les maxima principaux et secondaires fusionnent. On retrouve le même comportement qualitatif de la structuration que celui de l'éthane : les pics principaux gardent la même valeur, à la différence du méthane, et la densité au centre augmente avec le confinement de façon plus prononcée que pour l'éthane.

La figure 3.17 illustre également la distribution des segments CH_3 et CH_2 formant la molécule de propane au sein des pores. Nous rappelons que la position sur le profil correspond à la position de centre de masse de la molécule de propane et des deux segments. Dans chacun des cas, le groupe CH_3 est placé avant le groupe CH_2 près des parois.

La densité moyenne dans le pore présente le même comportement en fonction du confinement que celui des deux alcanes plus légers (cf. fig. 3.18) : une valeur supérieure à la densité bulk, qui augmente très fortement avec le confinement pour les micropores puisqu'on trouve, par exemple, une densité plus de 10 fois supérieure à la densité bulk pour le pore de 1 nm.

Le paramètre S est, pour les quatre pores, toujours négatif, indiquant ainsi que l'orientation des molécules est plus parallèle au mur que perpendiculaire (fig. 3.18). Pour les premiers minima, correspondant aux premières couches de molécules, ce paramètre est à -0,5 signifiant que les molécules sont parallèles aux murs. Au centre des pores, les molécules sont réparties de façon aléatoire. On retrouve le même effet du confinement sur l'orientation que pour l'éthane.

Les profils de densité indiquaient que les segments CH_3 étaient positionnés avant les segments CH_2. Les profils d'orientation nous indiquent maintenant que le segment entre les deux CH_3 est parallèle à la paroi. La molécule de propane est donc positionnée comme indiqué sur la figure suivante :

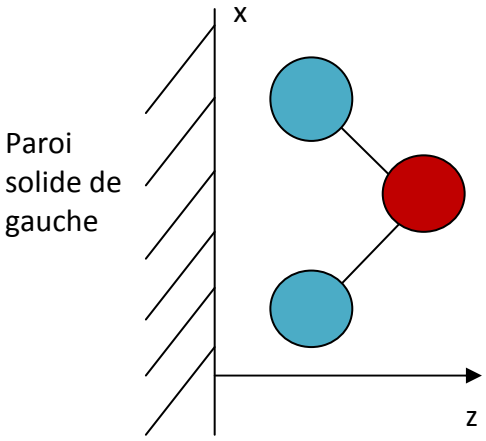


Figure 3.16 : *Orientation de la molécule de propane (CH_3 en bleu et CH_2 en rouge) près de la paroi.*

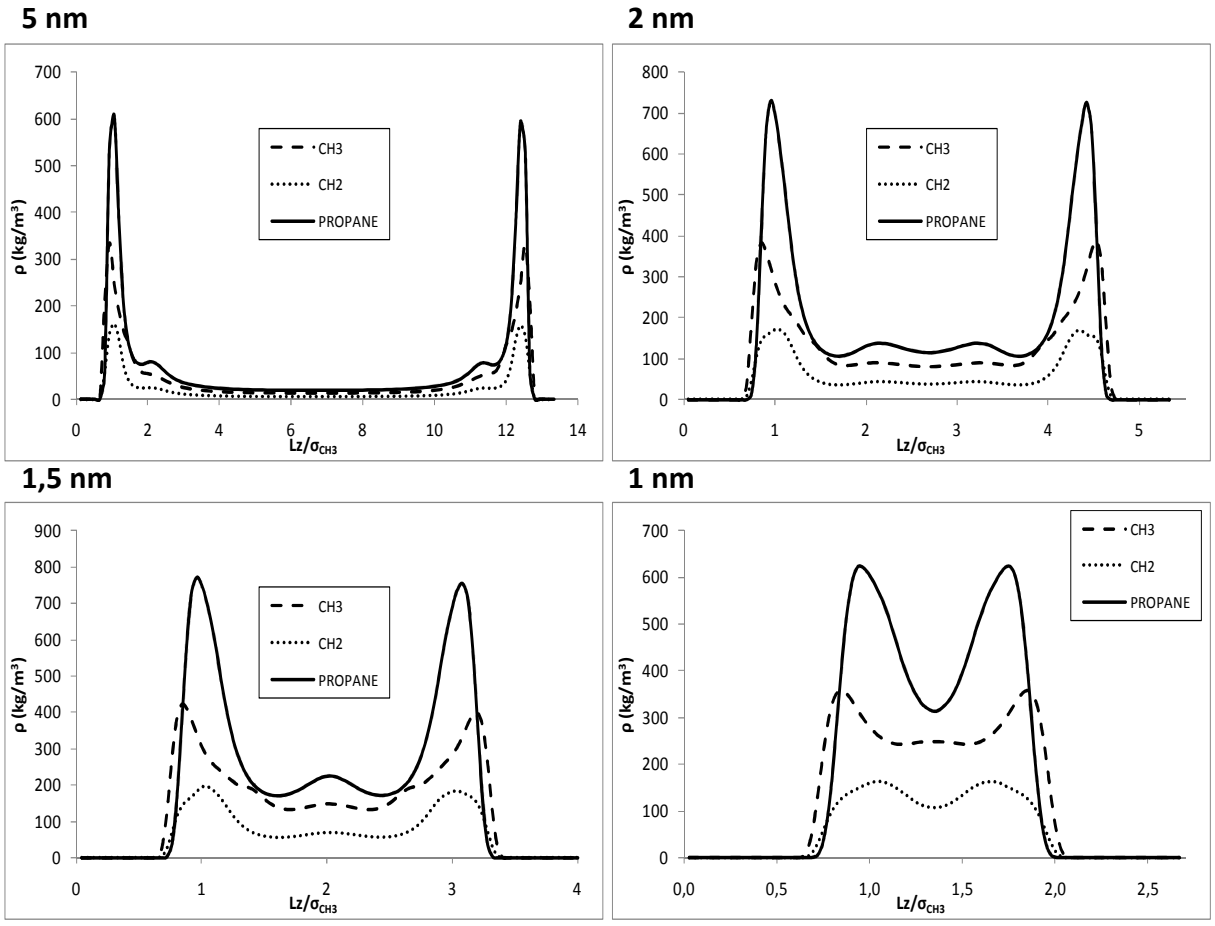


Figure 3.17 : *Profils de densité du propane pour différentes tailles de pore à 10 bar et 323 K*

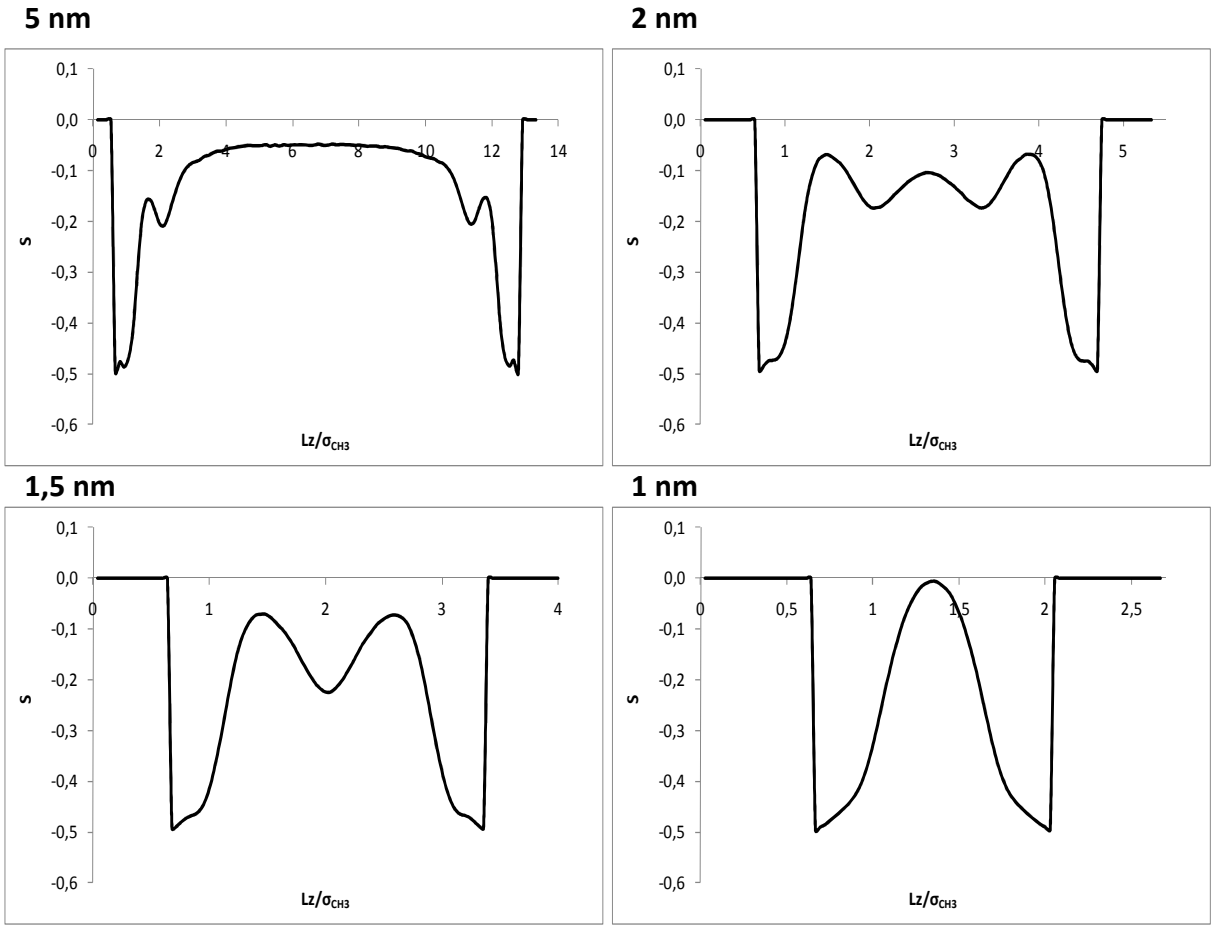


Figure 3.18 : *Profils d'orientation du propane pour différentes tailles de pore à 10 bar et 323 K*

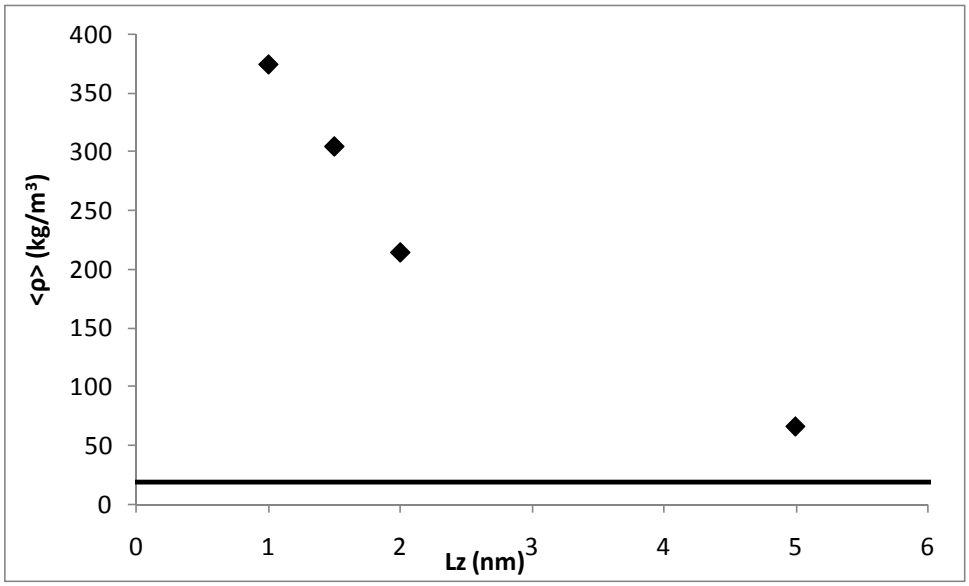


Figure 3.19 : *Représentation de la densité moyenne du propane en fonction de la taille de pores à 10 bar*

2. Influence de la pression sur la distribution et l'orientation du propane

En raison du comportement régulier des alcanes en fonction de la pression et de la durée des calculs pour le propane, cette étude ne repose que sur trois pressions, pour un pore de 2 nm.

Lorsque la pression passe de 1 à 10 bar (fig.3.20), les maxima de densité sont multipliés par un facteur 10 environ. On retrouve le même comportement en pression que pour l'éthane, que ce soit pour les profils de densité, ou pour la densité moyenne dans le pore (fig. 3.22).

Comme précédemment, le paramètre S vaut -0,5 pour les premières couches (fig.3.21); les molécules sont donc parallèles au mur, c'est-à-dire orientées comme sur la figure 3.16. A 1 bar, au centre du pore, il oscille autour de zéro et passe négatif à 10 bar indiquant que les molécules passent d'un état complètement désorienté à une orientation progressive, comme dans le cas de l'éthane.

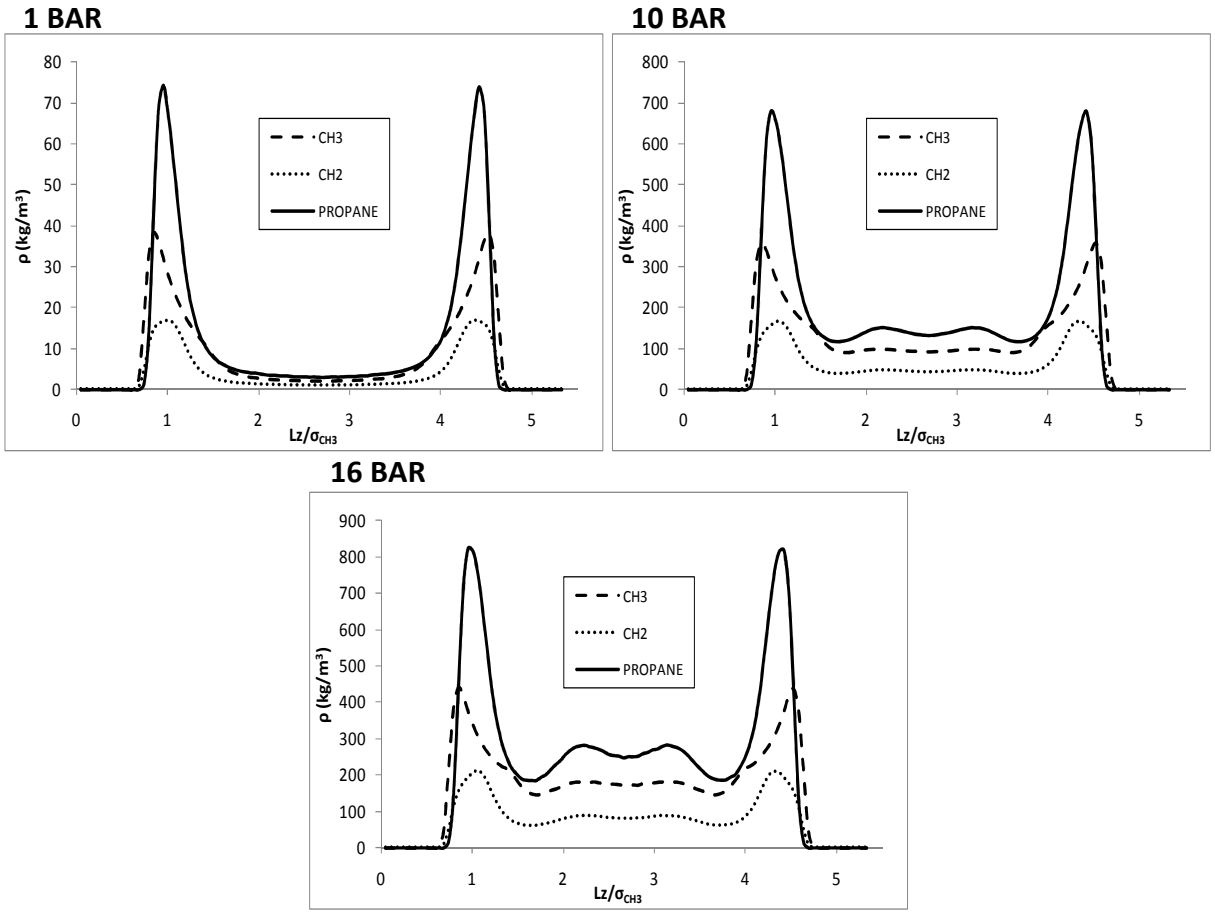


Figure 3.20 : *Profils de densité du propane pour différentes pressions pour un pore de 2 nm*

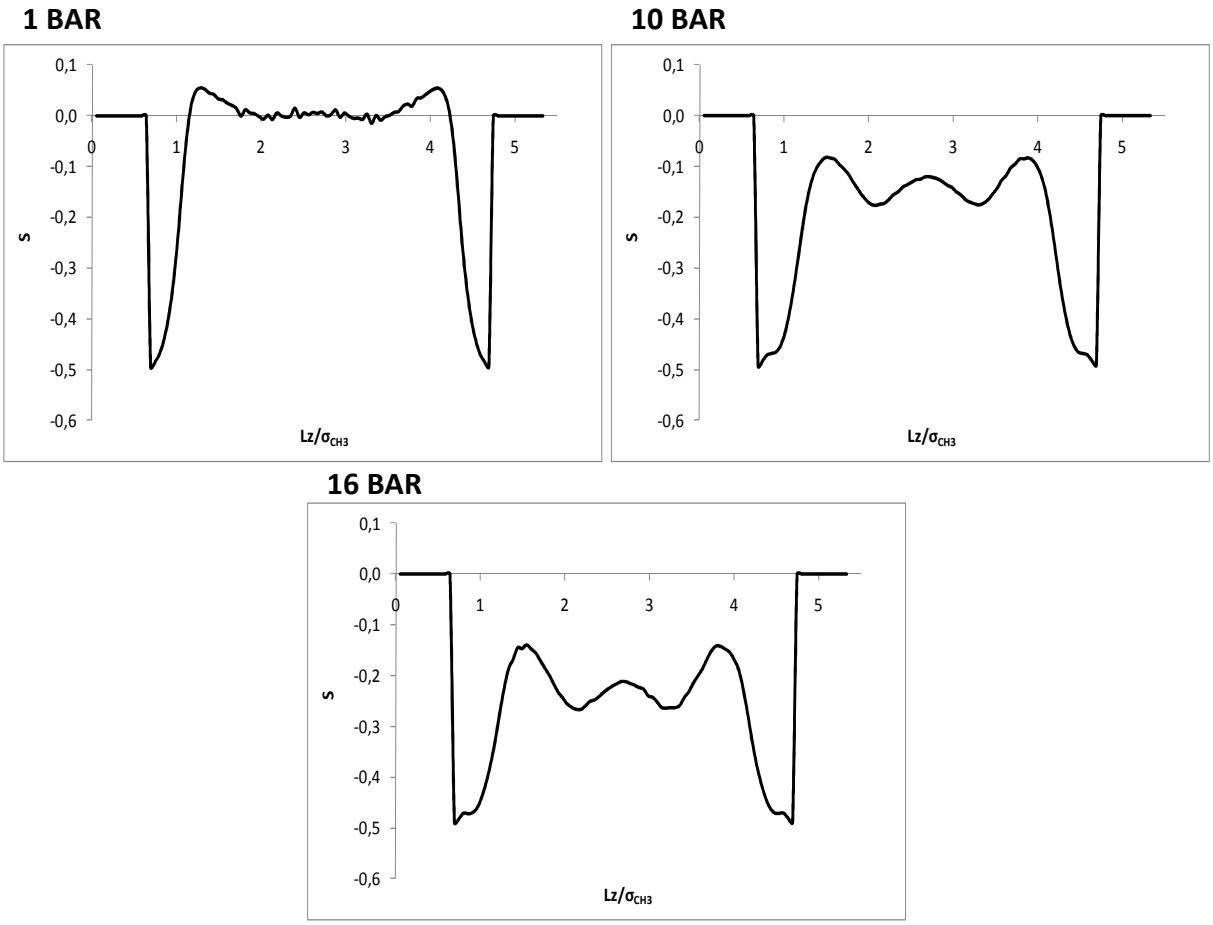


Figure 3.21 : *Profils d'orientation du propane pour différentes pressions pour un pore de 2 nm*

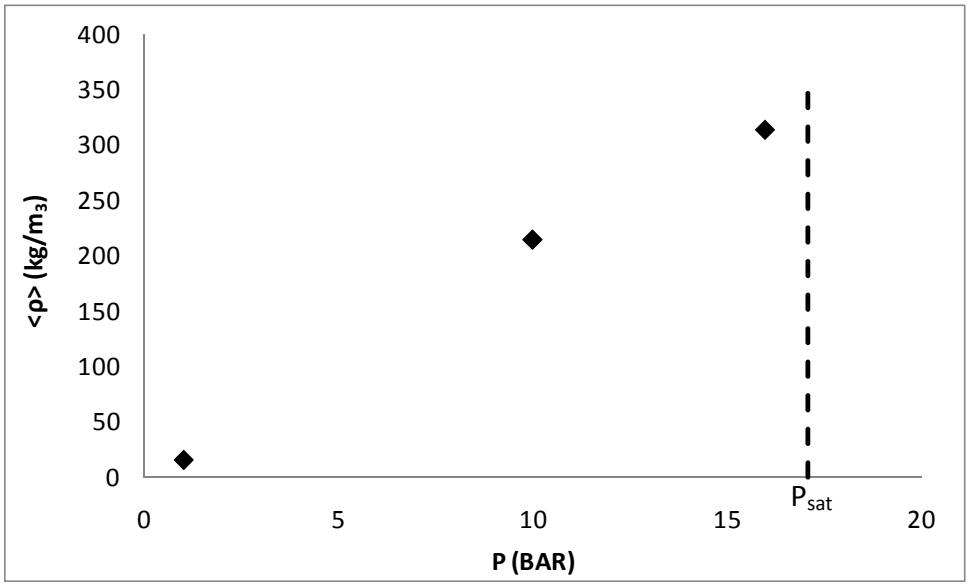


Figure 3.22 : *Représentation de la densité moyenne du propane en fonction de la pression pour un pore de 2 nm*

VI. Etude du butane

Nous avons fixé la température à 377 K et fait varier les pressions de 1 à 16 bar, la pression de saturation du butane à cette température étant de 16,4 bar.

Le butane étant modélisé par deux segments CH_3 et deux segments CH_2, nous avons pris comme paramètres pour ces groupes les valeurs issues de l'article de Martin et al. (Martin 1998) : $\sigma_{CH3} = 3{,}75$ Å et $\varepsilon_{CH3} / k_B = 98K$, $\sigma_{CH2} = 3{,}95$ Å et $\varepsilon_{CH2} / k_B = 46K$.

Lors de l'étude de l'effet du confinement sur le butane avec une simulation comptant 200 000 cycles, nous avons pu observer que pour un pore de 2 nm à 10 bar, le maximum central n'avait pas la forme habituelle. En effet, il se présentait sous la forme d'un plateau comme indiqué sur la figure 3.23 :

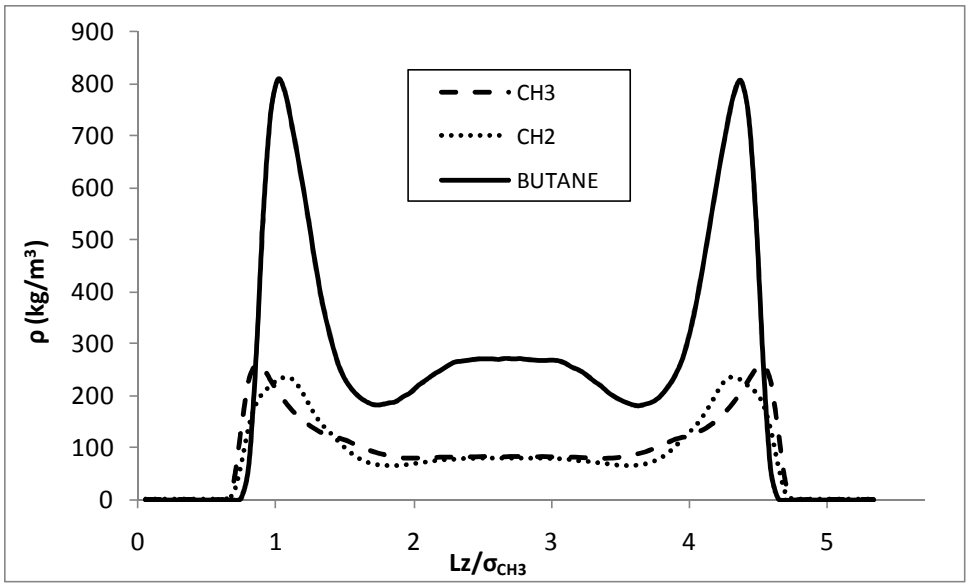


Figure 3.23 : *Profil de densité du butane pour un pore de 2nm à 10 bar pour une simulation de 200 000 cycles*

Ce profil inhabituel pouvait être dû à une mauvaise statistique pour le système : soit le système n'était pas suffisamment équilibré (nombre de cycles insuffisant), soit la statistique de l'insertion des molécules et segments n'était pas satisfaisante (trop peu d'insertions réussies à cause d'un paramètre k trop faible, mis à la valeur de 6 jusqu'à présent). C'est pourquoi nous avons regardé l'influence de ces deux paramètres : k et le nombre de cycles sur les profils de densité du butane confiné.

La figure 3.23 montre l'influence du paramètre k, pour deux valeurs de ce dernier(6 et 24) sur les profils de densité du butane dans un pore de 2 nm à 1 et 10 bar, pour une simulation de 200 000 cycles.

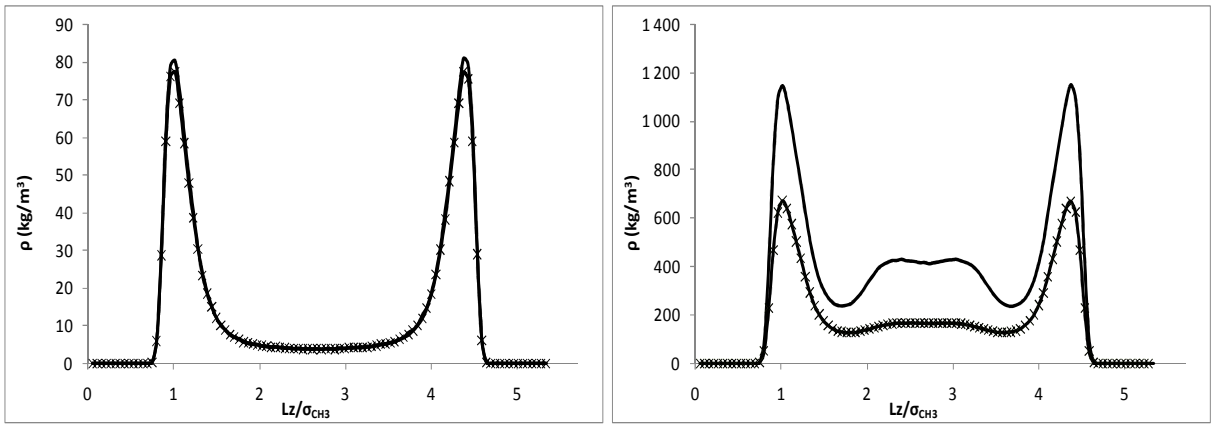


Figure 3.24 : *Influence de la valeur de k (— : k=24 et ✳ k=6) sur le profil de densité du butane pour un pore de 2nm à 1 bar (à gauche) et 10 bar (à droite) à 200 000 cycles*

A 1 bar, les maxima présentent une légère différence : ceux obtenus avec k=24 étant supérieurs aux autres. Cependant, à cette pression, le système est trop peu dense pour pouvoir conclure. Par contre à 10 bar, la différence est beaucoup plus marquée. De plus, pour k=24, la zone centrale n'est plus plate et on voit apparaître la naissance de deux pics, plus classiques. La valeur de 24 semble donc être la plus appropriée pour k.

Pour le pore de 2 nm, pour k=24 et à 10 bar nous avons effectués les simulations pour 200 000 et 500 000 cycles, afin de conclure sur le nombre de cycles nécessaires à nos simulations.

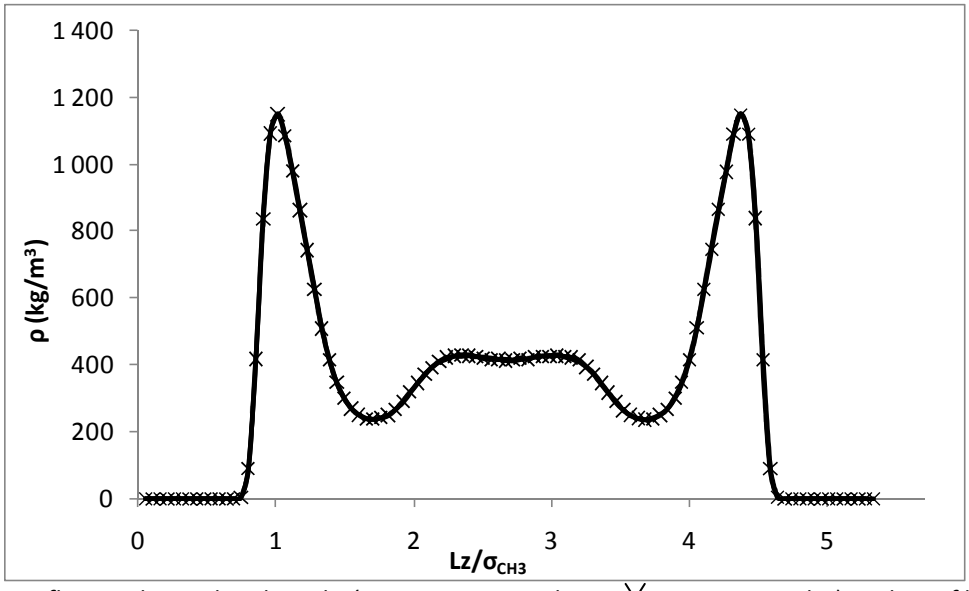


Figure 3.25 : *Influence du nombre de cycles(— : 200 000 cycles et ✳ : 500 000 cycles) sur le profil de densité du butane pour un pore de 2nm à 10 bar*

Les profils obtenus sur la figure 3.25 au bout de 200 000 et 500 000 cycles sont identiques. On aurait pu s'attendre à ce que, comme pour le propane, 500 000 cycles soient nécessaires

pour équilibrer le système. Le fait est que, en augmentant le paramètre k, on augmente le nombre de possibilités de configuration donc moins de cycles sont nécessaires.
Nous avons donc effectué les simulations du butane pendant 200 000 cycles avec k=24, pour toutes les configurations données ci-après.

1. Influence du confinement géométrique sur la distribution et l'orientation du butane

A 10 bar et pour les quatre tailles de pores sélectionnées, on retrouve, sur la figure 3.26, la même tendance que pour l'éthane et le propane mais de façon encore plus marquée : les pics de densité fusionnent et la densité au centre du pore augmente avec le confinement. Pour le pore de 1 nm de large, les trois couches sont maintenant à la même densité.
L'effet du confinement est beaucoup plus marqué sur la densité que sur l'orientation (fig. 3.28). De plus, le paramètre d'orientation perd de son sens puisque la chaine de butane devenant plus longue, elle a tendance à se plier ou à se mettre sous forme de boucle (Severson 2007), ce qui semble être confirmé par les profils des segments sur la figure 3.26.
Sur la figure 3.28 représentant la densité moyenne du butane en fonction de la pression pour un pore de 2 nm, on est à nouveau très au-dessus de la densité bulk et la densité moyenne varie très fortement avec le confinement pour les micropores. Il faudrait avoir des densités pour des tailles intermédiaires pour conclure (ou pas) sur la linéarité de cette courbe.

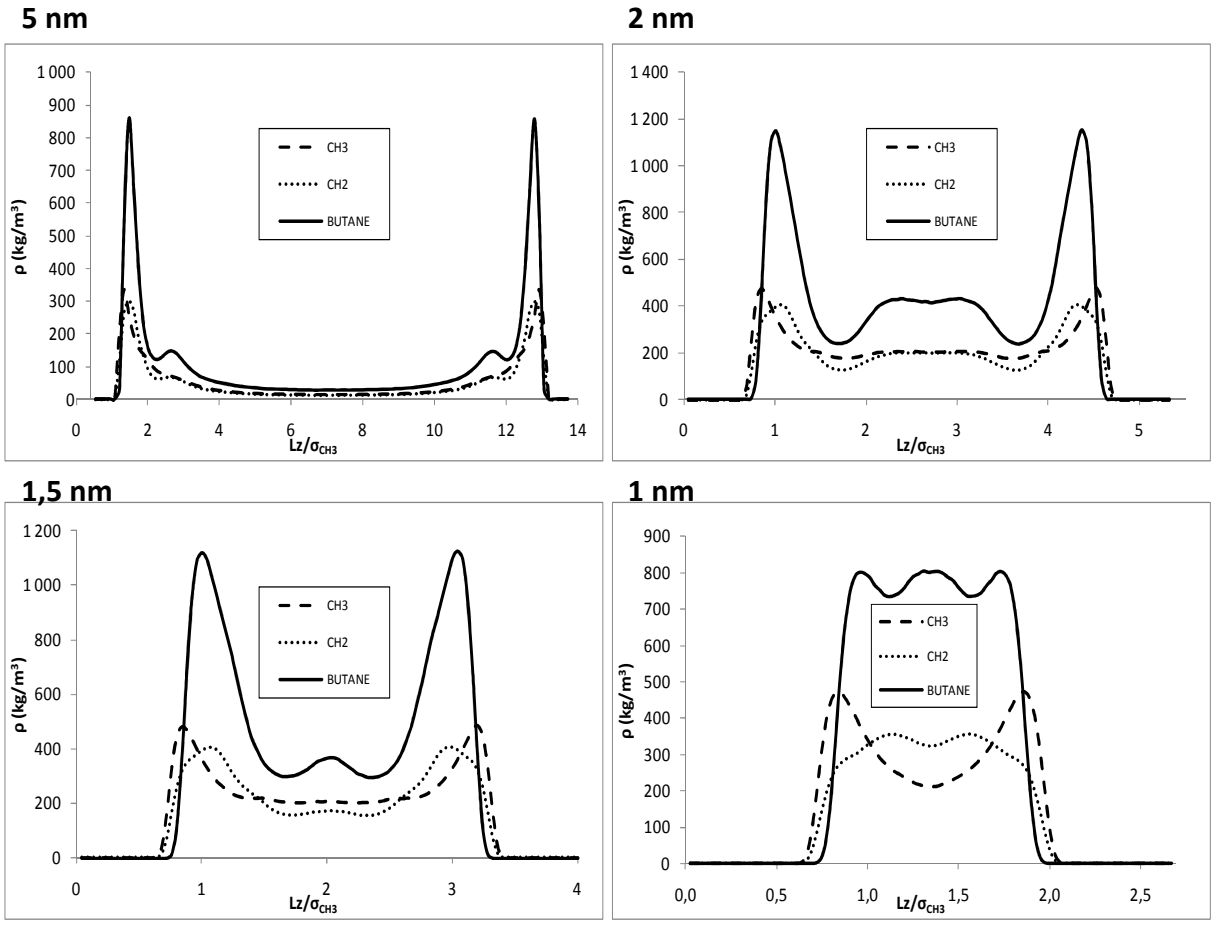


Figure 3.26 : *Profils de densité du butane pour différentes tailles de pore à 10 bar*

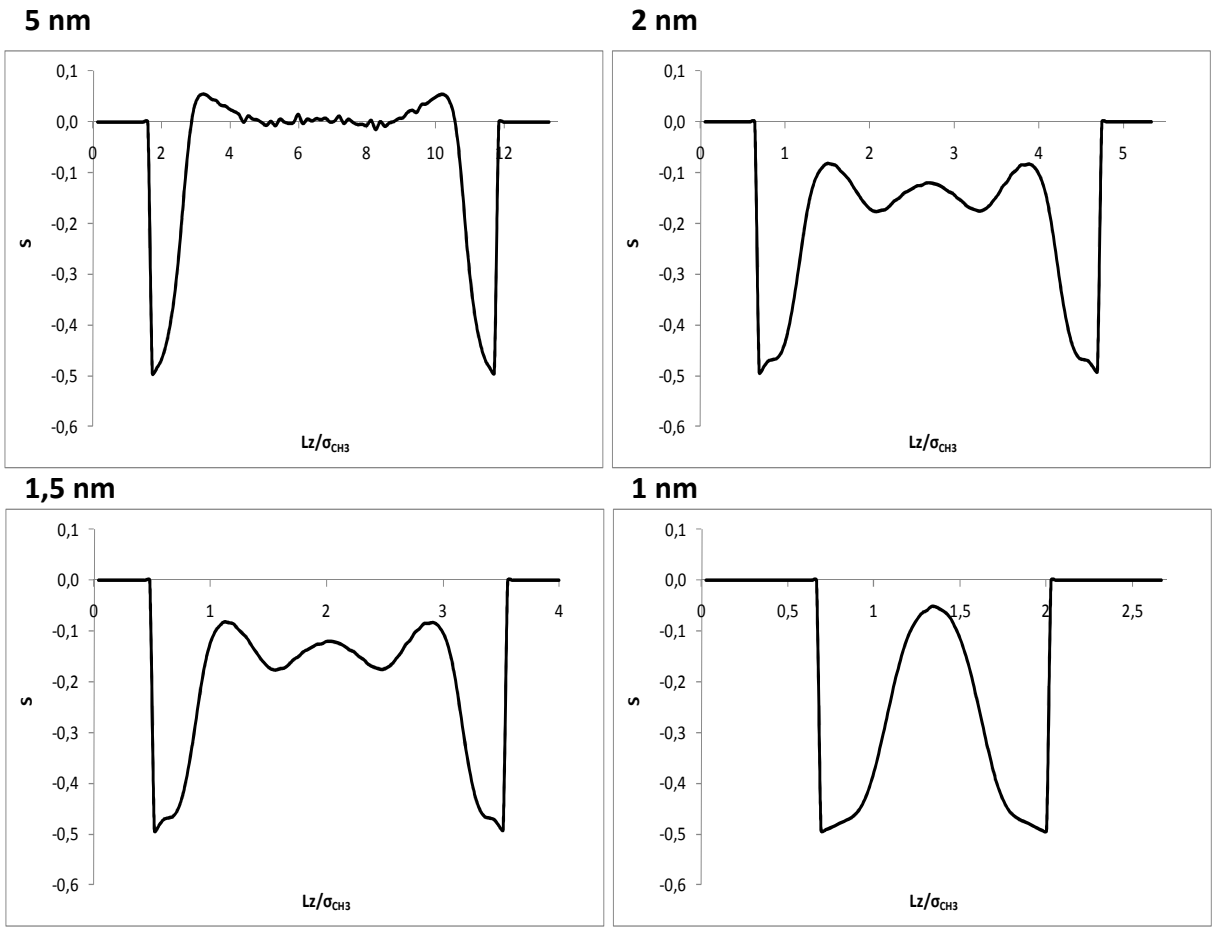


Figure 3.27 : *Profils d'orientation du butane pour différentes tailles de pore à 10 bar*

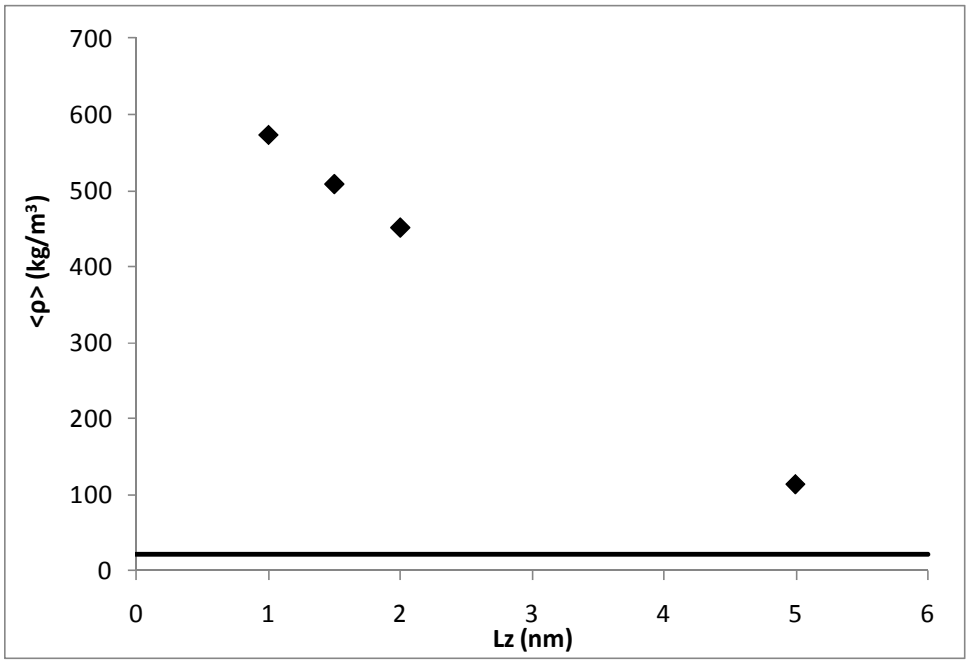


Figure 3.28 : *Représentation de la densité moyenne du butane en fonction de la taille de pore à 10 bar*

2. Influence de la pression sur la distribution et l'orientation du butane

Le butane présente le même comportement que les alcanes plus légers que nous venons d'étudier : augmentation de la structuration et de l'orientation (fig. 3.10) avec la pression.

Le butane s'oriente au centre du pore avec la pression.

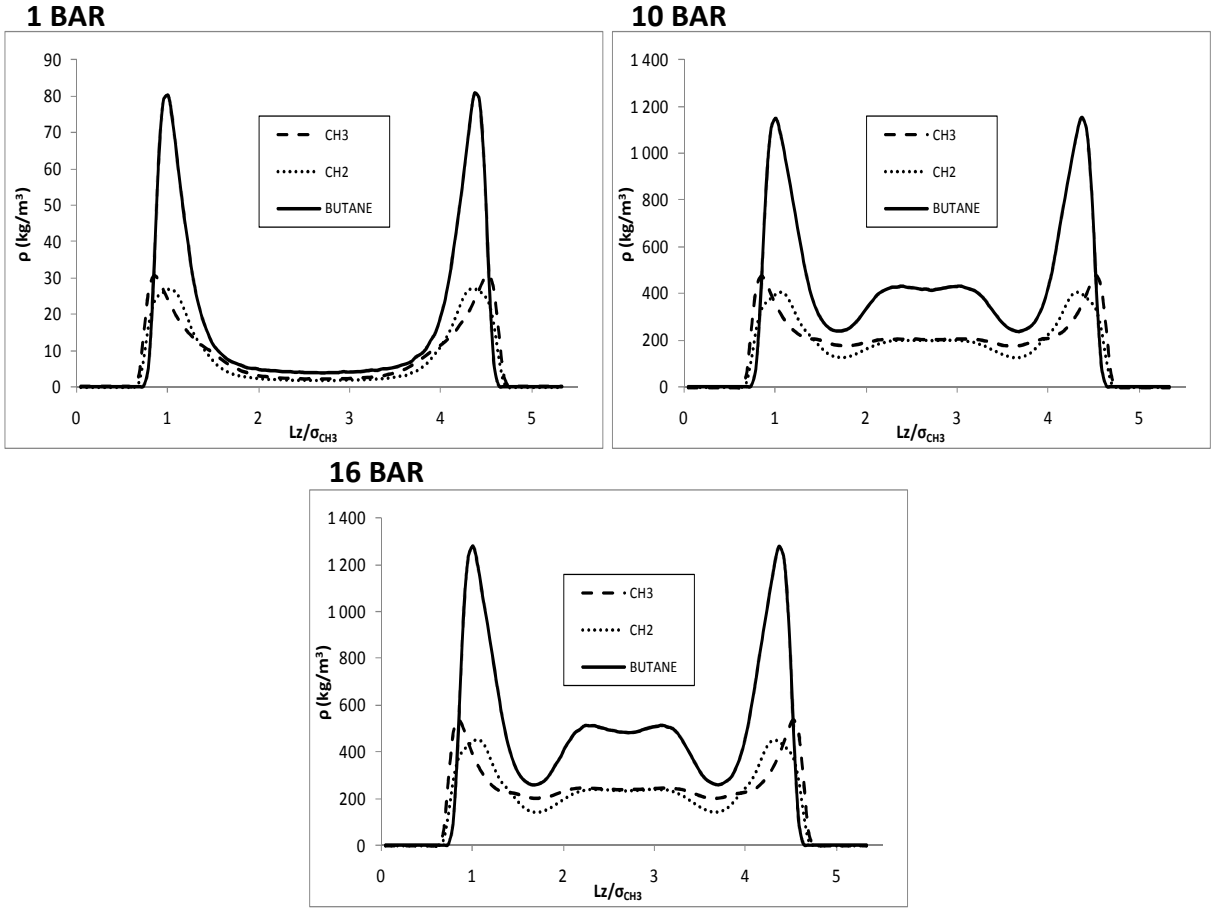


Figure 3.29 : *Profils de densité du butane pour différentes pressions pour un pore de 2 nm*

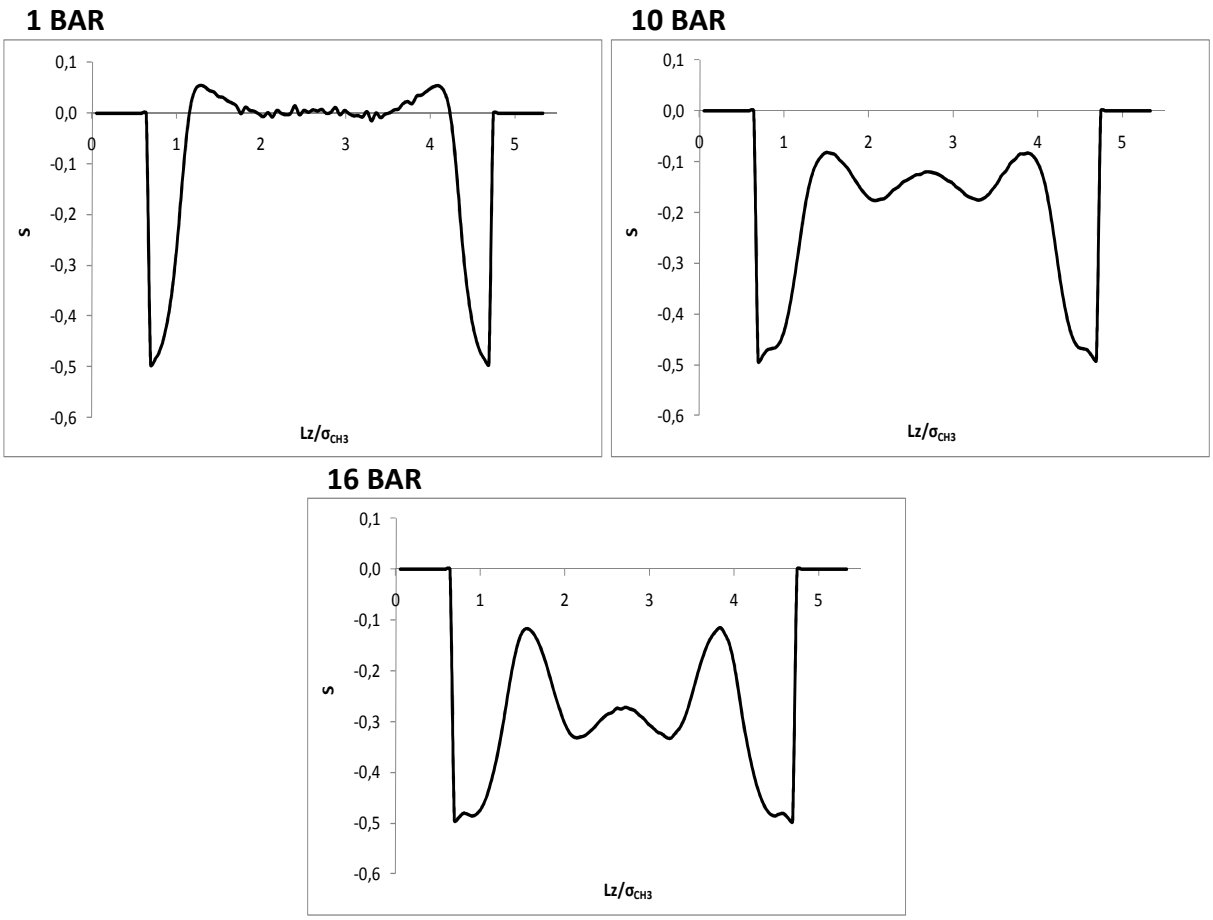


Figure 3.30 : *Profils d'orientation du butane pour différentes pressions pour un pore de 2 nm*

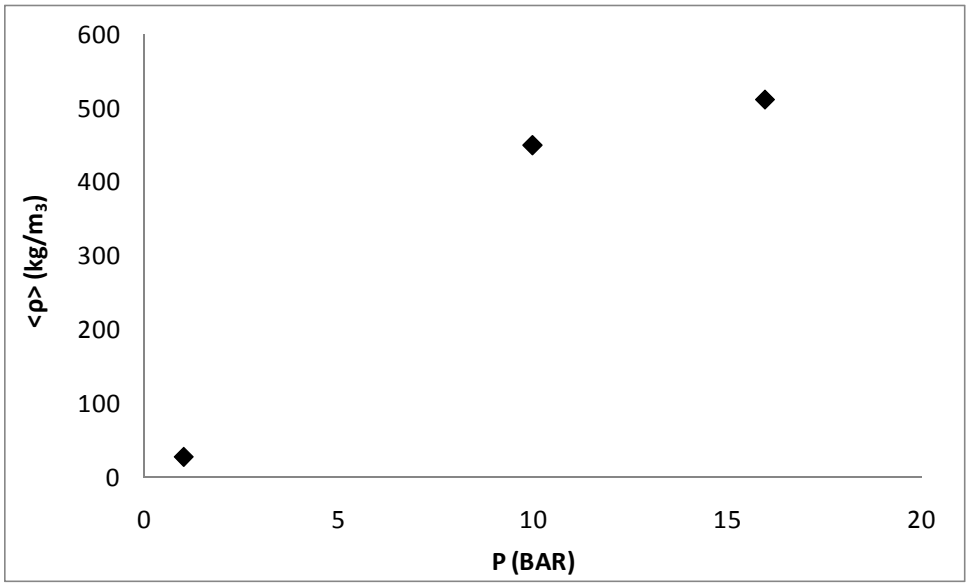


Figure 3.31 : *Représentation de la densité moyenne du butane en fonction de la pression pour un pore de 2 nm*

L'évolution de la densité moyenne dans le pore en fonction de la pression (cf. fig. 3.31) semble être par contre plus proche de ce que l'on a observé pour le méthane. Il semble se produire une condensation capillaire entre 5 et 10 bar, pression au-delà de laquelle le pore

semble saturé en butane. Cette conclusion est appuyée par l’allure des profils de densité de la figure 3.29 pour une pression supérieure à 10 bars. Cependant, seuls des simulations à des pressions intermédiaires (entre 5 et 10 bar) permettraient de conclure précisément.

VII. Comparaison entre les alcanes

Nous venons de voir le comportement de chacun des alcanes, en fonction du confinement et de la pression. Cette étude a été menée à même température réduite ; de ce fait nous allons pouvoir comparer les différents corps étudiés entre eux.

1. Comparaison des profils de densité

Sur la figure 3.32 sont regroupés les profils de densité des quatre alcanes pour une pression de 10 bar et ce, pour le plus petit pore considéré ici (1 nm) et pour le pore du domaine mesoporeux (5 nm).

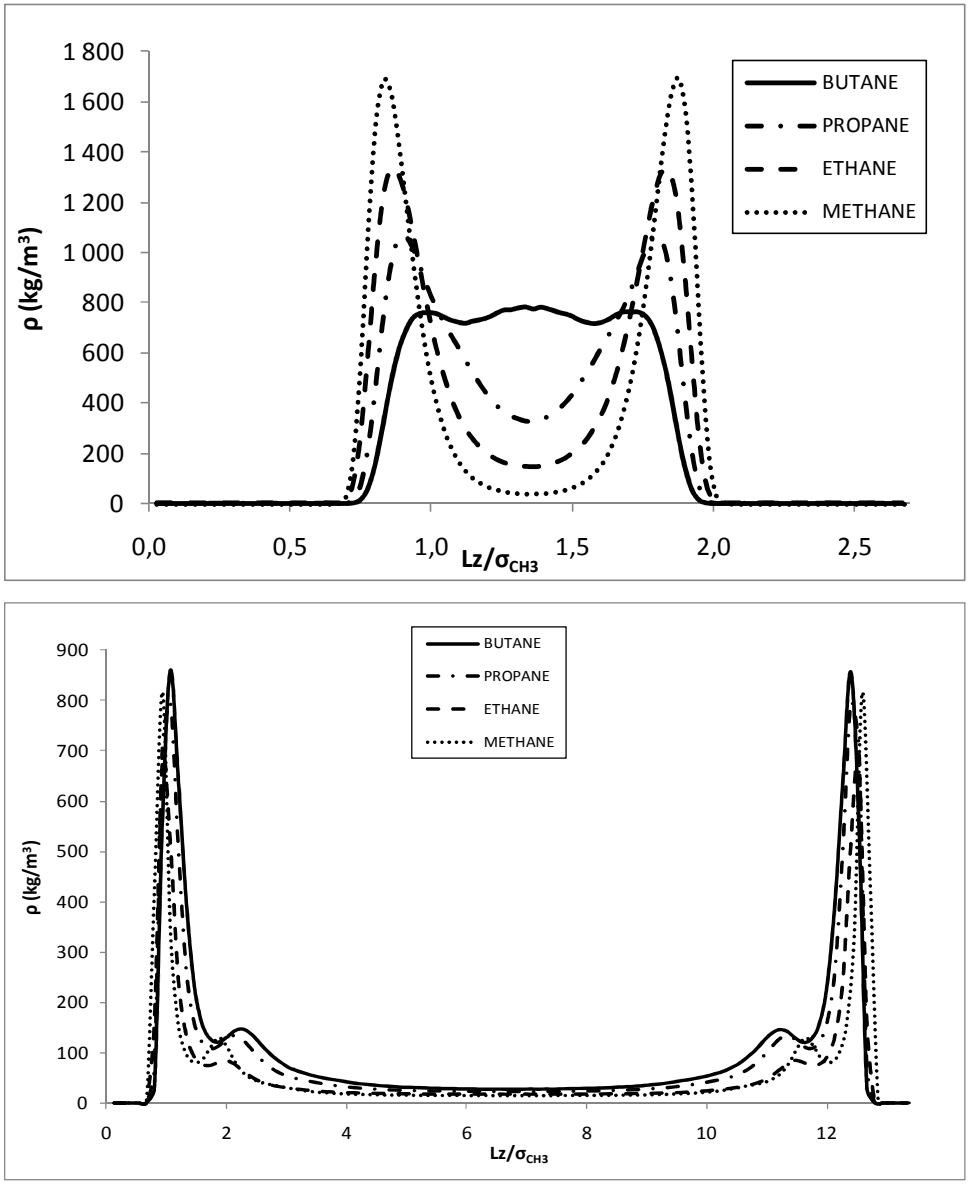
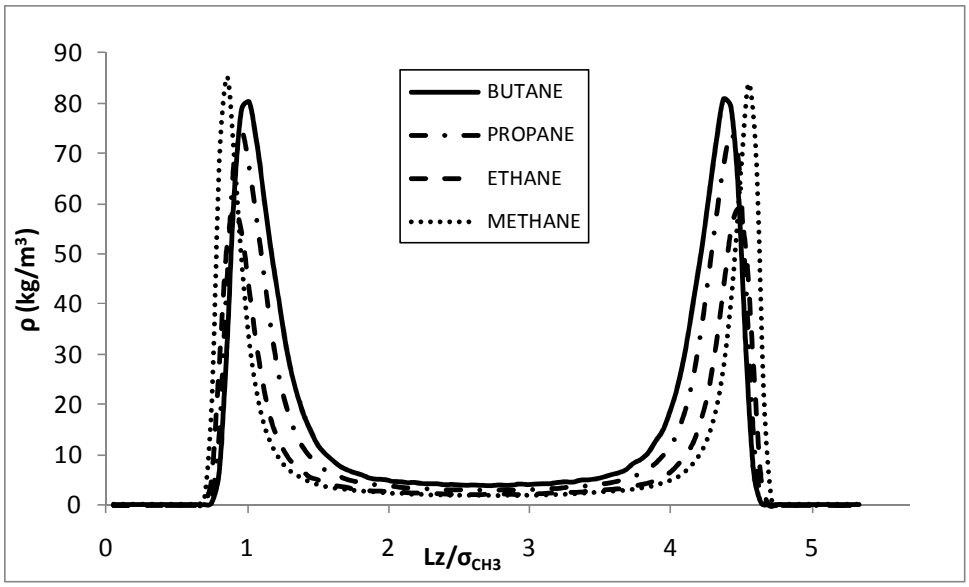


Figure 3.32 : *Profils de densité des quatre alcanes à 10 bar pour un pore de 1 nm (en haut) et pour un pore de 5 nm (en bas)*

Pour le micropore, la densité des premiers pics d'adsorption est inversement proportionnelle à la longueur de la chaine, cela étant du à l'encombrement stérique des chaines. Au centre du pore, le butane présente une particularité : la densité au centre est supérieure à celle des bords indiquant que le pore est saturé. A l'exception du méthane qui présente un comportement singulier, il semble qu'une allure générale se dégage en fonction de l'allongement de la chaîne carbonée dans le cas du mésopore: plus l'alcane est long, plus la densité de la première couche adsorbée sur la paroi solide est élevée, plus le maximum secondaire est prononcé et plus la densité au centre du pore est forte.

Cette conclusion obtenue pour l'influence du confinement peut se généraliser lorsqu'on regarde l'influence de la pression sur la distribution des alcanes dans le pore de 2 nm (frontière entre micropores et mésopores), sur la figure 3.33. Le nombre de pics d'adsorption diminue avec la taille de l'alcane : cinq pics pour le méthane, trois pour l'éthane et le propane et deux pics principaux pour le butane avec fusion des pics centraux. De plus, d'une manière générale la densité locale est d'autant plus élevée que la chaine est longue.



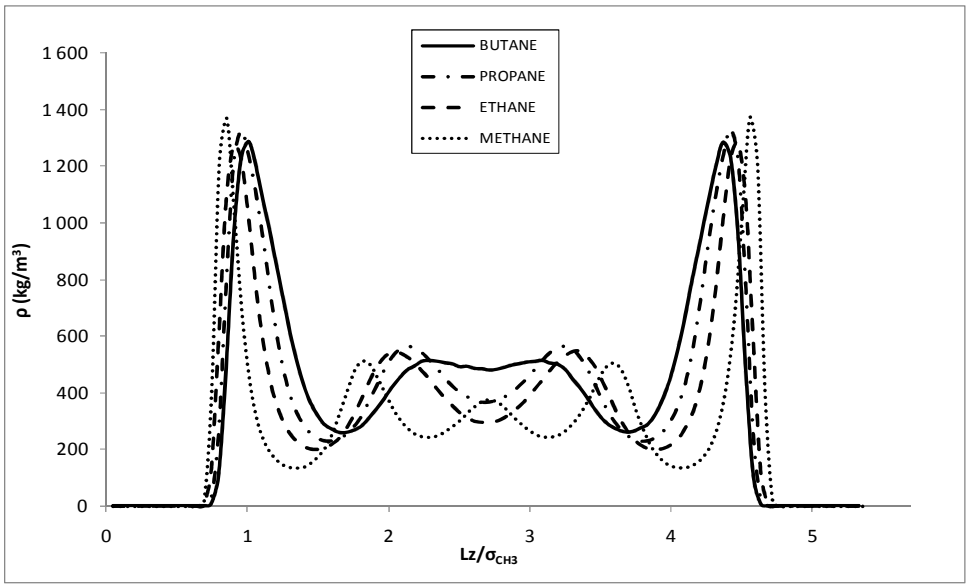


Figure 3.33 : *Profils de densité des quatre alcanes pour un pore de 2 nm à 10 bar (en haut) et 16 bar (en bas)*

2. Comparaison des densités moyennes

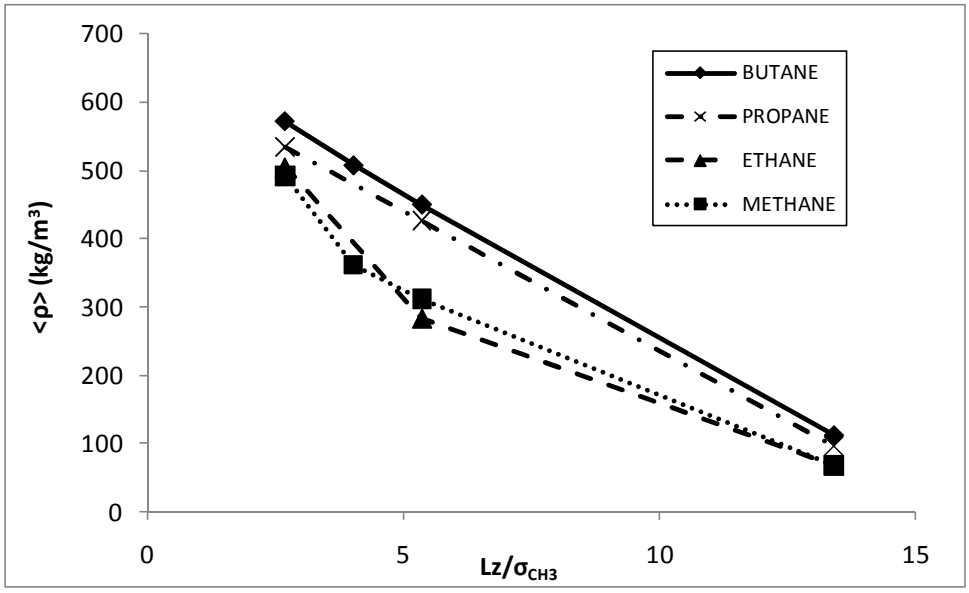


Figure 3.34 : *Densités moyennes des quatre alcanes à 10 bar en fonction de la taille de pore*

Comme évoqué précédemment, quelque soit l'alcane considéré, la densité moyenne est toujours supérieure à celle du bulk dans les mêmes conditions. Cet effet, même s'il apparaît déjà dans les mésopores (5 nm ici), est fortement marqué pour les micropores dans lesquels la densité moyenne augmente très fortement avec le confinement jusqu'à atteindre plusieurs dizaines de fois la densité bulk.

Sur cette représentation (fig. 3.34), le méthane présente encore un comportement singulier d'un point de vue quantitatif, ce qui est logique compte tenu de ce qui a été observé pour

les profils de densités sur la figure 3.32. Sinon, la densité moyenne dans le pore augmente en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane.

L'influence du confinement pour les plus petits pores semble être moins importante que pour le butane en comparaison avec l'éthane et le propane, mais il ne faut pas perdre de vue que celui-ci, dans ces conditions thermodynamiques, saturait complètement le pore de 1 nm de large (condensation capillaire). Une étude des tailles de pore comprises entre 2,5 et 5 nm permettrait de préciser le comportement du butane.

3. Comparaison des quantités adsorbées d'excès

La quantité adsorbée d'excès présentée sur la figure 3.35 pour chacun des alcanes a été calculé avec l'équation (1.72), pour un pore de 2 nm de large.

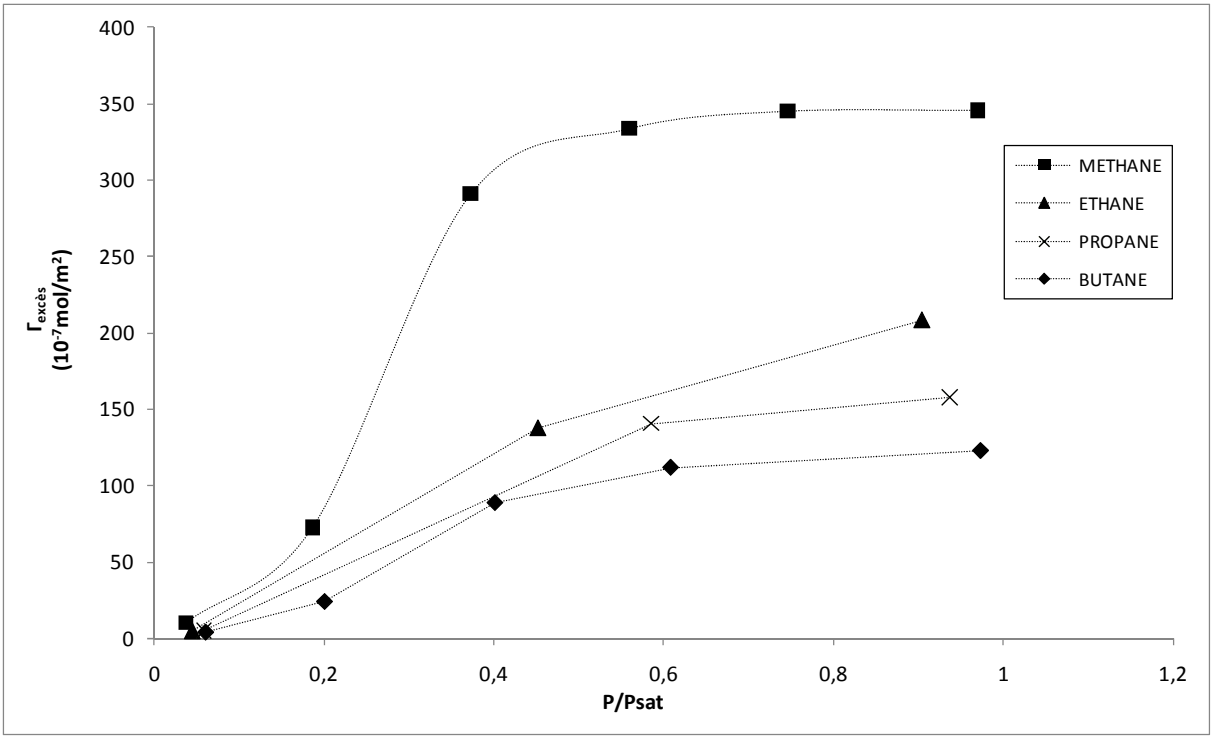


Figure 3.35 : *Isothermes d'adsorption des quatre premiers alcanes pour un pore de 2 nm*

L'isotherme d'adsorption du méthane présente la forme de l'isotherme de type IV de la classification IUPAC (Sing 1985). Celle du butane semble présenter également cette allure d'isotherme, marquée par une condensation capillaire, ce qui est logique compte tenu de la taille du pore étudié, qui se situe à la frontière entre les domaines microporeux et mesoporeux. Comme évoqué précédemment, il manque quelques simulations intermédiaires pour conclure définitivement.

Le méthane est adsorbé plus deux fois plus que les autres alcanes, qui eux présentent des quantités adsorbés du même ordre de grandeur.

VIII. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence de la pression et du confinement sur comportement des quatre premiers alcanes, confinés dans un pore de graphite. En ce qui concerne l'allure des profils de densité dans les pores, à l'exception du méthane qui présente une allure particulière, un comportement général se dégage en fonction de la taille de l'alcane : plus ce dernier est long, plus la densité de la première couche adsorbée sur les parois du pore est élevée, plus le maximum secondaire est prononcé et plus la densité au centre du pore est forte. Dans le cas du pore le plus petit (1 nm), le butane sature déjà complètement le pore dans les conditions étudiées. La densité moyenne augmente de la même façon sous l'effet de la pression et du confinement. Cependant, le comportement du méthane ainsi que celui du butane se sont détachés des deux autres alcanes : à température équivalente, ces deux derniers condensent dans les micropores considérés ici. Le méthane présente une adsorption deux fois plus importante que les autres alcanes à la même température réduite. Si on ajoute à cela qu'il est le composant majoritaire des gaz non conventionnels, cette étude montre que la qualité de la description de ses isothermes d'adsorption est essentielle pour l'étude de tels mélanges. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que le méthane est supercritique dans les conditions de réservoir ; dès lors l'adsorption qu'il présentera dans ces conditions thermodynamiques sera tout de même plus faible que celle rencontrée ici.

IX. Références Bibliographiques

Do, D.D., and H.D. Do, (**2005**) "Comparative adsoprtion of spherical argon and flexible n-butane in carbon slit pores.". Colloids and Surfaces A, *252*: 7-20

Faure, F., (**2007**) "Etude par simulation moléculaire de la solubilité de la diffusion de gaz dans des matrices polymères", Université Paris-Sud 11.

Frenkel, D., and B. Smit, (**2002**) "Understanding molecular simulation". Volume 1. London: Academic Press.

Martin, M.G., and J.I. Siepmann, (**1998**) "Transferable potentails for Phase Equilibria. 1. United-Atom description of n-alkanes ". J. Phys. Chem. B., *102*: 2569-2577

NIST, http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

Severson, B. L., and R. Q. Snurr, (**2007**) "Monte Carlo simulation of n -alkane adsorption isotherms in carbon slit pores". Journal of Chemical Physics, *126:*(13):134708

Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, (**1985**) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". Pure and Applied Chemistry, *57:*(4): 603-619

Tan, Z., and K. E. Gubbins, (**1990**) "Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures". Journal of Physical Chemistry, *94:*(15): 6061-6069

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette thèse, nous avons étudié diverses propriétés interfaciales d'alcanes confinés dans un pore plan. Les alcanes faisant partie des composants de base du pétrole, cette étude nous a permis, en premier lieu, de mieux comprendre l'influence, sur la distribution du fluide dans le pore, du confinement et des principales variables thermodynamiques à l'intérieur de la roche pétrolifère : la température et la pression. D'un point de vue plus fondamental, l'étude de la distribution des alcanes confinés a contribué à une meilleure compréhension du rôle essentiel du choix de l'interaction mur/fluide et de la bonne caractérisation du milieu poreux. Ce travail a consisté en la mise au point d'un programme spécifique de simulation moléculaire de type Monte Carlo.

Utilisant cette méthode de Monte Carlo, nous avons constaté que la description de la matrice poreuse par un potentiel intégré de type 10-4-3, 9-3 ou 10-4 se rapprochait d'une description atomistique mais que le choix de l'interaction mur/fluide n'influençait pas de la même façon la distribution du fluide confiné ; l'interaction de type 10-4-3 ou 10-4 étant beaucoup plus attractive que celle de type 9-3. Nous avons également pu observer le méthane confiné sous trois états : gazeux, liquide ou supercritique mettant ainsi en évidence l'influence des conditions thermodynamiques sur la structuration du fluide dans le pore.

Nous avons également pu observer le phénomène de condensation capillaire, pour un mésopore mais également pour un micropore et, dans les deux cas, le phénomène se produisait avant la pression de saturation. La simulation moléculaire est donc capable de rendre compte de cette manifestation. Aux faibles tailles de pores et faibles pressions, la chaleur isostérique d'adsorption a permis de déterminer un taille de pore énergétiquement favorable à l'adsorption du méthane.

Lors de la confrontation des isothermes d'adsorption du méthane issues de la simulation moléculaire à celles issues de l'expérience, nous avons pu constater l'importance de la bonne caractérisation du milieu poreux sur la précision des résultats. Malgré des imprécisions sur cette caractérisation, la simulation moléculaire permet une bonne estimation des résultats expérimentaux. Au sein de notre laboratoire, il vient de se monter un dispositif expérimental d'étude du phénomène d'adsorption, et la chaleur isostérique issue de ces manipulations pourra être comparée ultérieurement à celles que nous avons obtenues.

Le méthane n'étant pas le seul constituant contenu dans les roches, une étude des alcanes compris entre l'éthane et le butane a également été menée. Cette étude reposait sur l'influence du confinement et de la pression sur la distribution et l'orientation des molécules, pour terminer sur la détermination des isothermes d'adsorption. Une attention toute particulière doit être portée sur les conditions numériques choisies pour réaliser une simulation numérique des chaînes plus longues. L'étude de chaque alcane ayant été réalisée à même température équivalente, la comparaison a alors pu être possible.

Cette thèse étant le premier travail de simulation moléculaire effectué au laboratoire, elle a suscité un certain nombre de questions.

Le modèle simple du milieu poreux choisi ici pourrait être amélioré en changeant la géométrie de celui-ci ; en prenant un pore cylindrique au lieu d'un pore plan par exemple, ou en tenant compte de la structuration de la surface : tenir compte de la rugosité de celle-ci ou ne plus la considérer comme plane.

La comparaison avec l'expérience pourra être complétée par la confrontation des chaleurs isostériques du méthane et il sera nécessaire d'étendre cette confrontation expérimentale aux alcanes linéaires de plus longues chaînes, déjà étudiés ici.

Enfin, cette étude de corps purs devra être enrichie par l'étude de mélanges confinés.

RESUMES

Contribution to the study of interfacial properties of confined alkanes by Monte Carlo molecular simulation.

This work concerns the modelling of interfacial properties of linear alkanes confined in slit pores, such as adsorbed quantities or interfacial tension by the Monte Carlo molecular simulation. The simulations were performed at various thermodynamic conditions ranging from very low pressures and temperatures to higher values typical of reservoirs. We have studied the influence of three classical interaction potentials, the effect of confinement and thermodynamic conditions on confined methane, the isosteric heat of adsorption and the phenomenon of capillary condensation. Adsorption isotherms obtained with Monte Carlo simulation were successfully compared with experimental results. This study has also underlined the impact of the porous media characterization on the estimation of adsorption. The behavior of alkanes with longer chains was also determined.

Contribution à l'étude de propriétés interfaciales d'alcanes confinés par simulation moléculaire de type Monte Carlo.

Ce travail concerne la modélisation de propriétés interfaciales d'alcanes linéaires confinés dans des pores plan/plan, telles que la quantité adsorbée ou la tension interfaciale par la simulation moléculaire de type Monte Carlo. Les calculs ont été réalisés dans les conditions thermodynamiques variées allant de pressions et températures très faibles jusqu'à des valeurs élevées rencontrées typiquement dans les réservoirs. Nous avons mené une étude de sensibilité concernant trois potentiels d'interaction classiquement utilisés, regardé l'influence du confinement géométrique et des conditions thermodynamiques sur le méthane confiné, calculé la chaleur isostérique d'adsorption et mis en évidence le phénomène de condensation capillaire. Les résultats d'isotherme d'adsorption obtenus par simulation ont été confrontés avec succès à des résultats expérimentaux. Cette comparaison a également permis de mettre en évidence l'importance de la caractérisation du milieu poreux lors de l'estimation de l'isotherme d'adsorption. Le comportement d'alcanes linéaires de plus longue chaine a également été étudié.