

UFR SCIENCES & TECHNIQUES COTE BASQUE
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique – Chimie



**Modélisation thermodynamique des pressions de
dissociation de l'hydrate de méthane**

BARTHES, Antoine

**Stage effectué du 18 avril au 03 Juin 2016 à
UPPA, Labo. Fluides Complexes & leurs Réservoirs (LFC-R), UMR Total CNRS 5150
1 Allée du Parc Montauray - 64600 Anglet – France
sous la direction scientifique de Mme MIQUEU**



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Je tiens à remercier vivement mon maître de stage, Mme Christelle MIQUEU, maître de conférence à l'UPPA, tout d'abord pour m'avoir proposé ce sujet de stage si intéressant, sa disponibilité, le partage de son expertise au quotidien, sa bonne humeur ainsi que de m'avoir laissé certaines libertés quand à ma façon de travailler. Je la remercie aussi de m'avoir guidé et soutenu tout au long du stage, et encore après lors de la rédaction de ce rapport.

Je remercie aussi M. LACAS et M.BATALLER, d'avoir accepté d'être mes rapporteurs.

Je remercie également Mme.Conde pour sa collaboration , ainsi que tous les membres du laboratoire LFCR pour leur accueil.

Introduction générale.

Dans des conditions particulières de température et de pression, un certain nombre de molécules peuvent s'associer entre elles et emprisonner dans une sorte de cage moléculaire ("hôte") d'autres molécules ("invité"). Cette structure supramoléculaire est appelée un clathrate. Si la molécule invitée est un gaz, on parle alors de clathrate de gaz. La molécule hôte peut être organique (hydroquinone...) ou bien inorganique. On nomme ces derniers des hydrates.

En 1959, Van der Waals et Platteuw ont élaboré un modèle thermodynamique permettant de prévoir les pressions de dissociation des clathrates de gaz. Ce modèle est basé sur l'interaction entre les molécules invitées et les molécules formant les cages moléculaires. L'une des hypothèses de ce modèle est de négliger l'interaction entre les molécules de gaz invité.

Mme Miqueu et ses collègues ont démontré que l'interaction entre les molécules de gaz invitées ne peut pas être négligée concernant les clathrates d'hydroquinone, et que la prise en compte de ces interactions permet de prédire de façon plus rigoureuse la pression de dissociation de ces clathrates.

En suivant cette idée, nous allons regarder l'influence des interactions entre les molécules de gaz invitées sur la modélisation de l'hydrate de méthane.

Table des matières

Remerciement.....	
Introduction générale.....	
Description du laboratoire.....	
Chapitre 1. Les hydrates de gaz.....	
1.1 Présentation générale	
1.1.1 Historique et définition	
1.1.2 Contexte et enjeux.....	
1.2 Structure moléculaire	
Chapitre 2. Modélisation des équilibres de phases en présence d'hydrate	
2.1 Condition d'équilibre entre phases	
2.2 Modèle original de Van der Waals et Platteeuw	
2.3 Modélisation des équilibres HLV et HSL de l'hydrate de méthane	
Chapitre 3. Influence des interactions entre les molécules de gaz invitées sur la modélisation de l'hydrate de méthane	
2.1 Interactions invité-invité	
2.2 Algorithme de résolution	
2.2 Résultats et discussion	
Conclusion	

Description du laboratoire.

J'ai effectué mon stage à l'UPPA, au sein d'un laboratoire de recherche : le laboratoire des fluides complexes et leurs réservoirs (LFC - R). L'unité constituant ce laboratoire, soit l'UMR- Total CNRS 5150, possède une structuration en cinq groupes de recherche :

- Colloïdes et Interfaces
- Propriétés de Transport
- Comportement de phases
- Géomécanique – Milieux poreux
- Réservoirs géologiques

Chacun de ces cinq groupes de recherches possède un domaine d'études spécifique étant complémentaire des quatre autres. Ils travaillent également en collaboration sur deux axes transversaux :

- Les Bruts Lourds
- Les Gaz Acides

Tout d'abord, je décrirai les activités de recherche récentes et les perspectives de chacun des groupes, ainsi que les deux axes transversaux de recherche sur lesquels ils collaborent. Ensuite, je m'intéresserai au sujet de recherche sur lequel j'ai eu la chance de travailler.

1) Les différents groupes de recherche

a) Le groupe Colloïdes et Interfaces

Le groupe Colloïdes et Interfaces dirigé par Christophe DICHARRY travaille sur la caractérisation et la modélisation des propriétés interfaciales liquide/liquide, gaz/liquide et gaz/liquide/liquide en milieux libres ou poreux. A ces fins, le groupe est équipé de dispositifs expérimentaux (tensiomètres, ellipsomètre, balance de Langmuir et microtomographe RX) dont certains permettent de travailler sous pression. Les aspects "formation/stabilisation/déstabilisation" des émulsions et leur écoulement en milieux poreux sont étudiés. Sur le plan de la modélisation, la théorie du gradient, couplée avec la théorie SAFT-VR Mie, est mise en œuvre pour estimer les propriétés interfaciales des systèmes eau/huile/gaz en milieux libres ou poreux. La simulation moléculaire de type Monte Carlo de ces propriétés dans le pore est développée en parallèle. La théorie de la fonctionnelle de densité pour le milieu inhomogène constituera à terme une troisième approche. Une part importante de l'activité de l'équipe concerne l'étude des hydrates de gaz. Les aspects "équilibres de phases", "inhibition/promotion" et "procédés de captage des gaz acides" sont abordés. Le groupe dispose de

plusieurs pilotes instrumentés, équipés de moyens analytiques permettant de travailler sous pression ($P < 200$ bars).

b) Le groupe Propriétés de Transport

L'activité de recherche du groupe Propriétés de Transport piloté par Guillaume GALLIERO, se divise en deux grandes thématiques en interactions :

- Travaux expérimentaux:

L'équipe possède une expertise de longue date sur la mesure de la masse volumique et de la viscosité de fluides sous hautes pressions (jusqu'à 200 MPa). Les études récentes ont porté sur les mélanges hydrocarbures+alcool, réfrigérant+lubrifiant, adipates, amines et certains stéréoisomères. Ces mesures ont été systématiquement analysées au travers de modèles prédictifs, dont certains développés en interne (volume libre, Lennard-Jones). Par ailleurs, le groupe s'est équipé d'un piezo-rhéomètre original pour étudier les propriétés viscoélastiques des bruts lourds. Une extension de cet appareillage vers les hautes pressions est en cours.

- Travaux théoriques/simulations:

En parallèle de l'activité expérimentale, l'équipe utilise intensivement les simulations de dynamique moléculaire pour estimer les propriétés thermophysiques (thermodynamique et de transport) et construire des corrélations physiquement fondées. Ceci en particulier pour l'étude des mélanges multiconstituants (alcane, gaz acides) et dans les contextes où l'expérimentation est difficile à mener (H_2S , thermodiffusion, thermogravitation). Un effort récent est également porté sur l'étude par cet outil de simulation des écoulements dans les fluides multiconstituants en présence d'interfaces en particulier en milieu poreux peu perméable (Réservoir gazier compact).

c) Le groupe Comportement de Phases

Le groupe Comportement de Phases dirigé par Jean-Luc DARIDON, a amélioré ses dispositifs expérimentaux d'étude des équilibres de phase sous pression pour pouvoir étudier en complément des équilibres liquide – vapeur, les transitions fluide – solide. Les améliorations apportées ont permis notamment d'étudier le comportement de phase des fluides difficiles tels que les gaz à condensat Haute Température – Haute Pression ainsi que les huiles asphalténiques pour lesquelles il existe des risques importants de bouchage des puits, des canalisations de transport. Compte tenu des résultats obtenus sur ces fluides, le groupe se tourne actuellement vers l'étude des propriétés de phase des fluides extrêmement difficiles comme les huiles lourdes qui présentent une viscosité très élevée.

d) Le groupe Géomécanique – Milieux poreux

Le groupe Géomécanique piloté par Gilles PIJAUDIER-CABOT, s'intéresse au couplage entre endommagement par microfissuration et fissuration, et la perméation dans les géomatériaux. Le groupe développe des modèles de description de la rupture des géomatériaux à l'aide de représentations non locales. La validation expérimentale de ces derniers est effectuée à l'aide des

effets d'échelle. La poromécanique des milieux poreux et micro-poreux sert de lien entre le comportement mécanique et les propriétés de transport. Le groupe développe à cette fin des méthodes expérimentales de caractérisation de l'adsorption et du transport en milieu poreux et aussi des modèles théoriques et numériques basés sur la simulation moléculaire, Monte Carlo et dynamique moléculaire. Les aspects liés à la non saturation des milieux poreux sont abordés dans le contexte de l'acoustique physique. Ces approches ont des applications dans le cadre des Tight Gas Reservoirs, des Gas Shales et des Coal Bed Methane, ainsi que dans le stockage géologique.

e) Le groupe Réservoirs Géologiques

Le groupe Réservoirs Géologiques, dirigé par Charles AUBOURG, s'intéresse aux systèmes pétroliers dans les prismes orogéniques et les bassins. Leurs approches intègrent plusieurs échelles :

- spatiales : du nanomètre au kilomètre ;
- temporelles : de l'événement sédimentaire à la tectonique active.

Leurs chantiers sont dans les Pyrénées, dans les Alpes, en Argentine, au Venezuela, à Taiwan. Leurs méthodes vont de l'analyse de terrain, l'analyse sédimentaire, l'analyse géomorphologique, à l'intégration des données pétrophysiques et géophysiques.

Parmi les résultats principaux obtenus récemment, nous pouvons citer : la dynamique de vidange et remplissage de bassins, la mise au point d'un géothermomètre magnétique MagEval, la mise au point d'un anisomètre acoustique, la caractérisation des gouges de failles, etc.....

Ils développent un partenariat avec les autres équipes du LFC - R ; par exemple avec l'équipe Géomécanique où une thèse est en co-tutelle. .

Ils ont un partenariat très fort avec TOTAL, en géologie structurale et en géochimie minérale.

Dans le cadre du Carnot IsiFor, ils développent un lien privilégié, et historique, avec le GET de Toulouse, avec des participations communes dans des ANR.

Dans le cadre d'une perspective transfrontalière, ils ont noué des relations avec les laboratoires de Barcelone et de Saragosse

Chapitre 1. Les hydrates de gaz

Ce chapitre présente dans une première partie les hydrates de gaz de manière générale. Dans une deuxième partie, nous regarderons leurs structures.

1.1 Présentation générale

1.1.1 Historique et définition

Dans des conditions particulières de température et de pression, un certain nombre de molécules peuvent s'associer entre elles et emprisonner dans une sorte de cage moléculaire ("hôte") d'autres molécules ("invité"). Cette structure supramoléculaire est appelée un clathrate. Si la molécule invitée est un gaz, on parle alors de clathrate de gaz. La molécule hôte peut être organique (hydroquinone...) ou bien inorganique. On nomme ces derniers des hydrates.

Les Hydrates de gaz, découverts en 1810, sont des solides cristallins composés d'eau et de gaz.



Figure 1. Bloc d'hydrate de gaz (clathrate) trouvé lors d'une expédition scientifique avec le navire de recherche allemand FS SONNE dans la zone de subduction située au large de l'[Oregon](#), à une profondeur d'environ 1 200 mètres.(ref wiki)

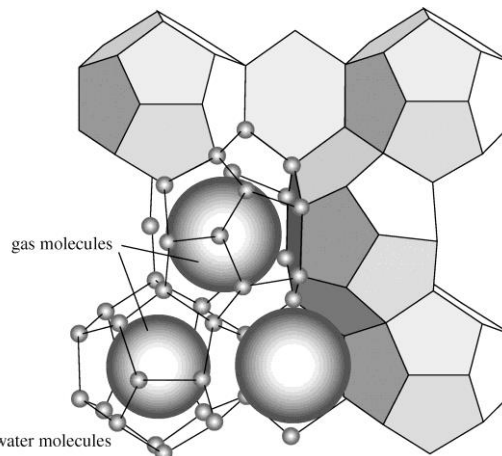


Figure 2

Les hydrates de gaz naturel se forment dans des conditions de haute pression et basse température comme le montre la figure 3 .

La zone de stabilité des hydrates s'étend du fond de la mer à une profondeur maximale dans les sédiments qui est dictée principalement par les conditions de température ambiantes. Ils ont été mis en évidence lors de nombreux forages du programme de forage scientifique international ODP.

Les principaux gaz naturels qui participent à la formation d'hydrate sont le méthane, l'éthane, le propane et le dioxyde de carbone. L'hydrate de méthane représente 90% des hydrates de gaz naturels.

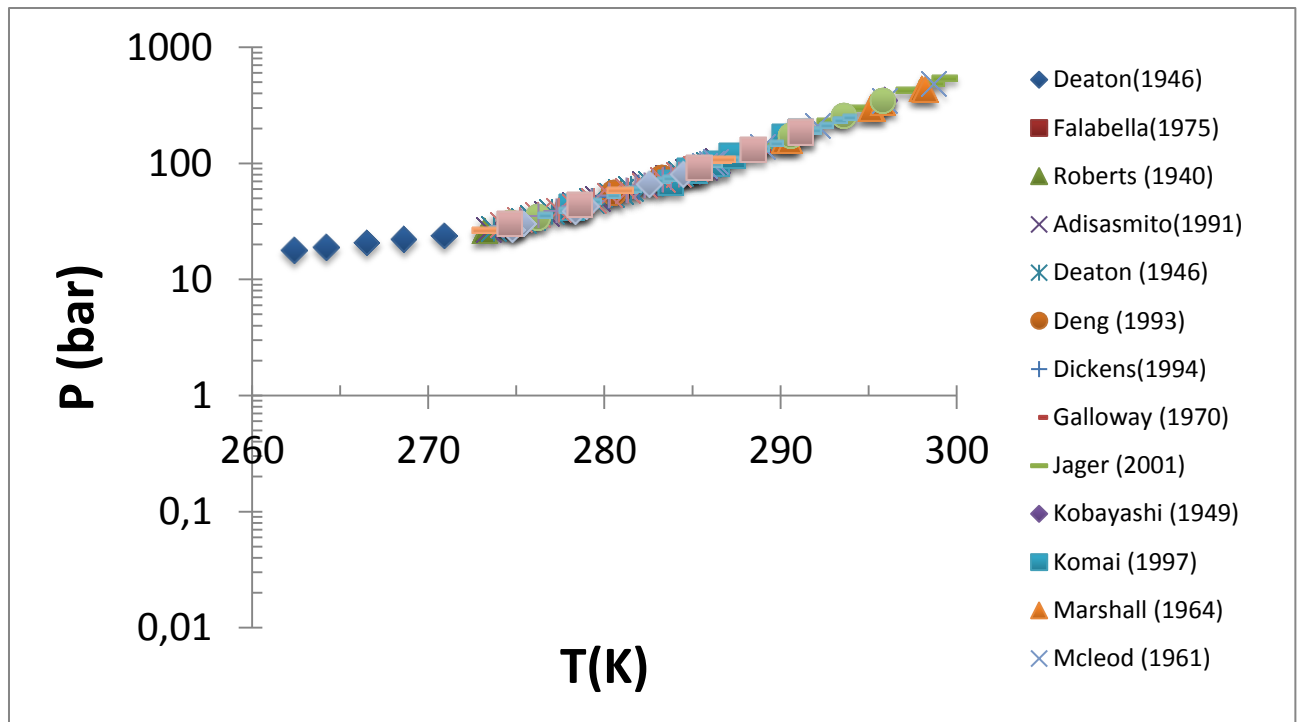


Figure 3. Courbe représentant les pressions de dissociation en fonction de la température de l'hydrate de méthane basée sur les données expérimentales de la littérature.

1.1.2 Contexte et enjeux

- *Enjeux énergétiques et défi technologique*

Les hydrates de méthane constituent un fabuleux trésor énergétique, deux fois l'équivalent de méthane des réserves prouvées de charbon, pétrole et gaz réunis.

Le service géologique américain (USGS) a en effet récemment estimé à 20 millions de km³ la quantité de méthane présente sous forme d'hydrate dans les fonds marins et les sols gelés arctiques.

Néanmoins, la liquéfaction de ces hydrates de gaz situés dans les couches sédimentaires engendrerait une remontée de méthane vers la surface. L'exploitation de ces réserves d'énergie nécessitent de récupérer le méthane efficacement, c'est-à-dire sans rejet dans l'atmosphère.

Les techniques d'exploitation sont encore au stade expérimental.

- *Risques environnementaux à maîtriser*

Le méthane, le constituant combustible du gaz naturel, a la particularité d'accroître l'effet de serre. Or, du fait de l'instabilité des hydrates de méthane, le risque de faire involontairement remonter de grandes quantités de méthane à la surface jusque dans l'atmosphère est important. Son impact potentiel sur un siècle est évalué à 21 fois celui du CO₂.

On a en effet noté que toutes les périodes de réchauffement climatique depuis 60 000 ans ont été marquées par des teneurs atmosphériques en méthane élevées.

Par ailleurs, on a constaté que lors du réchauffement climatique qui a suivi les dernières glaciations, la déstabilisation des hydrates de gaz présents dans les sédiments des pentes continentales a probablement été à l'origine de grands glissements de terrain, tel il y a 8000 ans, l'avalanche sous-marine de Storegga, au large de la Norvège.

Ces glissements de terrain peuvent être à l'origine de tsunamis (raz-de-marée) dévastateurs, et constituent un danger pour les installations pétrolières de forage, de production et de transports.

1.2 Structure moléculaire

On distingue parmi les hydrates de gaz naturel commun trois structures cristallines selon la taille et la géométrie des molécules invitées : la structure cubique 1 (s1), la structure cubique 2 (s2) ou bien la structure hexagonale H (sH).

Les structures s1 et s2 ont été déterminées suite à l'interprétation des expériences de diffraction réalisées par von Stackelberg et ses collègues dans les années 1950. Ce n'est qu'en 1987 que l'existence de la troisième structure d'hydrate de gaz, la structure H, sera découverte par Ripmeester et ses collègues.

Chacune de ces trois structures d'hydrates sont composées d'une unité cristalline qui se répète comme montré sur la figure 4.

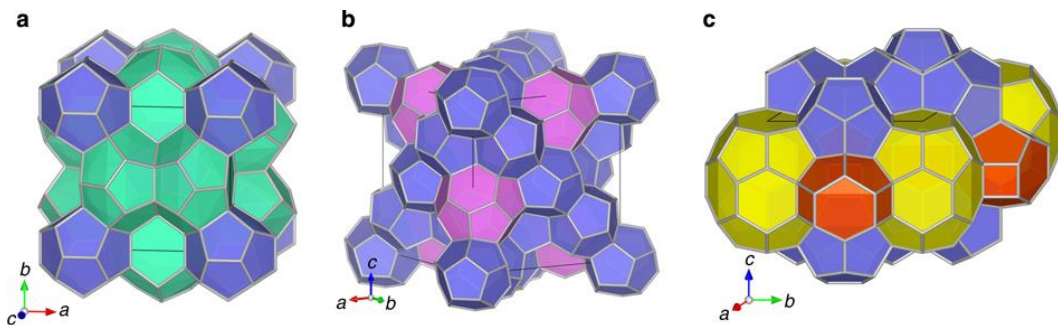


Figure 4. Unités des trois structures cristallines des hydrates de gaz : a unité structure s1, b unité structure s2, et c unité structure sH

Ces unités cristallines sont composées de cinq polyèdres formés par des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, comme montré sur la figure 5.

- *Structure s1*

Cette structure est constituée de 46 molécules d'eau formant deux petites cavités dodécaédriques à face pentagonales (5^{12}) et six larges cages, tétradécaédriques, à douze faces pentagonales et deux hexagonales ($5^{12}6^2$). Elle est stabilisée par des molécules de gaz de petites tailles telle que CH_4 , N_2 , Cl_2 , Ar , Xe , SO_2 et CO_2 . L'unité de type s1 est une structure cubique de 12 Å d'arête.

- *Structure s2*

La structure s2 se présente sous forme d'une maille cubique de 17,3 Å d'arête formés par 136 molécules d'eau avec 24 cavités au total : 16 cavités (5^{12}) légèrement plus petites que celles trouvées dans la structure 1, et 8 cavités ($5^{12}6^4$) qui sont les plus larges des 2 structures. Parmi les gaz formant cette structure on a : SF_6 , C_3H_8 , CH_3CH_2Br , CCl_3NO_2 .

- *Structure sH*

Cette structure à maille hexagonale, dont les paramètres sont $a = 12,26$ Å et $c = 10,17$ Å, contient 34 molécules d'eau trois sortes de cavités : une grande de type ($5^{12}6^8$), deux de type

($4^35^66^3$), et trois petites (5^{12}). Elle est rare à l'état naturel, et contrairement aux structures 1 et 2, elle ne peut se stabiliser que si deux molécules de gaz différentes occupent ses cavités.

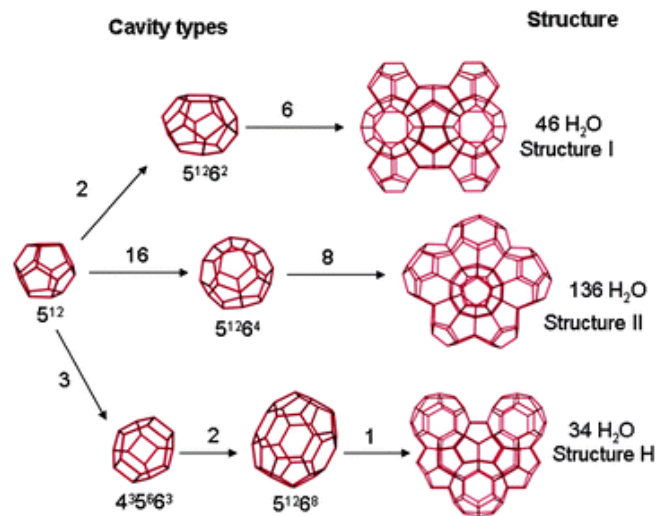


Figure 5

Une classification des structures s1 et s2 en fonction du rayon de la molécule invitée a été établi par Sloan. Les molécules dont le diamètre est inférieur à sont trop petites et ne peuvent stabiliser aucune structure, tandis que celle dont le diamètre dépasse sont trop grosses pour entrer dans n'importe quelle cavité.

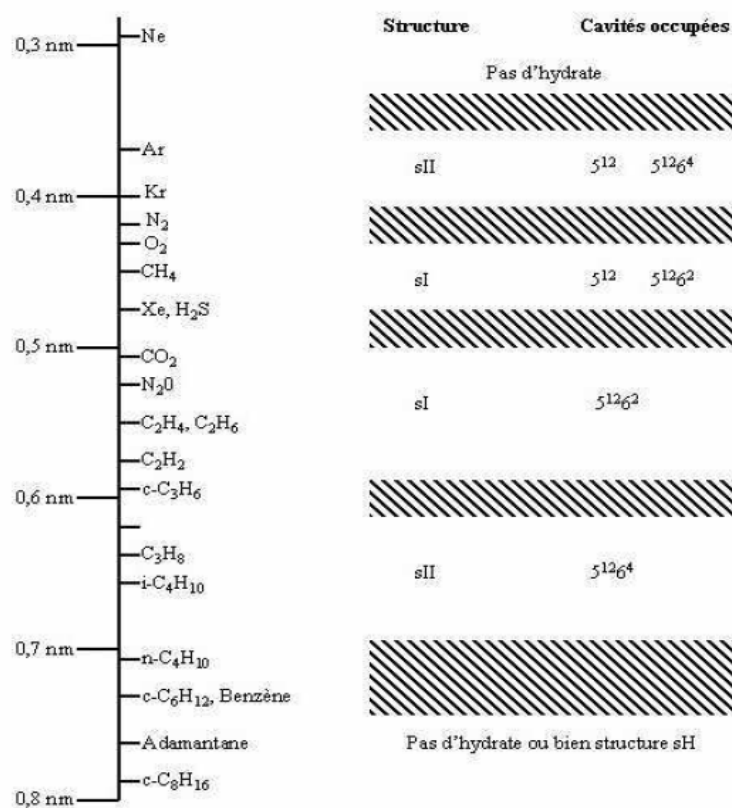


Figure 6

Dans le chapitre qui suit, nous verrons les modèles mis en place pour prédire les pressions de dissociation de l'hydrate de méthane montrées à la figure 3.

Chapitre 2. Modélisation thermodynamique des équilibres de phase en présence d'hydrate

Tout calcul de prédiction d'hydrates est basé sur le critère d'équilibre de l'eau en phase hydrate et de l'eau en phase aqueuse.

2.1 Condition d'équilibre entre phases

L'équilibre entre plusieurs phases composées des constituants i , à la pression P et à la Température T supposées constantes et homogènes pour l'ensemble du système, est atteint lorsque l'enthalpie libre globale G du système est minimale. Le potentiel chimique de l'espèce i dans une phase est défini comme la dérive partielle de l'enthalpie libre de la phase considérée par rapport au nombre de moles de l'espèce i qu'elle contient :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_i}$$

Le bilan de matière sur chaque constituant, exprimant l'absence de transformation chimique, donne pour un système à deux phases α et β :

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$$

La condition du minimum d'enthalpie libre du système en équilibre s'écrit alors pour chaque constituant :

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0$$

Ce que l'on peut étendre au cas d'un équilibre triphasique hydrate-liquide-vapeur :

$$\mu_i^H = \mu_i^L = \mu_i^V$$

Soit,

$$\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^L = \mu_{eau}^V$$

De la même façon, on a l'équilibre hydrate-solide-liquide :

$$\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^S = \mu_{eau}^V$$

Le but de la modélisation d'équilibre entre phases est donc d'exprimer le potentiel chimique de l'eau dans chacune des phases.

En 1959, Van der Waals et Platteuw ont présenté un modèle thermodynamique qui exprime le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate. Cette approche représente les interactions entre

les molécules d'eau formant la structure cristalline et les molécules de gaz à l'intérieur des cavités sur la base d'une analogie avec le phénomène d'adsorption.

2.2 Modèle original de Van der Waals et Platteeuw

Le modèle établi par Van der Waals et Platteeuw est une adaptation de la théorie de l'adsorption de Langmuir au phénomène d'enclathration.

Ce modèle suppose alors les hypothèses suivantes :

- Chaque cavité contient au plus une molécule de gaz
- Les gaz formant l'hydrate sont considérés comme gaz parfaits
- Les interactions gaz-gaz peuvent être négligées
- Les cavités de la structure hydrate sont considérés parfaitement sphérique.

En retenant comme état de référence pour la phase hydrate la structure cristalline, identique à la structure de l'hydrate mais vide de molécules invitées, Van der Waals et Platteeuw expriment le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate par :

$$\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^\beta + RT \sum_m v_m \ln \left(1 - \sum_j \theta_{mj} \right) \quad (1)$$

Avec v_m le nombre de cage de type m / molécule d'eau et θ_{mj} le facteur d'occupation pour chaque invité j dans une cage de type m.

Le taux de remplissage θ_{mj} est relié à la fugacité de l'espèce invité j ainsi qu'à la constante de langmuir C_{mj} qui exprime l'affinité entre l'espèce j et la cavité de type m :

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j}{1 + \sum_k C_{mk} f_k}$$

Les constantes de Langmuir peuvent s'exprimer à partir de la théorie de Lennard-Jones-Devonshire par l'intégration d'un potentiel de cellule sur l'ensemble du volume de la cavité supposée sphérique :

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(\frac{-w(r)}{kT}\right) r^2 dr$$

L'interaction entre le gaz invité et chacun des éléments de la cage peut être donnée par le potentiel de Lennard-jones :

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

Ou R est la distance invité-élément de la cage, σ et ε sont les paramètres croisés invité-élément de la cage.

Lennard-Jones-Devonshire ont sommé le potentiel précédent sur Z molécules distribués sur la surface d'une sphère, et ont obtenu le champ résultant :

$$w(r) - w(0) = Z\varepsilon \left\{ \alpha^{-4} l \left(\frac{R^2}{a^2} \right) - 2\alpha^{-2} n \left(\frac{R^2}{a^2} \right) \right\}$$

$$\text{Ou } \begin{cases} w(0) = Z\varepsilon(\alpha^{-4} - 2\alpha^{-2}) \\ \alpha = \frac{a^3}{\sigma^3\sqrt{2}} \text{ , avec } a \text{ le rayon de la cage} \\ l(x) = (1 + 12x + 25,2x^2 + 12x^3 + x^4)(1 - x)^{-10} - 1 \\ n(x) = (1 + x)(1 - x)^{-4} - 1 \end{cases}$$

Alors, la constante de Langmuir du composé j dans la cage m est :

$$C_{mj} = \frac{1}{kT} 2\pi a_j^3 \exp\left(\frac{-w_{mj}(0)}{kT}\right) \int_0^{R^2/a^2} \exp\left(\frac{Z\varepsilon}{kT} \left[\frac{-l(y)}{\alpha^4} + \frac{2n(y)}{\alpha^2}\right]\right) \sqrt{y} dy$$

$$\text{Avec } y = \frac{r^2}{a_j^2}$$

2.3 Modélisation des équilibres HLv et HSV de l'hydrate de méthane

La modélisation des hydrates est basé sur l'égalité du potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate et le potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide (si modélisation HLv) comme montré au paragraphe 2.1 :

$$\mu_{eau}^H = \mu_{eau}^L \quad (2)$$

- L'équation (1) exprimant le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate donnée par Van der Waals et platteeuw peut s'écrire :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-H} = \mu_{eau}^{\beta} - \mu_{eau}^H = -RT \sum_m v_m \ln\left(1 - \sum_j \theta_{mj}\right) \quad (3)$$

Ou $\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}$ représente la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase hydrate vide de molécules de gaz invité et la phase hydrate.

Pour l'hydrate de méthane, la structure unité considérée est la structure s1. On a vu qu'elle est formée de deux types de cavités : des larges et des smalls.

Par conséquent,

$$\sum_m v_m = v_s + v_L.$$

De même,

$$\sum_m \sum_j \theta_{mj} = \sum_j \theta_{sj} + \sum_j \theta_{Lj}$$

Et comme il y a un seul invité par cage, on a :

$$\sum_j \theta_{sj} = \theta_s \text{ et } \sum_j \theta_{Lj} = \theta_L$$

L'équation (3) s'écrit alors :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}(T, P) = -RT\{v_s \ln(1 - \theta_s) + v_L \ln(1 - \theta_L)\} \quad (4)$$

- Le potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide s'écrit :

$$\mu_{eau}^L(T, P) = \mu_{eau}^\circ + RT \ln a_{eau}$$

Soit,

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-L}(T, P) = \mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^L = \mu_{eau}^\beta - \mu_{eau}^\circ - RT \ln a_{eau} = \Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ} - RT \ln a_{eau} = \Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}$$

La solubilité du méthane dans l'eau est suffisamment faible pour que l'activité de l'eau liquide soit prise égale à 1.

$\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}$ représente la différence de potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate vide de molécules invités et de l'eau liquide pure. Ce dernier peut être explicité à partir de l'expression proposée par Holder et al :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ} = RT \left[\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}}{RT^2} dT - \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}}{RT} dP \right] \quad (5)$$

Ou T_0, P_0 sont la température et la pression d'état de référence, $\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)$ est la différence de potentiel chimique de l'eau entre la phase β et l'eau liquide pure à T_0 et P_0 , $\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}$ et $\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}$ sont la différence d'enthalpie molaire et la différence de volume molaire de l'eau entre les deux phases.

$\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}$ est considéré comme indépendant de la pression. Dans le cas ou $\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}$ est considéré comme indépendant de la température, l'intégration de l'équation (5) nous donne :

$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-glance} = RT \left[\frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)}{RT_0} + - \frac{\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - (P - P_0) \frac{\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}(P_0)}{RT} \right] \quad (6)$$

En combinant les équations (2), (4) et (6), on obtient l'équation utilisée pour la modélisation des équilibres HSL :

$$-\{v_s \ln(1 - \theta_s) + v_L \ln(1 - \theta_L)\} = \frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)}{RT_0} + - \frac{\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - (P - P_0) \frac{\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}(P_0)}{RT} \quad (7)$$

De la même façon, on obtient celle utilisée pour la modélisation des équilibres HSV en rajoutant l'enthalpie de fusion de la glace :

$$\begin{aligned} & -\{v_s \ln(1 - \theta_s) + v_L \ln(1 - \theta_L)\} \\ & = \frac{\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)}{RT_0} + - \frac{\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}(T_0) - \Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - (P - P_0) \frac{\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}(P_0)}{RT} \end{aligned} \quad (8)$$

La résolution de équations (7) et (8) nécessite de connaître $\Delta\mu_{eau}^{\beta-\circ}(T_0, P_0)$, $\Delta H_{eau}^{\beta-\circ}(T_0)$ et $\Delta V_{eau}^{\beta-\circ}(P_0)$. Leurs méthodes de résolution déterminant les lignes d'équilibre seront vues dans le chapitre 3 au paragraphe 3.2.

Chapitre 3. Influence des interactions entre les molécules de gaz invitées sur la modélisation de l'hydrate de méthane .

Le modèle de Van der Waals et Platteeuw fait l'hypothèse de négliger les interactions entre les molécules de gaz invitées. De la même manière que Mme. Miqueu et ses collègues ont montré que les interactions invité-invité ne sont pas négligeables dans la modélisation du clathrate d'hydroquinone, on va modifier le modèle original de Van der Waals et Platteeuw en ajoutant un terme qui exprime ces interactions en tenant compte de la structure moléculaire de l'hydrate de méthane.

3.1 Les interactions invité-invité

3.1.1 Energie potentielle d'interaction

L'énergie potentielle décrivant l'interaction entre deux atomes est donné par Lennard-Jones par :

$$V(r) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Où r est la distance entre les 2 atomes ; $\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{K_B}$ (K) avec ε la profondeur du puit de potentiel ; σ est le diamètre de collision.

Pour le méthane, on note : $\sigma_{CH_4} = 3,730 \text{ \AA}$ et $\varepsilon_{CH_4}^* = 147.5 \text{ K}$

Comme le propose Belosludov et ses collègues, le potentiel d'interaction entre les molécules invitées, que l'on notera V_{gg} , peut être calculé en faisant la somme de toutes les paires d'interaction entre molécules invitées sous la forme de potentiel de Lennard-Jones :

$$V_{gg} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (9)$$

Avec N le nombre total de molécules invitées.

L'équation (9) calcule toutes les interactions sans tenir compte du type de cavités dans lesquelles sont les molécules invitées qui interagissent.

La structure s1 de l'hydrate de méthane est composée de deux types de cavités : des cavités « small » et des « large ». Toutes les cavités ne sont pas remplies, la littérature nous donne le taux d'occupation des cavités « small » ainsi que celui des cavités « large ».

Exp.		Absolute Occupancies	
T K	P MPa	θ_L	θ_S
273.6	2.99	0.980 ± 0.013	0.760 ± 0.010
273.6	5.04	0.981 ± 0.013	0.722 ± 0.214
273.6	6.37	0.980 ± 0.005	0.730 ± 0.149
273.7	5.04	0.977 ± 0.017	0.823 ± 0.159
273.8	5.00	0.976 ± 0.098	0.857 ± 0.156
273.8	6.38	0.980 ± 0.004	0.747 ± 0.172
273.8	6.89	0.978 ± 0.019	0.796 ± 0.176
274.0	4.91	0.980 ± 0.014	0.756 ± 0.327
274.2	5.92	0.978 ± 0.013	0.804 ± 0.146
274.6	7.19	0.980 ± 0.006	0.723 ± 0.177
275.3	6.13	0.978 ± 0.032	0.782 ± 0.203
275.4	6.13	0.980 ± 0.006	0.715 ± 0.161
275.6	6.04	0.979 ± 0.020	0.771 ± 0.198
278.1	7.81	0.978 ± 0.133	0.787 ± 0.157
278.3	8.08	0.979 ± 0.004	0.728 ± 0.150
278.4	7.06	0.978 ± 0.010	0.760 ± 0.167

De ce fait il est nécessaire d'écrire le potentiel V_{gg} en potentiels qui dépendent du type des cavités, afin de pouvoir utiliser ces données expérimentales.

Si on considère une unité, on compte 28 interactions qu'on peut regrouper en small-small, small-large/large-small et large-large.

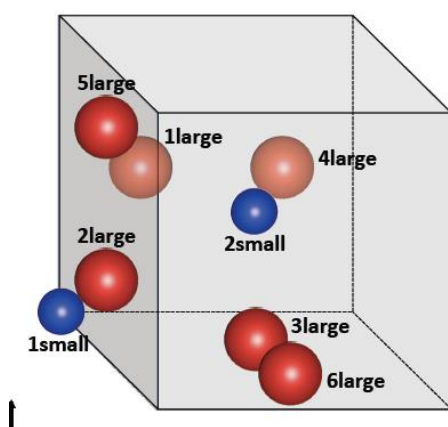


Figure 7. Simulation des cavités « small » et « large » d'une unité de la structure s1.

1s2s 2s1L 1L2L 2L3L 3L4L 4L5L 5L6L
1s1L 2s2L 1L3L 2L4L 3L5L 4L6L
1s2L 2s3L 1L4L 2L5L 3L6L
1s3L 2s4L 1L5L 2L6L
1s4L 2s5L 1L6L
1s5L 2s6L
1s6L

En généralisant à n unités contenant N_s invités small et N_L invités large, on obtient les potentiels d'interaction suivant :

$$V_{ggSS} = 4\varepsilon^* \sum_i^{N_S-1} \sum_{j=i+1}^{N_S} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10)$$

$$V_{ggSL} = 4\varepsilon^* \sum_i^{N_S} \sum_j^{N_L} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (11)$$

$$V_{ggLL} = 4\varepsilon^* \sum_i^{N_L-1} \sum_{j=i+1}^{N_L} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (12)$$

Où N_S est le nombre total d' « invité small », N_L le nombre total d' « invité large » et $V_{ggSL} = V_{ggLS}$.

La somme des potentiels d'interaction (10), (11) et (12) nous donne le potentiel d'interaction entre toutes les molécules invitées. L'équation (9) s'écrit alors :

$$V_{gg} = V_{ggSS} + V_{ggLL} + V_{ggSL} \quad (13)$$

Afin de regarder l'impact des molécules voisines de gaz sur une molécule de gaz, on prend la cellule unité de l'hydrate comme référence. L'unité de la structure s1 est formée de deux cavités « small » et six cavités « large ». On a alors deux références « small » et six références « large ». Pour chacune de ces références, on va regarder avec quels autres invités elle va interagir. On distinguera ses interactions avec les autres invités de référence qui font partie de l'unité de référence, et ses interactions avec les invités voisins des autres unités. De ce fait, l'équation (13) s'écrit :

$$V_{gg} = (V_{ggss}^{unité} + V_{ggss}^{voisin}) + (V_{ggLL}^{unité} + V_{ggLL}^{voisin}) + (V_{ggSL}^{unité} + V_{ggSL}^{voisin} + V_{ggLS}^{voisin}) \quad (14)$$

Avec

$$V_{ggss}^{unité} = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r_{1s2s}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{1s2s}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « small » de l'unité référence.

$$V_{ggLL}^{unité} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1}^{5_{L_{réf}}} \sum_{j=i+1}^{6_{L_{réf}}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « large » de l'unité de référence.

$$V_{ggSL}^{unité} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1}^{2_{s_{réf}}} \sum_{j=1}^{6_{L_{réf}}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « small » et les « large » de l'unité de référence.

$$V_{ggss}^{voisin} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1_{s_{réf}}}^{2_{s_{réf}}} \sum_{\substack{j \neq i \\ j=j_s}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « small » de l'unité de référence et les « small » voisines des autres unités.

$$V_{ggLL}^{voisin} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1_{L_{réf}}}^{6_{L_{réf}}} \sum_{\substack{j \neq i \\ j=j_L}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « large » de l'unité de référence et les « large » voisines des autres unités.

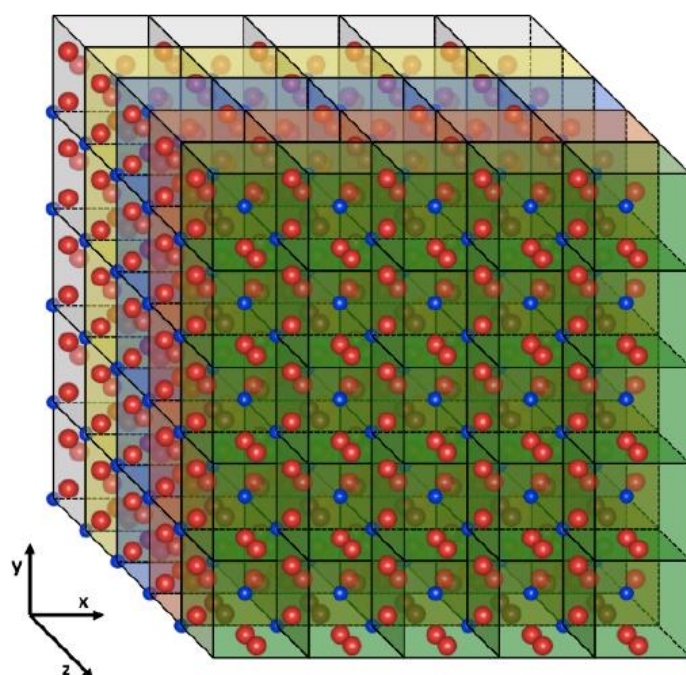
$$V_{gg_{sL}}^{voisin} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1_{s_{réf}}}^{2_{s_{réf}}} \sum_{\substack{j \neq i \\ j=j_L}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « small » de l'unité de référence et les « larges » voisines des autres unités.

$$V_{gg_{Ls}}^{voisin} = 4\varepsilon^* \sum_{i=1_{L_{réf}}}^{6_{L_{réf}}} \sum_{\substack{j \neq i \\ j=j_s}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Potentiel d'interaction entre les « large » de l'unité de référence et les « small » voisines des autres unités.

Le calcul de ces potentiels d'interaction a été réalisé à partir de la simulation d'une structure 5x5x5 unités comme montré sur la figure 8. L'unité de référence se trouvant au centre de cette structure comme montré sur la figure 9.



Space group:
Pm3n (Cubic) no. 224

Lattice parameter:
a=59.4375 Å
(5×11.8875 Å unit cell)

Molecules in 5×5×5 unit cells:

- **H₂O molecules: 5750**
5×5×5×46 (unit cell)
- **small cages (5¹²): 250**
5×5×5×2 (unit cell)
- **large cages (5¹²6²): 750**
5×5×5×6 (unit cell)

Figure 8. Structure 5x5x5 unités s1

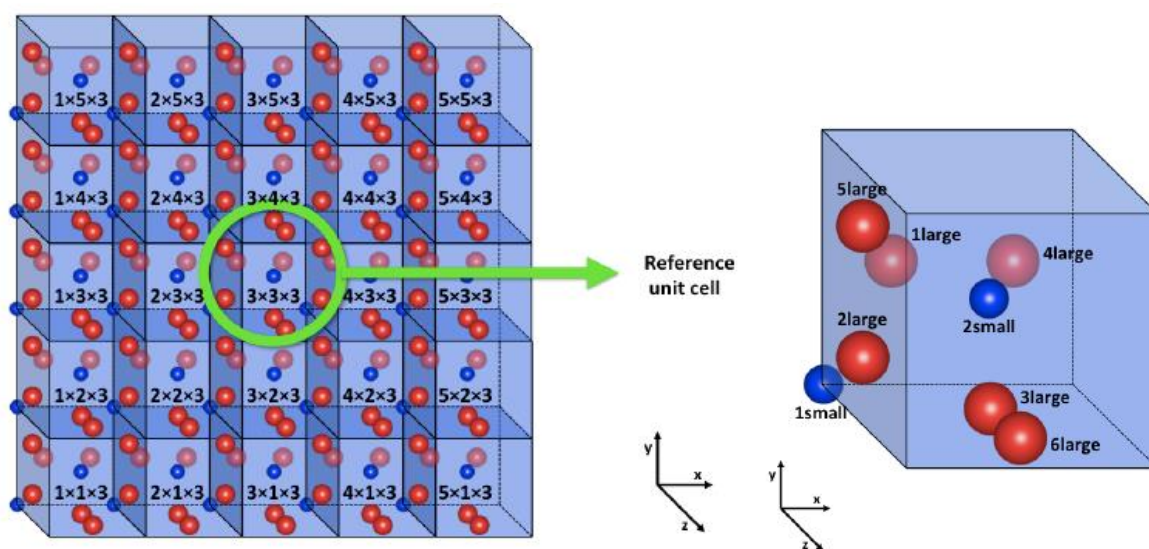


Figure 9. Cellule unité de référence de la structure 5x5x5.

$V_{ggss}^{unité} (K)$	$V_{ggLL}^{unité} (K)$	$V_{ggSL}^{unité} (K)$	
-1,2586479595098	-160,539986097438	-155,264741162231	
$V_{ggss}^{voisin} (5X5X5)(K)$	$V_{ggLL}^{voisin} (5X5X5) (K)$	$V_{ggSL}^{voisin} (5X5X5) (K)$	$V_{ggLs}^{voisin} (5X5X5) (K)$

-27,8370722204457	-694,354050037069	-299,155332865457	-299,207296123055
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Compte tenu de la symétrie des cavités, les valeurs des potentiels d'interaction voisin (5x5x5) présentées ci-dessus ne sont pas tout à fait correctes. Par exemple si l'on regarde uniquement les cavités small, bien que l'unité de référence soit centrée, les small de cette unité de références n'interagissent pas avec le même nombre de small voisines suivant les directions de l'espace.

On va déterminer pour chacune des références appartenant à l'unité de référence une « sphère équivalente » de rayon $R = n \sigma_{CH_4}$. Les interactions entre les références et les voisines dont la distance est supérieure à R seront négligées. On a choisi la distance R de telle sorte que le pourcentage d'erreur entre le potentiel d'interaction « équivalent » et le potentiel d'interaction(5x5x5) soit inférieur à 5%.

$V_{ggss}^{voisin}(R = 6\sigma_{CH_4})(K)$	$V_{ggLL}^{voisin}(R = 5\sigma_{CH_4})(K)$	$V_{ggSL}^{voisin}(R = 5\sigma_{CH_4})(K)$	$V_{ggLS}^{voisin}(R = 5\sigma_{CH_4})(K)$
-26,9819234526567	-668,792676892876	-289,646712728401	-289,646712728401

3.1.2 Coefficient stœchiométrique

On calcul des potentiel d'interaction par molécules d'eau. On va alors déterminer le coefficient stœchiométrique à mettre en facteur suivant le type d'interaction :

- *Interactions small-small*

Une unité est équivalente à 46 molécules d'eau qui sont équivalentes à deux cavités « small ». Alors une molécule d'eau est équivalente à 2/46 cavités, soit ν_s cavités. Par une simple règle de trois, on en déduit que N cavités est équivalent à N/ν_s molécules d'eau. Une unité est équivalente à deux cavités, donc $N=2n_{unité}$.

On veut le nombre d'interactions par molécules d'eau, on va alors multiplier le potentiel des interactions small-small par $\frac{\nu_s}{N} = \frac{\nu_s}{2n_{unité}}$

- *Interactions large-large*

Une unité est équivalente à 46 molécules d'eau qui sont équivalentes à six cavités « large ». Alors une molécule d'eau est équivalente à 6/46 cavités, soit ν_L cavités. On en déduit que N cavités est équivalent à N/ν_L molécules d'eau. Une unité est équivalente à six cavités, donc $N=6n_{unité}$

On multiplie le potentiel des interactions large-large par $\frac{\nu_L}{N} = \frac{\nu_L}{6n_{unité}}$.

- *Interactions small-large*

Une unité est équivalente à 46 molécules d'eau qui sont équivalentes à deux cavités « small » plus six cavités « large ». Alors une molécule d'eau est équivalente à 2/46 cavités « small » plus 6/46 cavités « large », soit v_s plus v_L cavités. On en déduit que N cavités est équivalent à $N/(v_s + v_L)$. Dans ce cas, on a $N=8n_{\text{unité}}$.

On va alors multiplier le potentiel des interactions small-small par $\frac{v_s+v_L}{N} = \frac{v_s+v_L}{8n_{\text{unité}}}$

3.1.3 Le facteur d'occupation

Le facteur d'occupation nous renseigne sur le nombre d'interaction.

Si on regarde les interactions large-large d'une unité, il y a 6 cavités « large ».

Soit $\theta_L=2/6$, il y a 2 cavités sur 6 de remplies, on a alors une interaction. Cependant, selon quelles cavités sont remplies, on aura dans ce cas 15 possibilités d'interaction, chacune différente car les distances sont différentes.

On ne peut pas prévoir quelle cage seront remplies car le remplissage est aléatoire.

Afin de savoir si la distribution aléatoire des molécules invitées est négligeable ou pas sur les potentiel d'interaction à grande échelle, on a simulé 4 configurations d'une structure 5x5x5 unités, toutes les quatres avec $\theta_L=0,96$ et $\theta_s=0,75$ (On a choisi d'appliquer les facteurs d'occupations les plus faibles trouvés dans la littérature pour simuler le pire des cas). Pour chacune d'entre elles, on procède à une distribution aléatoire des molécules invitées.

On obtient les résultats suivants :

	$V_{ggss}^{\text{voisin}} (K)$	$V_{ggLL}^{\text{voisin}} (K)$	$V_{ggSL}^{\text{voisin}} (K)$	$V_{ggLS}^{\text{voisin}} (K)$
Configuration1	-20,5731	-695,4711	-302,8691	-251,6807
Configuration2	-21,6938	-700,6528	-300,1696	-252,8019
Configuration3	-19,2968	-651,1356	-279,3954	-215,2999
Configuration4	-24,2248	-732,9356	-317,7065	-252,5573

On remarque que pour chaque potentiel d'interaction, les valeurs obtenues des différentes configurations restent proches.

$\bar{V}_{ggss}^{\text{voisin}} \pm \Delta \bar{V}_{ggss}^{\text{voisin}} (K)$	$\bar{V}_{ggLL}^{\text{voisin}} \pm \Delta \bar{V}_{ggss}^{\text{voisin}} (K)$	$\bar{V}_{ggSL}^{\text{voisin}} \pm \Delta \bar{V}_{ggss}^{\text{voisin}} (K)$	$\bar{V}_{ggLS}^{\text{voisin}} \pm \Delta \bar{V}_{ggss}^{\text{voisin}} (K)$
-20 ± 3	-700 ± 40	-300 ± 20	-200 ± 30

On peut deviner que pour un nombre important de configuration, les potentiels d'interaction prendrait l'allure d'une gaussienne.

On décide alors de négliger l'influence de la distribution aléatoire des invités sur les potentiels d'interaction.

En prenant en compte la stœchiométrie ainsi que les facteurs d'occupation, l'équation (14) s'écrit :

$$V_{gg} = \theta_s^2 \frac{v_s}{2} (V_{ggss}^{unité} + V_{ggss}^{voisin}) + \theta_L^2 \frac{v_L}{6} (V_{ggLL}^{unité} + V_{ggLL}^{voisin}) + \theta_s \theta_L \frac{v_s + v_L}{8} (V_{ggSL}^{unité} + V_{ggSL}^{voisin} + V_{ggLS}^{voisin})$$

Enfin, en rajoutant ce terme au modèle original de Van der Waals et Platteeuw, le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate s'écrit :

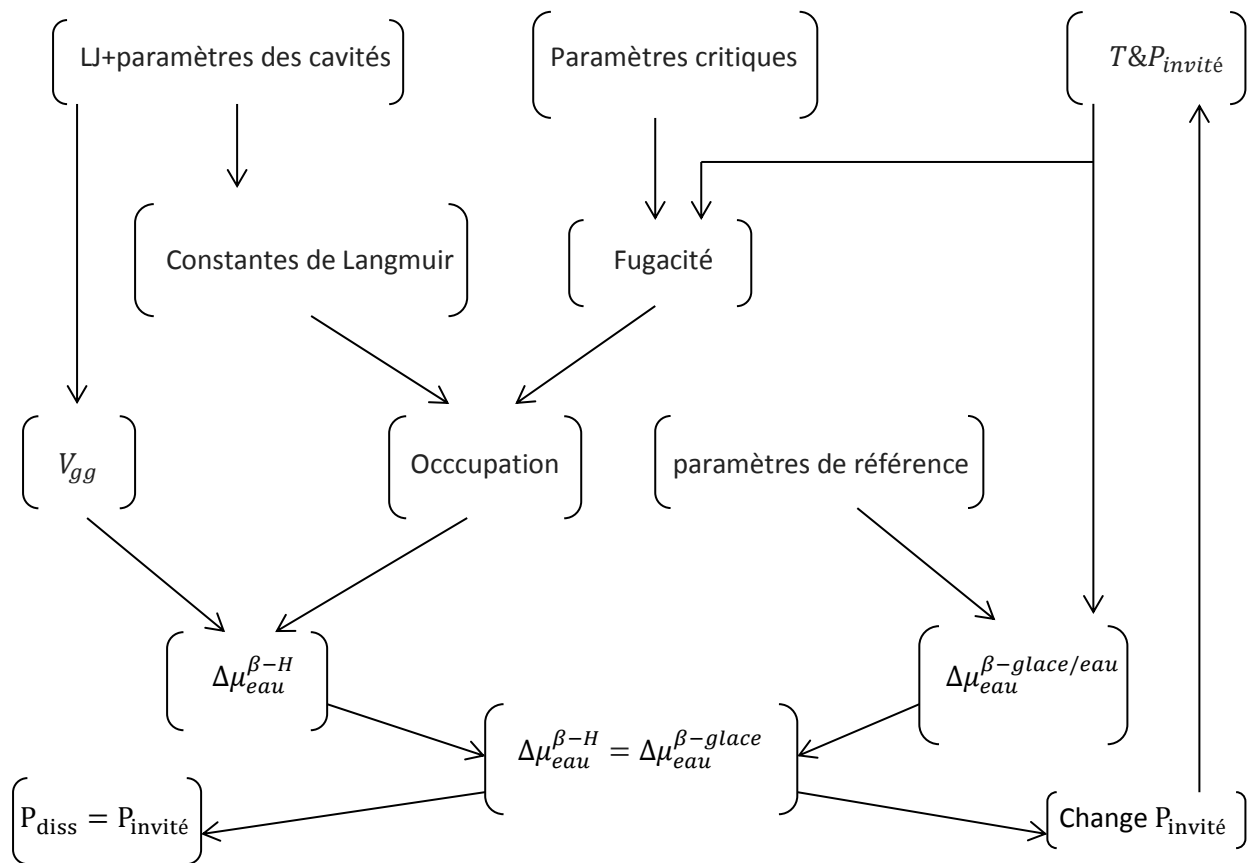
$$\Delta\mu_{eau}^{\beta-H}(T, P) = -RT \left\{ v_s \ln(1 - \theta_s) + v_L \ln(1 - \theta_L) + \frac{1}{T} \left[\theta_s^2 \frac{v_s}{2} (V_{ggss}^{unité} + V_{ggss}^{voisin}) + \theta_L^2 \frac{v_L}{6} (V_{ggLL}^{unité} + V_{ggLL}^{voisin}) + \theta_s \theta_L \frac{v_s + v_L}{8} (V_{ggSL}^{unité} + V_{ggSL}^{voisin} + V_{ggLS}^{voisin}) \right] \right\} \quad (15)$$

En combinant les équations (2), (6) et (15), on obtient l'équation permettant d'obtenir la modélisation des équilibres HSL. De la même façon, en rajoutant l'enthalpie de fusion de la glace, on obtient l'équation utilisée pour la modélisation des équilibres HSL.

Nous allons désormais regarder la méthode utilisée permettant de résoudre ces équations.

3.2 Algorithme de résolution

Dans les équations les inconnues sont la pression et la température. Nous avons arbitrairement choisi de fixer la température et de calculer la pression d'équilibre de l'hydrate de méthane correspondante. La recherche de cette pression s'effectue de manière itérative. L'algorithme permettant la prédiction des pressions de dissociation de l'hydrate de méthane est présenté sous la forme d'un schéma ci-dessous. Le code écrit en Fortran 95 est en annexe 1.



La résolution numérique de l'intégrale des constantes de Langmuir a été faite par la méthode des trapèzes.

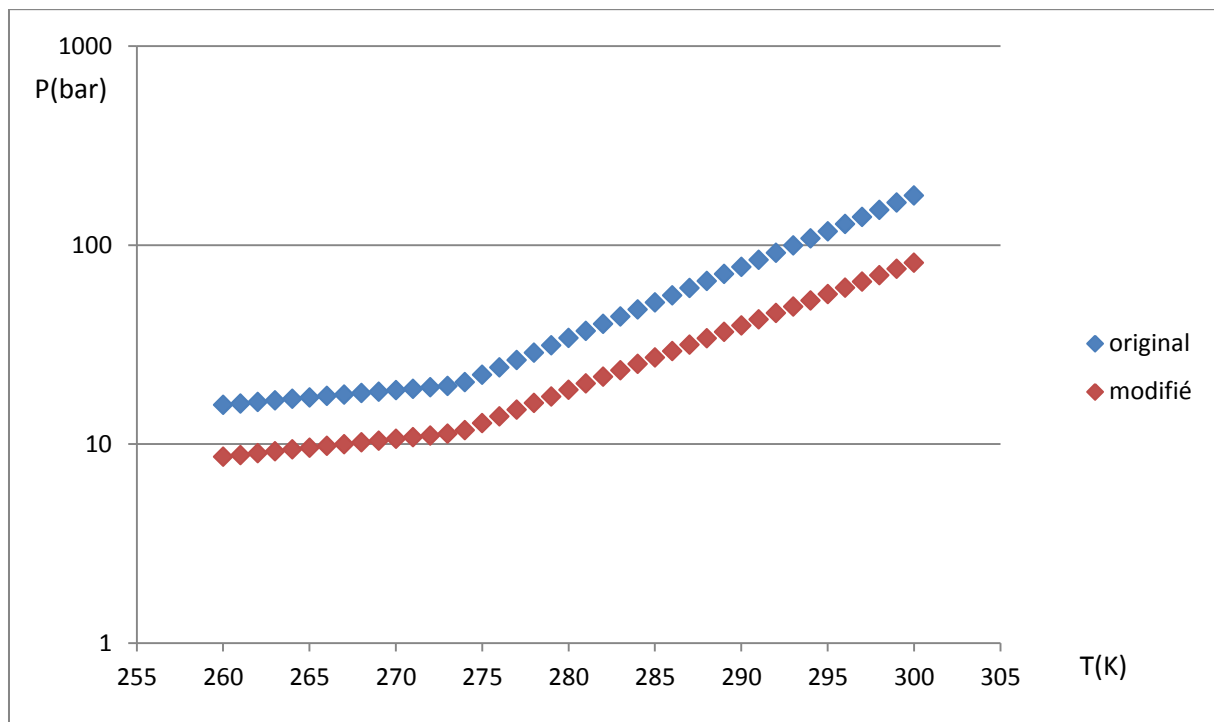
La fugacité du méthane a été calculée à l'aide de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong.

Paramètres : voir code en annexe 1

3.3 Résultats et discussion

On a modélisé l'hydrate de méthane à la fois à partir du modèle original de Van der Waals et platteeuw et du modèle modifié qui tient compte de l'interaction entre les invités en utilisant pour les deux les paramètres de Van der Waals et Platteeuw.

Cela permet de voir l'influence pure d'une introduction des potentiels d'interaction entre les invités sur la pression de dissociation.



On observe une importante variation entre les pressions de dissociation obtenues des deux modèles, presque le double d'écart.

Cela montre bien que les interactions entre les molécules de gaz invités ne sont pas à négliger.

Conclusion.

Nous avons démontré que les interactions entre les molécules invitées ne sont pas négligeables dans la modélisation de l'hydrate de méthane. Néanmoins, du fait de la faible présence de données expérimentales concernant les paramètres de référence de l'hydrate de méthane, il n'a pas été possible d'observer si la prise en compte des interactions entre molécules invitées est suffisante pour prédire rigoureusement la pression de dissociation de l'hydrate de méthane.

Enfin, il serait intéressant de regarder l'influence des interactions entre invités en prenant d'autre gaz que le méthane, mais aussi d'effectuer le même travail pour les autres structures d'hydrates.

Annexe 1

Algorithme de résolution écrit en fortran 95

```

! Ce code calcul les pressions de dissociation de l'hydrate de méthane
(structure s1)

program hydrateS1
implicit none

!----- declaration des variables -----
double precision ::
P,T,P0,T0,R,teta_S,teta_L,delta_mu_H,nu_S,nu_L,V_u_SS,V_u_LL,V_u_SL,V_v
_SS,V_v_LL,V_v_SL,V_v_LS
double precision ::
delta_mu_g,delta_H_0,delta_V_0,diff,delta_mu_0,delta_H_fus
! variables pour calculer C_langS et C_langL-----
double precision ::
a_S,a_L,pi,K,R_S,R_L,eG,eH,eGH,sigmaH,sigmaG,sigmaGH,alpha_S,alpha_L,w0
_L,w0_S,B_S,B_L
double precision ::
f,j,g,w,h,x,I_S,I_L,I1_S,I1_L,I2_S,I2_L,lang_S,lang_L,D
integer :: Z_S,Z_L,n
!declaration variable subroutine fugacité-----
double precision :: Tc,Pc,af,MW,fug_gas

nu_S=1./23.
nu_L=3./23.
V_u_SS=-1.25864795950890d0      !valeur théorique (K)
V_u_LL=-160.539986097438d0
V_u_SL=-155.264741162231d0
V_v_SS=-27.8370722204457d0
V_v_LL=-694.354050037069d0
V_v_SL=-299.155332865457d0
V_v_LS=-299.207296123055d0
delta_mu_0=1541.431703d0
delta_H_fus=6003.9d0      !J/mol
! delta_mu_0=698.7d0      !vdwp
delta_H_0=-1300d0
delta_V_0=3.d-6
R=8.314d0
T0=273.6d0      !température réf (K)
P0=1d5      !pression réf (Pa)
a_L=4.33d-10      !rayon de la cage large (m), ref Sloan
!a_L=4.30d-10
a_S=3.95d-10      !rayon de la cage small (m), ref Sloan
pi=3.14159265d0
K=1.3806488d-23      !constante de Boltzmann (J/K)
R_L=4.33d-10      !distance(m) guest-element de la cage large
!R_L=4.30d-10
R_S=3.95d-10      !distance(m) guest-element de la cage small
!eG=142.7
eG=147.5d0
!eH=166.9d0      !VdW_P(K)
eH=106.1d0
!eGH=dsqrt(eG*eH)
eGH=1.25*dsqrt(eG*eH)

```

```

!sigmaG=3.81d-10 !sigmaG=3.73d-10
sigmaG=4.015d-10
!sigmaH=2.50d-10 !VdW_P
sigmaH=3.1668d-10
sigmaGH=(sigmaG+sigmaH)/2.
alpha_L=a_L**3/(sigmaGH**3*dsqrt(2.d0))
alpha_S=a_S**3/(sigmaGH**3*dsqrt(2.d0))
Z_L=24 !nombre de molécules constituant la surface de la sphère large,
ref Sloan
Z_S=20 !nombre de molécules constituant la surface de la sphère small,
ref Sloan
w0_L=Z_L*eGH*(alpha_L**(-4)-2.*(alpha_L**(-2)))
w0_S=Z_S*eGH*(alpha_S**(-4)-2.*(alpha_S**(-2)))
B_L=(R_L**2/a_L**2)*0.99 !borne supérieure d'intégration large
B_S=(R_S**2/a_S**2)*0.99 !borne supérieure d'intégration small
D=0d0 !borne inférieure d'intégration

```

```

!----- Algorithmme -----

```

```

do T=260,300,1
  n=500
  h=(B_L-D)/n !valeur du pas (hauteur du trapèze)
  I1_L=h*(f(D,egh,z_L,alpha_L,T)+f(B_L,egh,z_L,alpha_L,T))/2
  I1_S=h*(j(D,egh,z_S,alpha_S,T)+j(B_S,egh,z_S,alpha_S,T))/2
  I2_L=0
  I2_S=0
  do x=h,(n-1)*h,h
    I2_L=I2_L+f(x,egh,z_L,alpha_L,T)
    I2_S=I2_S+j(x,egh,z_S,alpha_S,T)
  end do
  I_L=I1_L+h*I2_L !Calcul de l'intégrale cas large
  lang_L=((2*(a_L**3)*pi)/(K*T))*dexp(-w0_L/T)*I_L !Calcul de la
constante de langmuir cas large
  I_S=I1_S+h*I2_S !Calcul de l'intégrale cas small
  lang_S=((2*(a_S**3)*pi)/(K*T))*dexp(-w0_S/T)*I_S !Calcul de la
constante de langmuir cas small
!write(*,*) 'ClangL=',lang_L ; write(*,*) 'ClangS=',lang_S
  do P=0d5,500d5,0.001d5
    call SRK_fugacity(Tc,Pc,af,MW,T,P,fug_gas) !calcul fugacité
!write(*,*) 'f=',fug_gas
    teta_S=(lang_S*fug_gas)/(1+lang_S*fug_gas)
    teta_L=(lang_L*fug_gas)/(1+lang_L*fug_gas)
!write(*,*) 'Pour P=',P ; write(*,*) 'Pour T=',T
!write(*,*) 'tetaS=',teta_S
!write(*,*) 'tetaL=',teta_L
    delta_mu_H=-R*T*(nu_S*dlog(1-teta_S)+nu_L*dlog(1-teta_L))
!+1/T*(teta_S**2*nu_S/2*(V_u_ss+V_v_ss) &
!+teta_L**2*nu_L/6*(V_u_LL+V_v_LL)+teta_S*teta_L*(nu_S+nu_L)/8*(V_u_SL+
V_v_SL+V_v_LS)))
    if (T<273.6) then
      delta_mu_g=R*T*(delta_mu_0/(R*T0)-delta_H_0*(1/T-1/T0)/R+(P-
P0)*delta_V_0/(R*T))
    else
      delta_mu_g=R*T*(delta_mu_0/(R*T0)-
(delta_H_0+delta_H_fus)*(1/T-1/T0)/R+(P-P0)*delta_V_0/(R*T))
    end if
    diff=dabs(delta_mu_H-delta_mu_g)
  end do
end do

```

```

!write(*,*) 'P=',P
!write(*,*) 'deltamuH=',delta_mu_H
!write(*,*) 'deltamug=',delta_mu_g
!write(*,*) 'diff=',diff
!write(*,*) '*****'
      if (diff<0.01d0) then
        write(*,*) T, P
!write(*,*) 'tetaS=',teta_S ; write(*,*) 'tetaL=',teta_L
!write(*,*) 'f=',fug_gas ; write(*,*) 'deltamuH=',delta_mu_H
!write(*,*) '*****'
        exit
      end if
    end do
  end do
end program hydrateS1

!***** Fonctions pour calculer lang_S et lang_L
*****

function g(x)
double precision :: g,x
g=(1+12*x+25.2*(x**2)+12*(x**3)+x**4)*((1-x)**(-10))-1
return
end function g

function w(x)
double precision :: w,x
w=(1+x)*((1-x)**(-4))-1
return
end function w

function f(x,egh,Z_L,alpha_L,T)
double precision :: f,g,w,x,eGH,alpha_L,T
integer :: Z_L
f=dexp(-Z_L*eGH*(alpha_L**(-4)*g(x)-2*(alpha_L**(-2))*w(x))/T)*dsqrt(x)
return
end function f

function j(x,egh,Z_S,alpha_S,T)
double precision :: j,g,w,x,eGH,alpha_S,T
integer :: Z_S
j=dexp(-Z_S*eGH*(alpha_S**(-4)*g(x)-2*(alpha_S**(-2))*w(x))/T)*dsqrt(x)
return
end function j

!***** Subroutine fugacity
*****
subroutine SRK_fugacity(Tc,Pc,af,MW,T,P,fug_gas)

!----- declaration variables -----

double precision Tc,Pc,af,MW,T,P,R,pi,root1,root2,root11,root22
double precision ac_SRK,b_SRK,m_SRK,alpha_SRK,AZ,BZ,eZ,dZ      !eZ=cZ
ici
double precision D_SRK,Zfac0,Zfac1,Zfac2,Zfac3,rho,rZ,tZ,pZ,qZ
double precision rho_Z1,rho_Z2,rho_Z3,vol,ln_Phi,fug_gas,Zfaci,rho_Zi
integer i

```

```

R=8.314d0
pi=3.141592d0
Tc=190.56d0
Pc=45.99d5
af=0.011d0
MW=16.043d0

ac_SRK=0.42747d0*(R*Tc)**2.d0/Pc
b_SRK=0.08664d0*R*Tc/Pc
m_SRK=0.48508d0+1.55171d0*af-0.1561d0*af**2.d0
alpha_SRK=(1+m_SRK*(1-(T/Tc)**0.5d0))**2.d0
AZ=ac_SRK*alpha_SRK*p/(R*T)**2
BZ=b_SRK*p/(R*T)
eZ=AZ-BZ-BZ**2
dZ=-AZ*BZ
pZ=eZ-1./3.
qZ=eZ/3.-2./27.+dZ

!----- code -----

D_SRK=qZ**2/4.+pZ**3/27.
if (D_SRK.gt.0) then
  root1=-qZ/2.+dsqrt(D_SRK)
  root2=-qZ/2.-dsqrt(D_SRK)
  root11=(dabs(root1))**(1./3.)
  root22=(dabs(root2))**(1./3.)
  if (root1.lt.0) then
    root11=-root11
  end if
  if (root2.lt.0) then
    root22=-root22
  end if
  Zfac0=1./3.+root11+root22
  rho=P*MW/(Zfac0*R*T)
else if (D_SRK.eq.0) then
  Zfac1=1/3-dsqrt(-pZ/3.)
  Zfac2=1/3+dsqrt(-pZ/3.)
  Zfac3=1/3+3*qZ/pZ
  do i=1,3,1
    rho_Zi=P*MW/(Zfaci*R*T)
  end do
  Zfac0=Zfac1
else if (D_SRK.lt.0) then
  rZ=dsqrt(-pZ**3/27.)
  tZ=1/dcos(-qZ/(2.*rZ))
  do i=1,3,1
    Zfaci=1/3+2*dsqrt(-pZ/3.)*dcos((tZ+2.*(i-1)*pi)/3)
    rho_Zi=P*MW/(Zfaci*R*T)
  end do
  Zfac0=Zfac1
  rho=P*MW/(Zfac0*R*T)
end if

!--fugacité-----

vol=Zfac0*R*T/P
ln_Phi=-dlog(P*(vol-b_SRK)/(R*T))+Zfac0-
1.d0+ac_SRK*alpha_SRK*dlog(vol/(vol+b_SRK))/(b_SRK*R*T)

```

```
fug_gas=dexp(ln_Phi)*P  
end subroutine
```