

**Modélisation des propriétés thermodynamiques
des fluides confinés:
cas de l'eau dans des silices mésoporeuses hydrophiles**

Joël Puibasset

Centre de Recherche sur la Matière Divisée
CNRS, Université d'Orléans, France

Roland Pellenq

Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences
CNRS, Marseille, France

Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS)
CNRS, Orsay, France

ADSORPTION EN MILIEU CONFINE (nanopores)

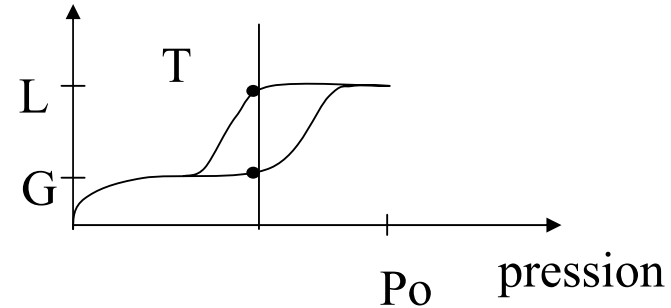
- comprendre les effets du **confinement**

diagramme de phase liquide/gaz
nature transition (**1er ordre** ?)

→ méthodes de caractérisation

diffusion
structure

quantité adsorbée



- systems réels : distribution de taille de pores, **interconnexion**, etc.

- systems modélisés : géométries simples cylindres, fente, coins ... ↔ **ordre**
défi : distribution taille pores dépendants ↔ **désordre**
avec interconnexions

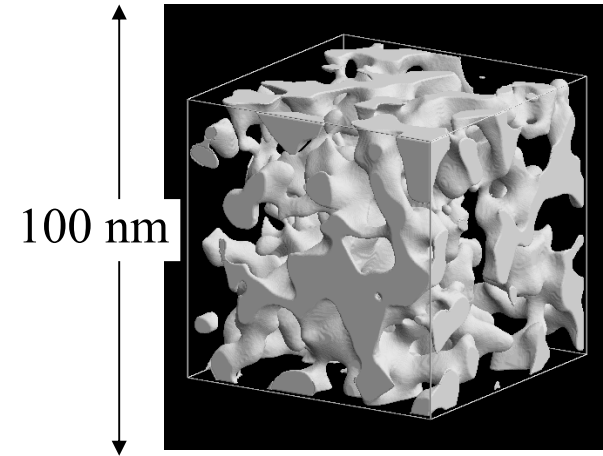
- formalismes : thermodynamique classique (eq. Kelvin)
théorie de la fonctionnelle de la densité
modèles d'Ising (gaz sur réseau)
approche moléculaire (simulation numérique) MD, GCMC

RECONSTRUCTION DE MATERIAUX

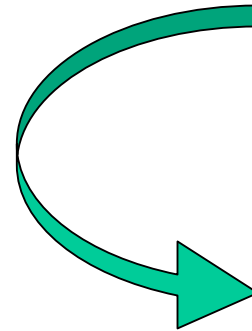
caractérisation de silices **mésoporeuses**

méthodes hors réseau (P. Levitz, 1992)

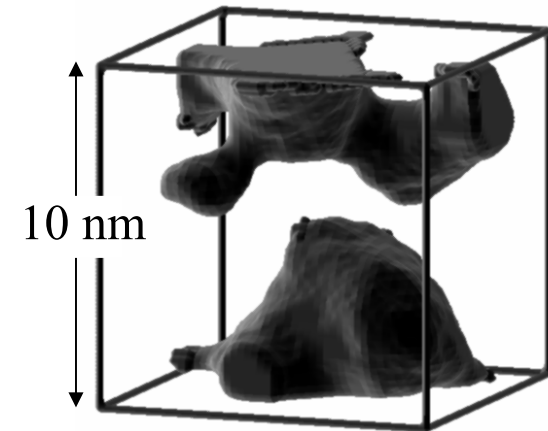
Vycor



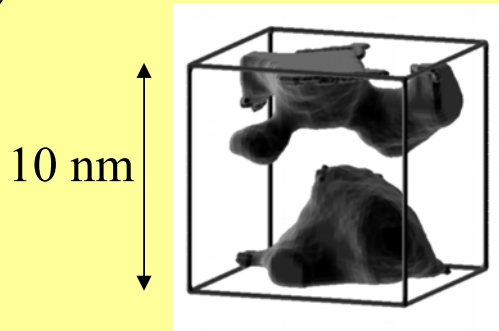
V.E.R.
Volume Élémentaire Représentatif



$\phi = 0.28$, 1.56 g/cm^3 , $210 \text{ m}^2/\text{g}$, pore 36 \AA



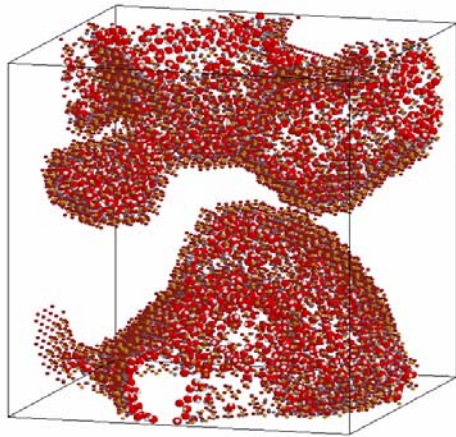
SILICE MÉSOPOREUSE DÉSORDONNÉE : VYCOR



+ cristobalite
(cristal de silice)

+

chimie de surface
réaliste
(hydroxylation)

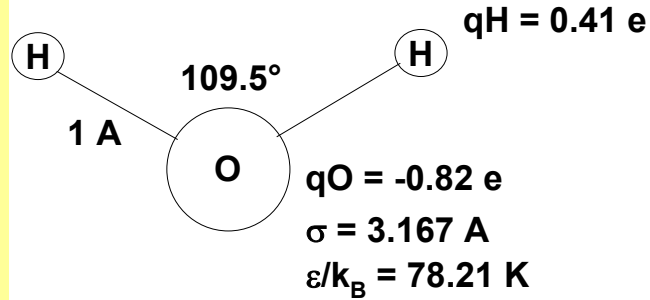


Description atomique d'un verre de silice
désordonné (large distribution en taille des pores,
interconnexions, microtexture)
mésoporeux (taille des pore : 36 \AA)

28%, 1.56 g/cm^3 , $210 \text{ m}^2/\text{g}$, 7 OH/nm^2

POTENTIELS INTERMOLÉCULAIRES

eau – eau : SPC



eau - silice : PN-TrAZ (Pellenq – Nicholson)

$$u_{k \in A}^i = \sum_{j \in \{O, Si, H\}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n, kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] - \frac{1}{2} \alpha_k \mathbf{E}_i^2$$

DIFFICULTE TECHNIQUE : ELECTROSTATIQUE

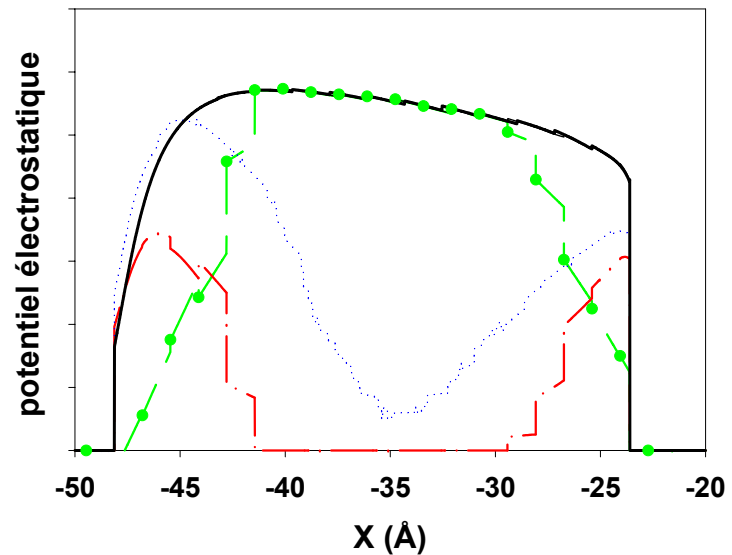
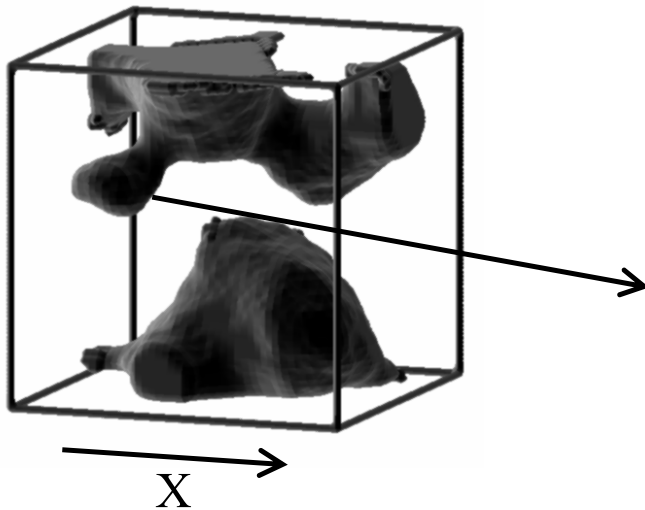
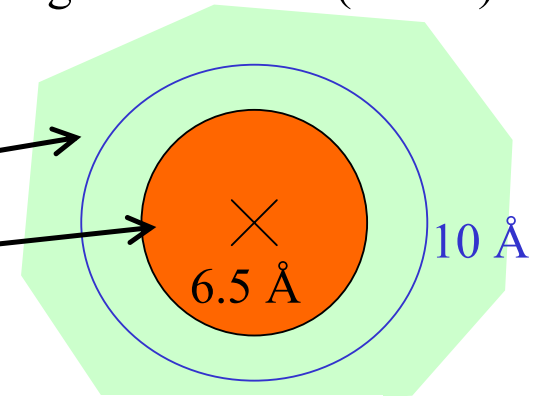
fluide polaire dans un matériau mésoporeux désordonné

interactions électrostatiques à longue portée

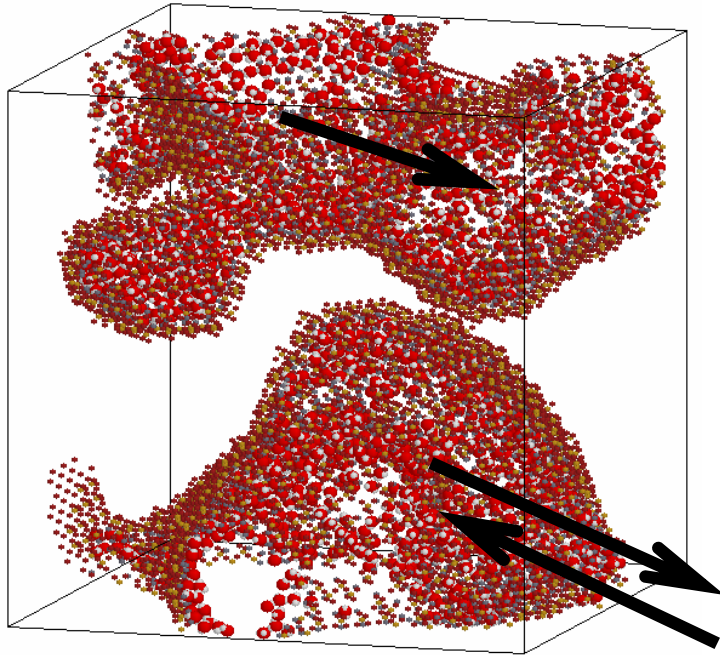
système de grande taille : $(10 \text{ nm})^3$

développement d'un code spécifique

grille
et calcul direct



SIMULATION MONTE CARLO DANS L' ENSEMBLE **GRAND CANONIQUE**



T

thermalisation : translations

$$p_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} = \min\left(1, e^{-\beta(U_{\vec{r}'} - U_{\vec{r}})}\right)$$

μ

équilibre chimique : échange de particule
avec un réservoir

$$p_{N \rightarrow N+1} = \min\left(1, \frac{V}{N+1} \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} e^{-\beta(U_{N+1} - U_N)}\right)$$

$$p_{N \rightarrow N-1} = \min\left(1, \frac{N}{V} \frac{\Lambda^3}{e^{\beta\mu}} e^{+\beta(U_{N-1} - U_N)}\right)$$

DETAILS NUMERIQUES

12000 molécules d'eau à pleine saturation

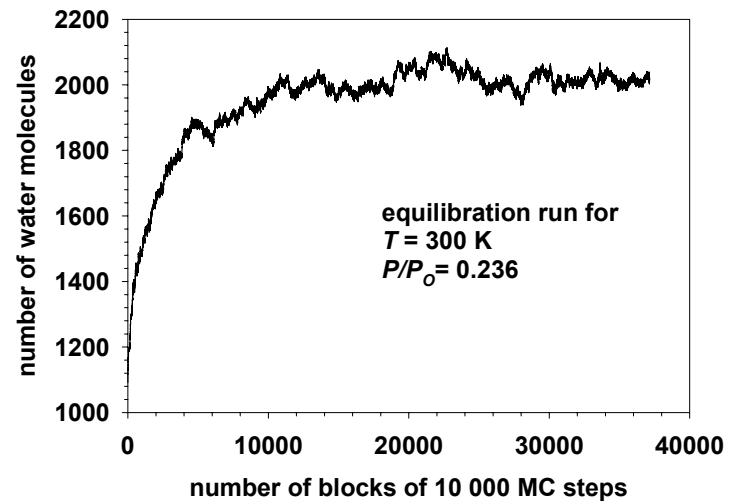
10^5 pas Monte Carlo par molécule d'eau

plusieurs mois de calcul pour un point de l'isotherme

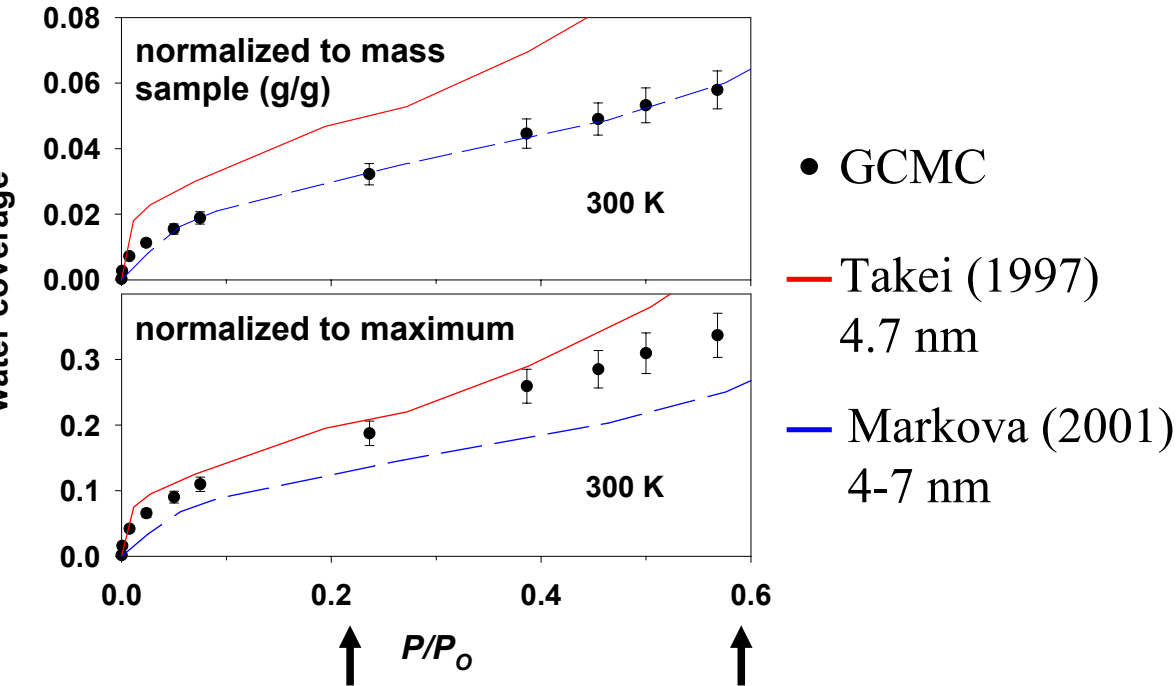
acquisition de N et E : $\langle N \rangle$, $\langle E \rangle$
 $\langle N^2 \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, $\langle NE \rangle$

isothermes, intégration thermodynamique
chaleur isostérique d'adsorption,
compressibilité, etc

exemple d'acquisition de N
(phase de thermalisation)



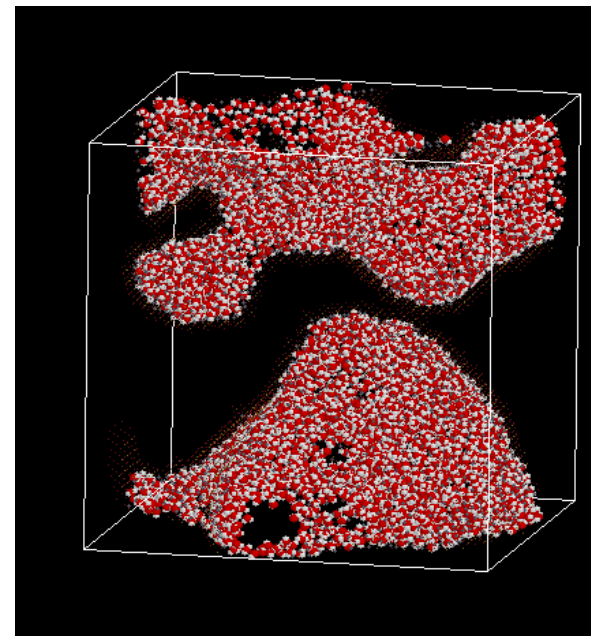
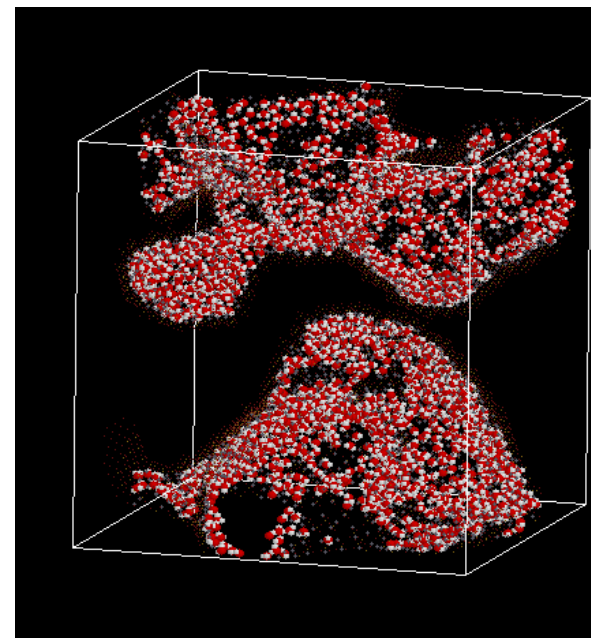
ISOTHERME D'ADSORPTION D'EAU
DANS LE VYCOR
T = 300 K



Chaleur isostérique d'adsorption à basse pression :

80 kJ / mol

Caractéristique d'une surface de silice hydrophile



LES FACES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA CRISTOBALITE

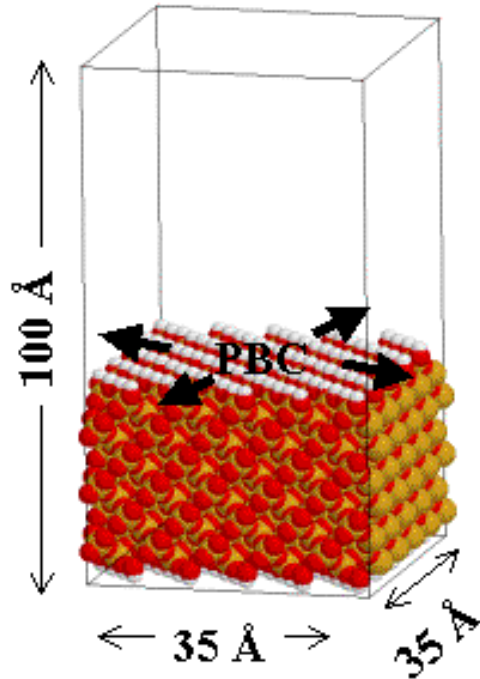


fig. 1-a

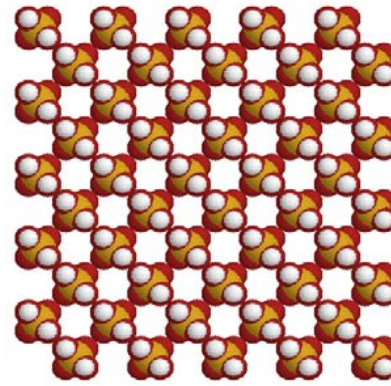


fig 1-b : (111) face.

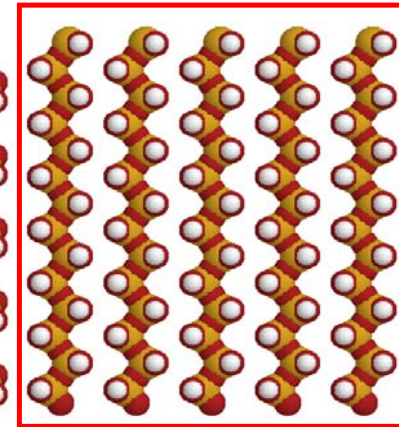


fig 1-c : (100) face.

5.5 OH/nm²

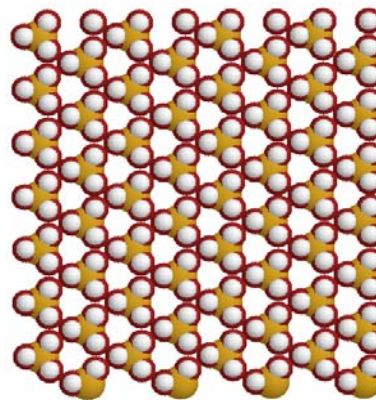


fig 1-d : (111) face.

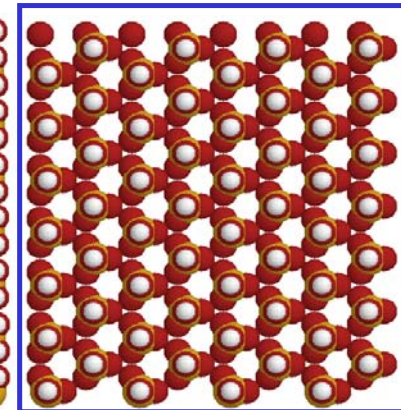


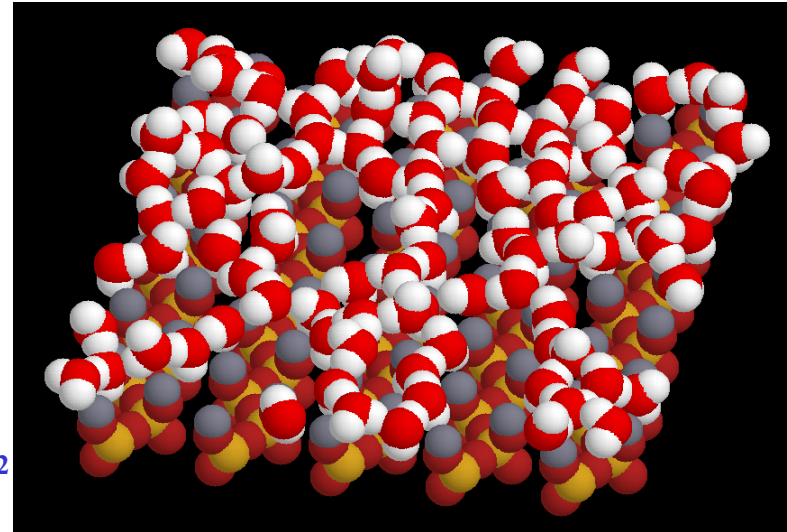
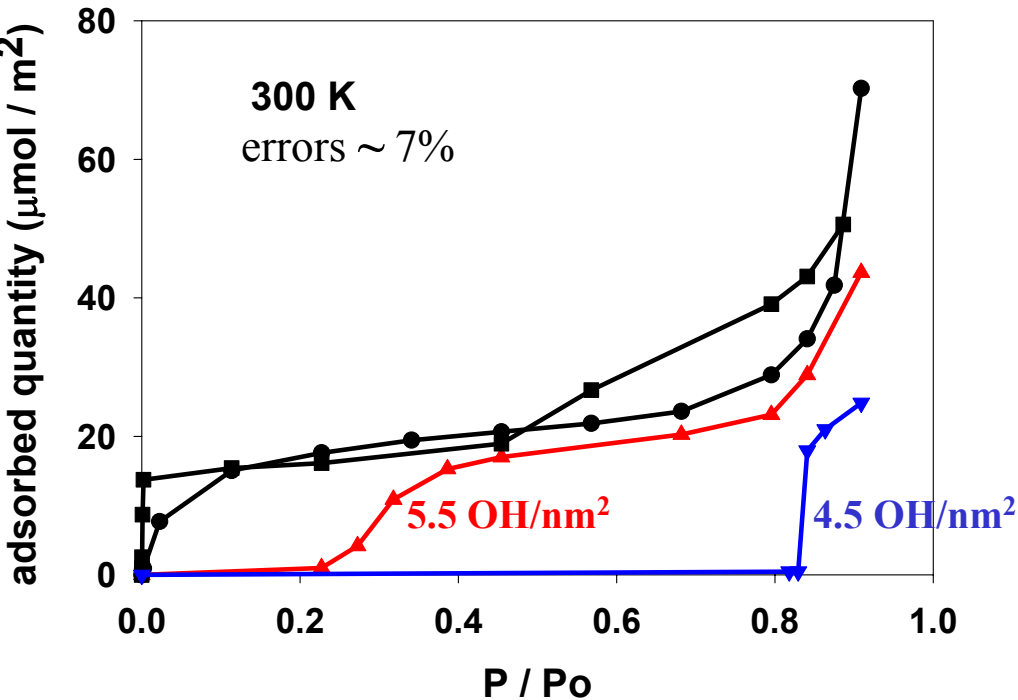
fig 1-e : (111) face.

4.5 OH/nm²

densités de surface des hydroxyles : 4.5 à 13.5 OH/nm²
 moyenne sur des faces orientées arbitrairement : 7.1 OH/nm²

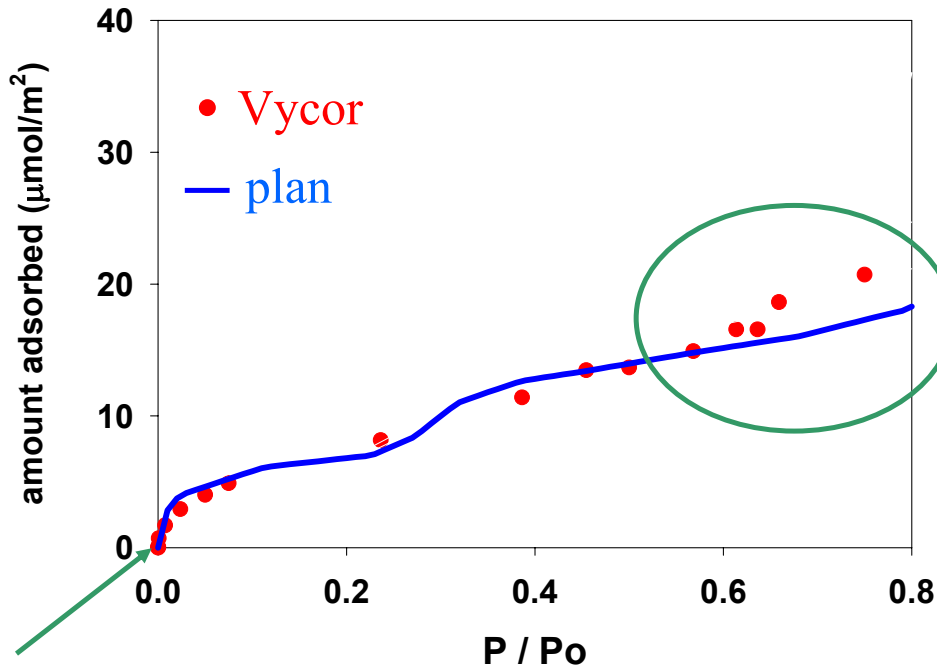
ISOTHERMES D'ADSORPTION D'EAU SUR LES FACES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA CRISTOBALITE

T = 300 K



grandes différences dans les propriétés d'adsorption
pas de relation simple avec la densité de surface des groupes hydroxyles

SURFACE PLANE ORIENTÉE ARBITRAIREMENT et VYCOR

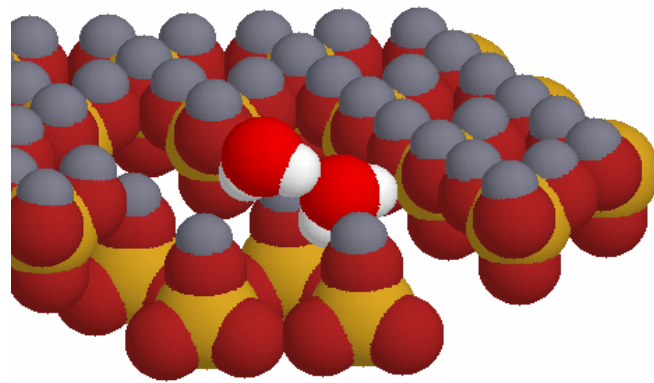
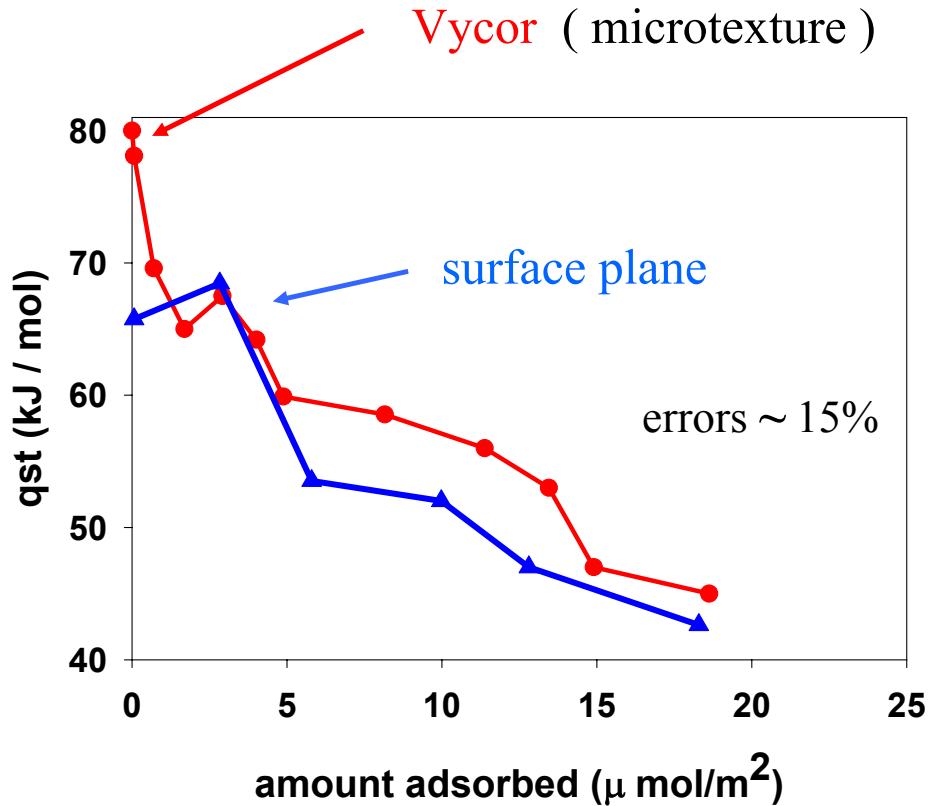


début de la
condensation capillaire
(mesoporosité)
distribution en taille
des pores

microtexture

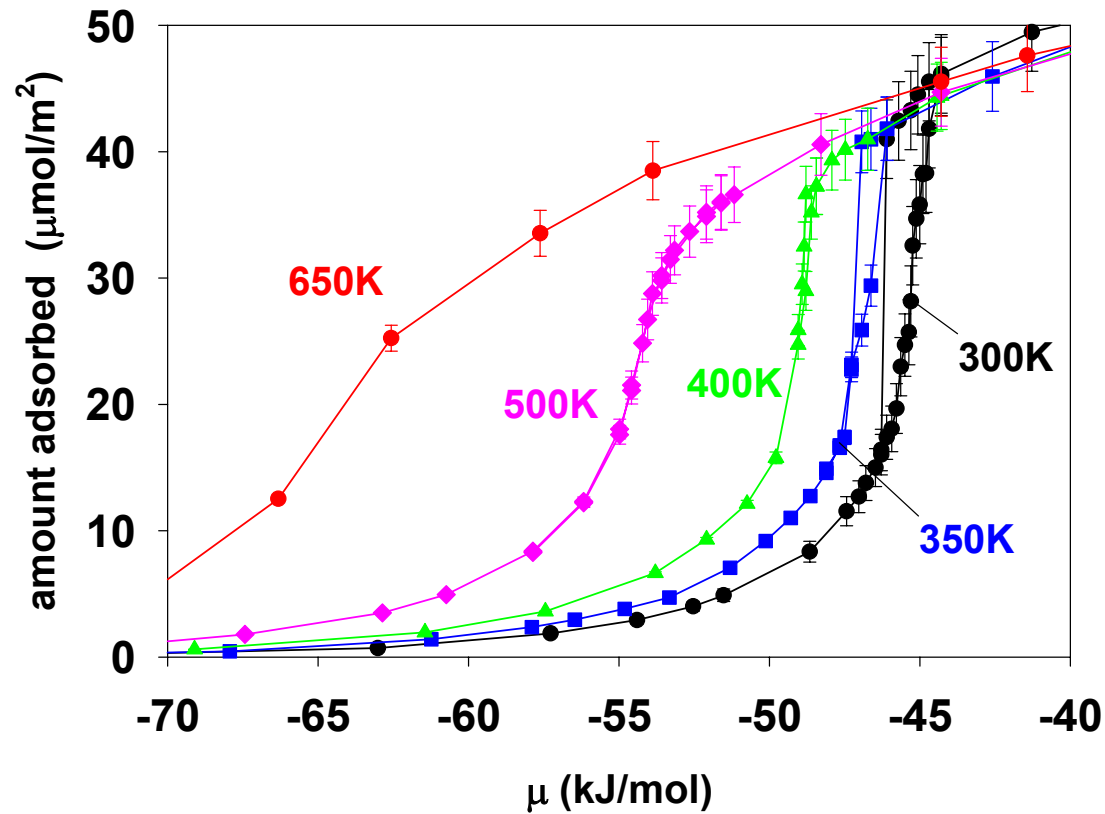
valeur isostérique d'adsorption

CHALEUR ISOSTÉRIQUE D' ADSORPTION q_{st} (kJ/mol)



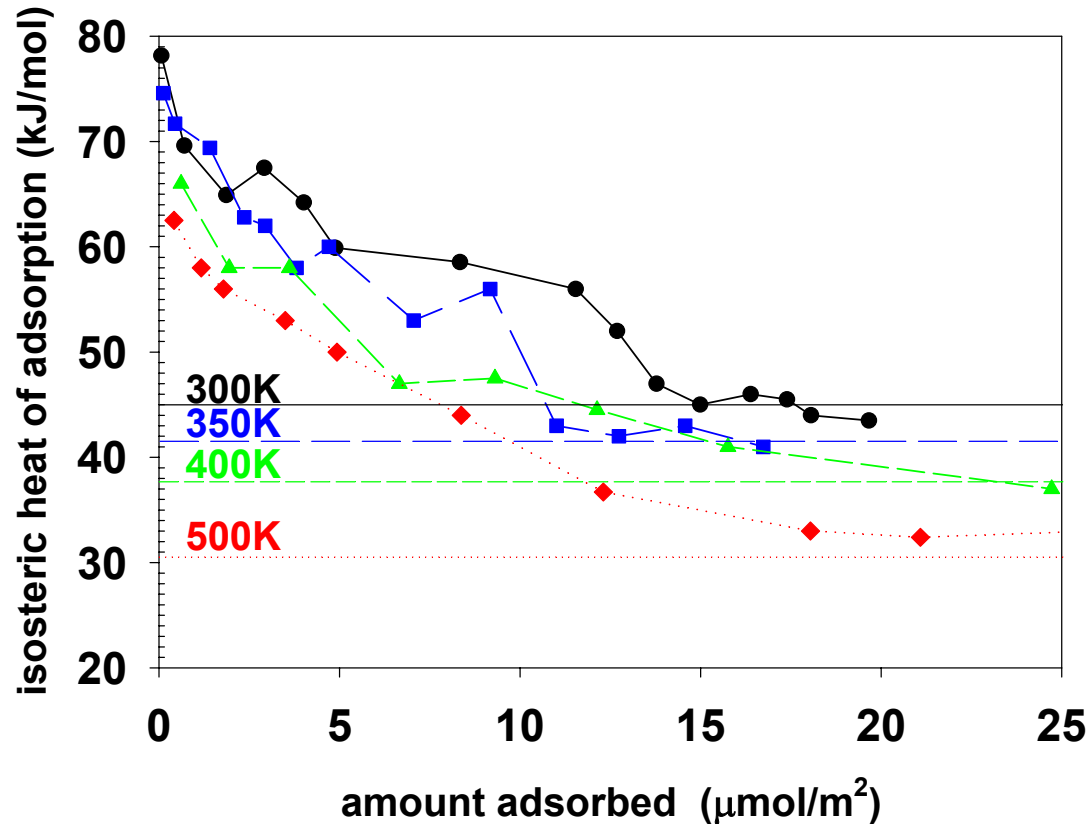
ISOTHERMES COMPLÈTES D'ADSORPTION D'EAU DANS LE VYCOR

influence de la température : $T = 300\text{ K}$, 350 K , 400 K , 500 K



CHALEUR ISOSTÉRIQUE D'ADSORPTION D'EAU DANS LE VYCOR

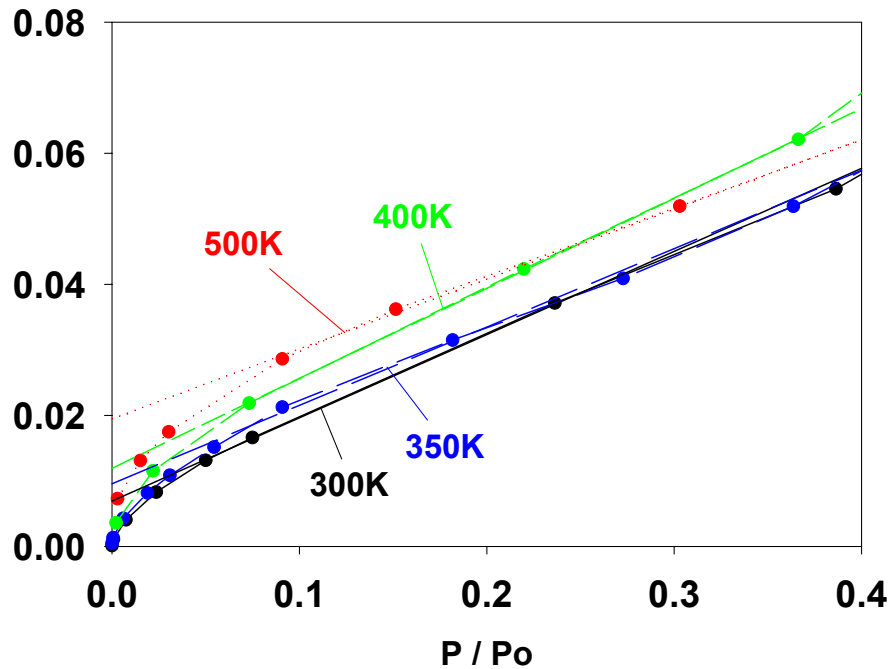
influence de la température : $T = 300 \text{ K}$, 350 K , 400 K , 500 K



ANALYSE B.E.T.

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_0 C} + \frac{C-1}{n_0 C} P/P_0$$

$$C = e^{(\varepsilon-L)/kt}$$



| | 300 K | 350 K | 400 K | 500 K |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| n_0 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) | 7.47 | 7.74 | 6.7 | 3.3 |
| $\varepsilon-L$ (kJ/mol) | 7.38 | 7.57 | 8.4 | 1.8 |

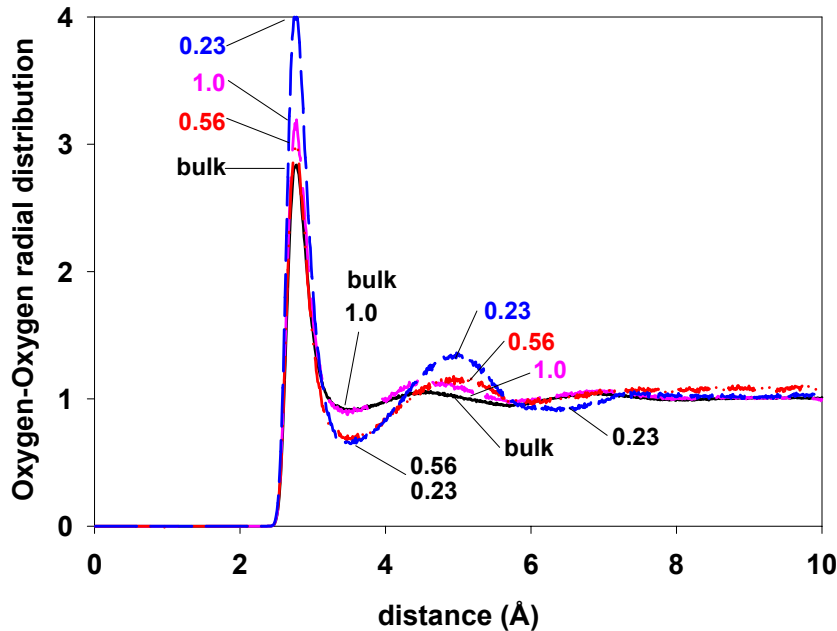
22 Å²/molécule

≠

10.5 Å²/molécule

STRUCTURE

- eau-eau



eau confinée structurée

1^{re} couche : liaisons H avec le substrat

2^{eme} pic tend vers 5 Å

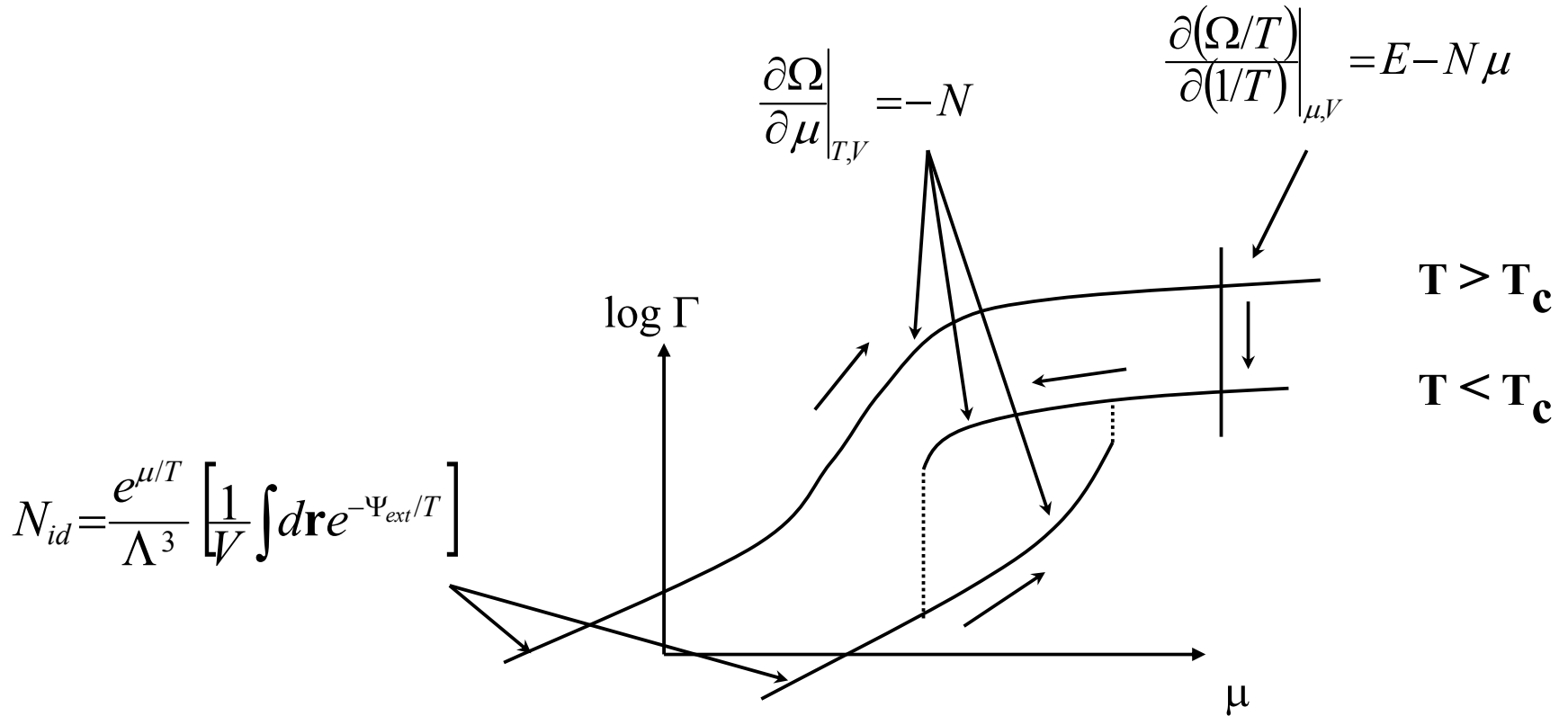
- substrat-eau : calcul des $S(q)$, discussion des termes croisés

INTÉGRATION THERMODYNAMIQUE

GRAND POTENTIEL $(\mu, V, T) : \Omega$

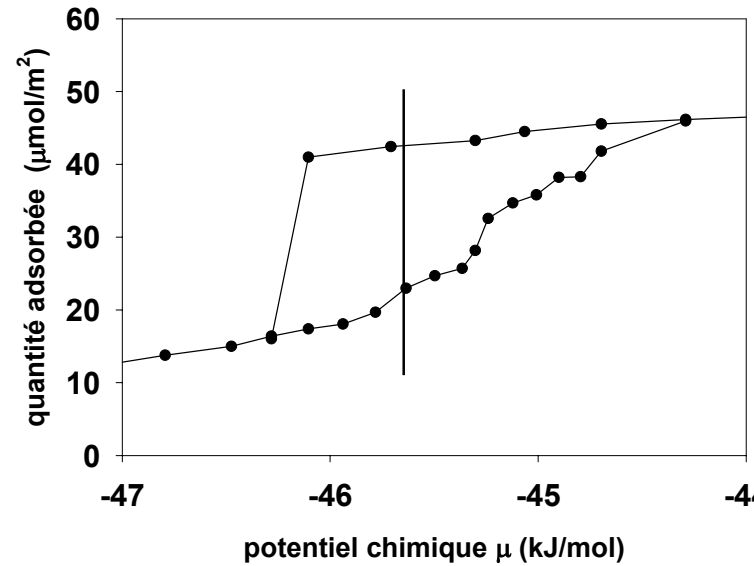
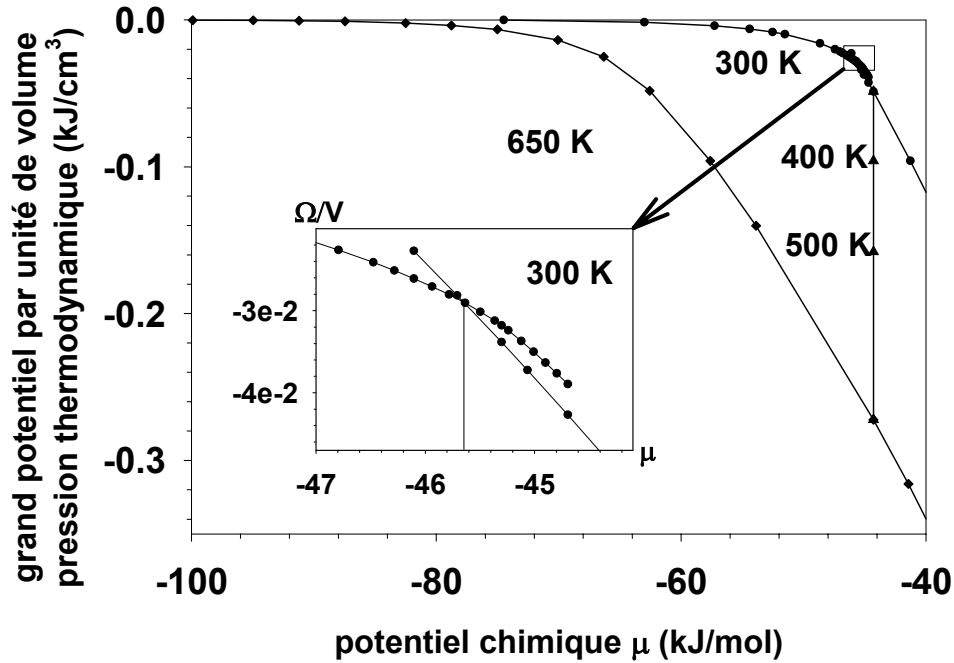
définit la **pression thermodynamique** $\Pi = -\Omega/V$

donne la **probabilité** de la « phase »



INTÉGRATION THERMODYNAMIQUE

GRAND POTENTIEL (μ, V, T) : Ω



CONCLUSION

simulation monte carlo des propriétés d'adsorption de silices
surface plane / système mésoporeux
ordre / désordre

faces cristallographiques de la cristobalite :

différences importantes dans les isothermes d'adsorption
plan de silice moyen (7.1 OH/nm², isotherme moyenne)

Vycor : verre mésoporeux désordonné (7 OH/nm²)

isotherme d'adsorption similaire au cas plan, sauf :

basses pressions : **micro-texture**

hautes pressions : **condensation capillaire**

Intégration Thermodynamique :

fonctions thermodynamiques : énergies libre, entropie, etc.

nature de la transition ?