

UFR Sciences & Techniques Côte Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour

Licence Physique-Chimie

STOCKAGE DU DIHYDROGÈNE EN CLATHRATE ORGANIQUE : FEYNMAN-HIBBS ET OCCUPATION MULTIPLE

LABEYRIE Raphaël

Stage effectué du 1^{er} Avril au 24 Mai 2019 à
UPPA; Laboratoire Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LCF-R), UMR Total CNRS 5150
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"

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
INTRODUCTION	3
A. PRÉSENTATION DU LABORATOIRE ET DU SUJET DE STAGE	4
I. Présentation du laboratoire	5
II. Sujet du stage, les clathrates	5
B. RAPPORT DE RECHERCHE	6
I. Théorie de Van der Waals - Platteeuw et modifications	7
1. Fonctions de partition	7
2. Methode Lennard-Jones - Devonshire	9
3. Constante de Langmuir et taux d'occupation	11
4. Pression de dissociation	14
II. Modifications de la théorie	15
1. Potentiel de Feynman-Hibbs	16
2. Occupations multiples	17
III. Résultats et interprétations	20
1. Le dihydrogène dans un clathrate d'hydroquinone	21
2. Equilibre du clathrate H ₂ -HQ dans le cas d'une occupation simple des cavités	23
3. Equilibre du clathrate H ₂ -HQ dans le cas d'une occupation multiple des cavités ...	25
IV. Conclusions	31
BIBLIOGRAPHIE	32

REMERCIEMENTS :

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué à l'aboutissement de ce stage, ainsi qu'à l'écriture et à la relecture de ce rapport.

Je remercie particulièrement mon maître de stage ,Mme Christelle Miqueu, maître de conférence à l'UPPA, pour son accompagnement, d'abord pour m'avoir proposé le sujet de ce stage puis par ses conseils, sa disponibilité, et son écoute ; ainsi que sa bonne humeur et son soutien.

INTRODUCTION :

Découverts au début du XIX^{ème} siècle, les clathrates n'ont pendant plusieurs décennies été considérés que comme des curiosités de laboratoire. C'est seulement dans les années 30 que l'utilité de leur étude se fit ressentir dans l'industrie pétrolière. En plus de l'intérêt à les comprendre ainsi que les conditions de leur formation, on reconnaît aujourd'hui à ces structures diverses applications : séparation de gaz par enclathration sélective ¹, additif de carburant ², stabilisation de molécules instables ³, ou encore stockage de différents composés.

C'est ce dernier domaine d'application qui sert de contexte au sujet de mon stage, puisque j'ai travaillé sur le stockage de l'hydrogène (du dihydrogène en réalité) dans un clathrate d'hydroquinone.

Aujourd'hui, dans un contexte de recherche d'alternatives énergétiques aux hydrocarbures, le stockage de l'hydrogène est un sujet d'une importance croissante. Plus propre, relativement facile à produire, et présent en grande quantité, l'hydrogène pourrait être un remplaçant viable aux dérivés pétroliers dans l'usage que nous en avons aujourd'hui. Dans cette optique d'étude du stockage de l'hydrogène, différentes méthodes sont étudiées, dont celle qui nous intéresse ici : les "clathrates".

Les travaux précédents concernant le clathrate d'hydroquinone, en particulier ceux déjà effectués au laboratoire, ont offert des résultats cohérents pour modéliser le clathrate organique d'hydroquinone en présence de gaz tels que le méthane, le dioxyde de carbone, l'azote..., mais sans prendre en compte la possibilité que, le dihydrogène étant une molécule de très petite taille, une même cavité de clathrate pouvait contenir plusieurs molécules invitées. Dans ces travaux ont également été négligées les interactions quantiques intermoléculaires qu'il faut prendre en compte dans le cas du dihydrogène, la théorie originelle de Van der Waals - Platteeuw restant dans un cadre classique.

L'objectif de ce stage a donc été d'introduire ces nouveaux comportements dans la méthode précédemment employée ⁴.

En résumé, on cherchera ici à utiliser la théorie de Feynman-Hibbs afin de tenir compte des effets quantiques dans le potentiel de Lennard-Jones classique appliqué à la molécule d'H₂ ; puis à modifier la théorie de van der Waals et Platteeuw ne prévoyant qu'une molécule par cavité, de manière à prendre en compte les occupations multiples observées par Rozsa¹¹ et Dashbash¹² pour le clathrate qui nous intéresse.

A. PRÉSENTATION DU LABORATOIRE ET DU SUJET DE STAGE :

I. Présentation du laboratoire :

Le LFCR (Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs) est un laboratoire de recherche de l'UPPA situé à Pau et Anglet. Il s'agit plus précisément d'une UMR (Unité Mixte de Recherche) rattachée à l'UPPA, au CNRS, et à TOTAL.

Le laboratoire compte environ 90 membres répartis en quatre groupes de recherche, s'intéressant à un domaine d'étude spécifique, complémentaires des autres :

- "Interfaces et systèmes dispersés"
- "Propriétés thermophysiques"
- "Géomécanique et milieux poreux"
- "Caractérisation des réservoirs géologiques"

Groupe "Géomécanique et milieux poreux" :

J'ai eu l'occasion d'effectuer mon stage au sein du groupe "Géomécanique et milieux poreux". Cette équipe s'intéresse aux comportements des milieux poreux, ainsi qu'au couplage fluide-solide et aux propriétés de transport en leur sein. Pour cela, l'équipe élabore aussi bien des méthodes de caractérisation expérimentale que des modélisations et simulations numériques à différentes échelles.

Actuellement, les principaux sujets étudiés sont :

- "La compréhension du comportement des fluides en milieux microporeux."
- "La modélisation poromécanique des milieux micro et méso-poreux et le passage de la nanoéchelle au milieu continu."
- "La compréhension des relations et couplages entre perméabilité et endommagement."

II. Sujet du stage, les clathrates :

Les clathrates sont des structures solides hôte-invité (indifféremment appelé “guest” dans le rapport) constituées d’un réseau auto-associé, à la manière d’un cristal, de molécules constituant des cages ou des tubes dans lequel(le)s d’autres molécules peuvent s’inclure.

La molécule hôte qui nous intéresse est l’hydroquinone ($C_6H_6O_2$) qui forme, sous sa forme clathrate, un réseau présentant des cavités plus dégagées sur une dimension, créant des sortes de tubes.

Il existe trois différentes configurations de l’hydroquinone à l’état solide (voire quatre ⁵), mais nous resterons focalisées sur les deux plus importantes dans le sujet qui nous importe. Ces deux formes, α et β , représentent respectivement :

- La forme stable de l’HQ pure en conditions ambiantes
- La forme permettant l’insertion stable de molécules guest.

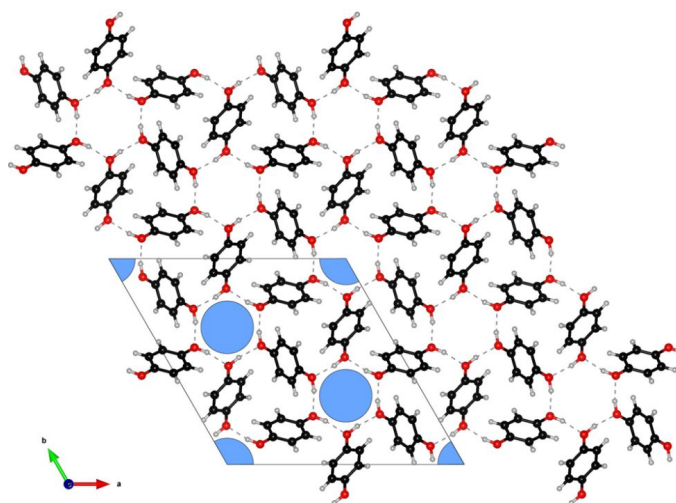
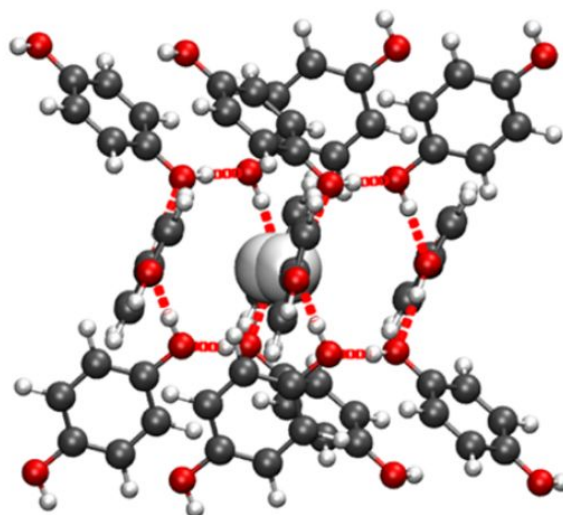


Figure 1 : Représentation du couple H_2 -HQ, en 3D et dans le plan ⁶

Dans le rapport, on fera également référence à la forme métastable “ β non occupée”, bien que la configuration β ne soit réellement stable qu’occupée.

B. RAPPORT DE RECHERCHE

Dans cette partie, je présenterai le travail que j'ai effectué lors de mon stage. Je développerai dans un premier temps la théorie de Van der Waals - Platteeuw servant de base à mon travail, puis je traiterai les modifications faites à cette théorie dans le cadre considéré. J'exposerai pour finir les résultats obtenus.

I. Théorie de Van der Waals - Platteeuw et modifications

Le modèle de J.H. Van der Waals et J.C. Platteeuw, développé dans les années 50 et publié en 1959 ⁷, est une approche thermostatistique du comportement de solutions de clathrates. Van der Waals et Platteeuw formulent le problème en se basant sur la physique/thermodynamique statistique, approche introduite au XIX^e siècle dans le but de pouvoir étudier le comportement de systèmes composés d'un grand nombre de particules microscopiques, et d'exprimer/retrouver des lois macroscopiques.

1. Fonctions de partition :

Dans le cadre général de la théorie de Van der Waals - Platteeuw, on étudie le cas d'un clathrate à l'équilibre, contenant N_Q molécules de l'espèce Q , à volume V et température T . On considère également l'équilibre avec des solutés, et leurs activités λ_J .

On a alors un système décrit par les variables T, V, N_Q, λ_J .

De plus, ce modèle permet une multiplicité des cavités, avec N_{JQ} molécules de chaque espèce Q contenues dans les cavités J .

On peut alors écrire la fonction de partition Z comme suit :

$$Z = e^{-\frac{F^\beta}{kT}} \sum_{N_{Ji}} \prod_i \left\{ \frac{(v_i N_Q)!}{(v_i N_Q - \sum_J N_{Ji})! \prod_J N_{Ji}!} \prod_J h_{Ji}^{N_{Ji}} \right\} \quad (1.1)$$

où :

F^β est l'énergie l'énergie libre d'une cavité vide aux conditions T, V et N_Q .

v_i correspond à la proportion de cavités i occupées.

k est la "constante de Boltzmann".

Le coefficient multinomial correspond au nombre de façons d'organiser les N_J molécules invitées dans les $v_i N_Q$ cavités disponibles.

$h_{Ji}^{N_{Ji}}$ représente la fonction de partition d'une molécule J dans une cavité i et est donné par :

$$h = s(T) \int_0^R \exp\left(-\frac{E(r)}{kT}\right) \cdot 4\pi r^2 dr$$

Ici, $s(T)$ représente la fonction de partition de la particule elle même, avec sa composante de translation, de rotation, de vibration, et électronique.

$E(r)$ correspond à l'énergie d'un état de la particule à une certaine distance " r " du centre de la cavité. Le " 4π " et l'intégrale viennent de l'intégration sur une sphère.

Heureusement, comme on ne cherche à modéliser que le cas du dihydrogène (1 seul guest) dans l'hydroquinone (qui ne contient qu'un type de cavité), les sommes et produits sur i et J vont disparaître.

On réécrit donc :

$$Z = e^{-\frac{F^\beta}{kT}} \sum_{N_J} \frac{(v N_Q)!}{(v N_Q - N)! N!} h^N \quad (1.2)$$

En multipliant par λ , on écrit la fonction de partition générale :

$$\Xi = e^{-\frac{E^\beta}{kT}} e^{-\frac{F^\beta}{kT}} \sum_{N_J} \frac{(v N_Q)!}{(v N_Q - N)! N!} h^N \lambda^N \quad (1.3)$$

D'après le binôme de Newton (ou théorème binomial), on a :

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k! (n-k)!} x^k y^{n-k} = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k! (n-k)!} x^{n-k} y^k$$

On peut alors réécrire la fonction de partition comme suit :

$$\Xi = e^{-\frac{F}{kT}} (1 + h \lambda)^{v N_Q} \quad (1.4)$$

La thermostatistique nous permet de dire que :

$$d(kT \ln \Xi) = S dT + P dV + N dv - v_Q dN_Q$$

Ou selon les activités absolues :

$$kT d(\ln \Xi) = (U/T) dT + P dV + kT N \frac{d(\lambda)}{\lambda} - v_Q dN_Q \quad (1.5)$$

2. Methode Lennard-Jones - Devonshire :

Afin de calculer la fonction de partition générale Ξ , on remarque le besoin d'exprimer la variable $E(r)$ de la fonction de partition h d'une molécule invitée dans le clathrate. Pour cela, on utilise la méthode de Lennard-Jones - Devonshire afin de pouvoir déterminer l'énergie d'une particule non centrée avec un ensemble de particules.

Historiquement, la théorie Lennard-Jones - Devonshire (LJD) est l'un des premiers modèles microscopiques permettant de prédire les points critiques de fluides simples. Elle a été, et est toujours, très utilisée dans la recherche.

Cette méthode consiste en une approximation de l'état liquide comme un réseau de molécules hôtes autour d'une invitée, et s'adapte donc naturellement à l'étude des clathrates. Cette approximation est en réalité justifiable pour toute phase condensée.

Le point de départ de cette méthode est le suivant :

L'interaction moléculaire à "longue" distance (attractive) au sein d'un gaz étant faible devant l'interaction à courte portée (répulsive), on peut approximer le champ moyen dans une cavité au produit des plus proches voisins. Lorsqu'ils sont en nombre suffisamment élevé, on peut considérer le champ ainsi formé comme une sphère. Cette approximation est valable à partir d'environ 12 voisins ; et fonctionne d'autant plus dans le cas de l'hydroquinone avec 24 voisins.

On considère alors une molécule située à une distance r du centre d'une cellule de rayon a . On nomme r' la distance de cette molécule à un point quelconque de la surface de la cellule, comme représenté sur la Fig. 2.

En utilisant le théorème d'Al-Kashi (ou loi des cosinus), on a donc :

$$r' = (r^2 + a^2 - 2ar \cos \alpha)^{1/2}$$

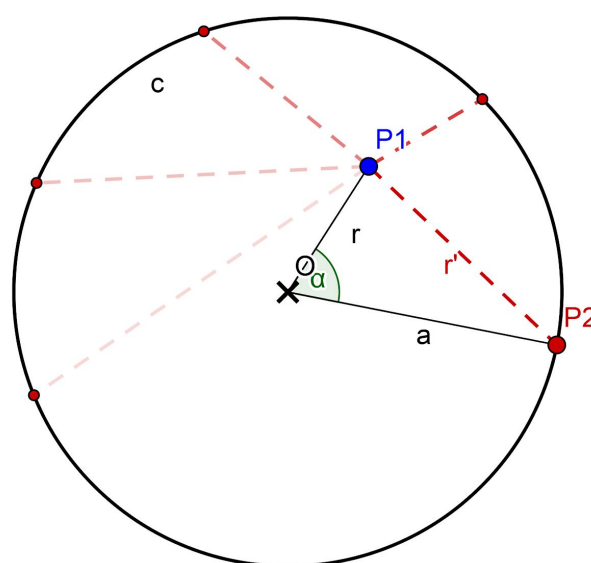


Figure 2 : Projection sur le plan équatorial d'une cavité

En intégrant sur toute la sphère, on obtient alors le potentiel moyen suivant pour une interaction avec un voisin :

$$\Phi = \frac{1}{2} \int_0^\pi \varphi((r^2 + a^2 - 2 a r \cos \alpha)^{1/2}) \sin \alpha d\alpha \quad (2.1)$$

On ajoute un facteur multiplicatif pour prendre en compte les Z voisins suivant cette même interaction.

Avec le changement de variable suivant : $(r')^2 = r^2 + a^2 - 2 a r \cos \alpha$

On obtient :

$$\Phi(r) = \frac{Z}{2} \frac{1}{a r} \int_{a-r}^{a+r} \varphi(r') r' dr' \quad (2.2)$$

Où $\varphi(r')$ est le potentiel d'interaction entre 2 particules distantes de r' , comme par exemple le potentiel de Lennard-Jones, ou par la suite celui de Feynman-Hibbs.

Avec cette expression, on peut désormais réécrire la fonction de partition h et la calculer.

$$h = s(T) \int_0^R \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{k T}\right) \cdot 4\pi r^2 dr$$

3. Constante de Langmuir et taux d'occupation :

Le taux d'occupation correspond à la proportion de cellules dans lesquelles seront présents une (ou plusieurs) molécule(s). Il dépend bien sûr des paramètres du clathrate lui-même ainsi que des molécules considérées, mais aussi de la pression et de la température.

On considérera l'approche cinétique du problème, et on fera ensuite le lien avec l'équation tirée de la fonction de partition.

a) Approche cinétique :

Selon van der Waals et Platteeuw, on peut traiter l'enclathration comme une adsorption de Langmuir, avec une analogie 3D. Dans cette approche, on fait donc le même travail sur le phénomène d'adsorption que sur une étude de cinétique chimique. La vitesse d'adsorption et de désorption seront alors approximées chacune à une cinétique d'ordre 1, en remplaçant la concentration par la pression partielle de l'espèce concernée, et en pondérant par le nombre de sites disponibles (par unité de surface) :

$$V_{ad} = K_{ad} P [S_{libre}]$$

$$V_{des} = K_{des} [S_{occupé}]$$

A l'équilibre, il y a autant d'adsorption que de désorption, on a donc $V_{ad} = V_{des}$

On peut alors exprimer θ , la proportion de sites occupés :

$$\theta = \frac{[S_{occupé}]}{[S_{libre}] + [S_{occupés}]} = \frac{\frac{K_{ads} P}{K_{des}}}{1 + \frac{K_{ads} P}{K_{des}}} = \frac{C_L P}{1 + C_L P} \quad (3.1)$$

Le rapport $\frac{K_{ads}}{K_{des}} = C_L$, nommé “Constante de Langmuir”, représente l’affinité de la molécule avec la cavité. Plus le numérateur du rapport sera élevé, plus facilement elle sera enclathrée, et plus le dénominateur sera élevé, plus facilement elle sera retirée de la cavité.

b) Approche statistique :

On revient maintenant à l’équation (1.5) :

Étant placés dans des conditions connues, sans variation de température, pression, ou quantité de cavités, on peut ignorer les variations des termes correspondant et donc se ramener à :

$$kT d(\ln \Xi) = kT N \frac{d(\lambda)}{\lambda}$$

$$N = \lambda \frac{d(\ln \Xi)}{d(\lambda)} = \frac{\lambda v N_Q h}{1 + \lambda h}$$

$$\boxed{\frac{N}{v N_Q} = \theta = \frac{\lambda h}{1 + \lambda h} \quad (3.2)}$$

On a donc obtenu une nouvelle expression du taux d’occupation, et on peut ainsi faire le lien entre les deux expressions :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda h}{1 + \lambda h} &= \frac{C_L P}{1 + C_L P} \\ C_L &= \frac{\lambda h}{P} \end{aligned}$$

En faisant l’hypothèse que le gaz capturé se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$\lambda = \frac{P}{kT s(T)}$$

On peut maintenant utiliser l’expression de h obtenue grâce à la méthode LJD, et remplacer λ par l’expression ci-dessus :

$$C_L = \frac{P}{P_{kT} s(T)} s(T) \int_0^R \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{kT}\right) \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$C_L = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{E(r)}{kT}\right) \cdot r^2 dr \quad (3.3)$$

4. Pression de dissociation :

Le développement suivant à été repris de Conde *et al.* ⁴.

La pression de dissociation correspond à la pression à laquelle on peut observer un équilibre tri-phasique du système ; c'est à dire entre les deux configurations d'hydroquinone considérées (α et β) et le dihydrogène libre. Plutôt qu'aux potentiels chimiques en tant que tels, on s'intéresse à leurs différences par rapport à des conditions de référence.

Autrement dit :

$$\begin{aligned} \Delta\mu^{\beta-HQ} &= \mu_{Vide}^{\beta-HQ} - \mu_{Occupée}^{\beta-HQ} \\ \Delta\mu^{\alpha-HQ} &= \mu_{Vide}^{\beta-HQ} - \mu_{Occupée}^{-HQ} \end{aligned}$$

A partir de la relation classique de Gibbs-Duhem, on montre que la différence de potentiel chimique entre la phase solide α de l'HQ et celui du clathrate vide est donnée comme suit :

$$\Delta\mu^{\alpha-HQ}(T, p) = RT \left[\int \left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right) dT - \int \left(\frac{\Delta V}{RT}\right) dp \right]$$

$$\Delta\mu^{\alpha-HQ}(T, p) = RT \left[\frac{\Delta\mu_0^{\alpha\beta}}{RT_0} - \frac{\Delta H_0^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + (p - p_0) \frac{\Delta V_0^{\alpha\beta}}{RT} \right] \quad (4.1)$$

Pour ce qui concerne la phase clathrate, la différence de potentiel chimique entre le clathrate occupé et celui vide à l'état de référence est donné par :

$$\Delta\mu^{\beta-HQ}(T, p) = - RT (v_\alpha - v_\beta) \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad (4.2)$$

La contribution guest-guest V_{gg} contribue au potentiel chimique comme la somme des potentiels de Lennard-Jones guest-guest :

$$V_{gg} = 2 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} g_{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 g_6 \right]$$

Les paramètres g_{12} et g_6 dépendent du réseau hôte, et ont préalablement été calculés. ⁸

De plus, en prenant en compte la solubilité en phase α , on ne s'intéresse plus à v^β , mais à la différence " $v^\alpha - v^\beta$ "

Finalement, la différence de potentiel chimique :

$$\Delta\mu^{\beta-HQ} - \Delta\mu^{\alpha*-HQ} = RT \left[(v^\alpha - v^\beta) \ln(1 - \theta) - \frac{\theta^2}{2} (v^\alpha V_{gg}^\alpha - v^\beta V_{gg}^\beta) \right] \quad (4.3)$$

Le diagramme suivant reprend le déroulé des calculs qui ont été présentés précédemment, et qui sont effectués pour déterminer les pressions de dissociation.

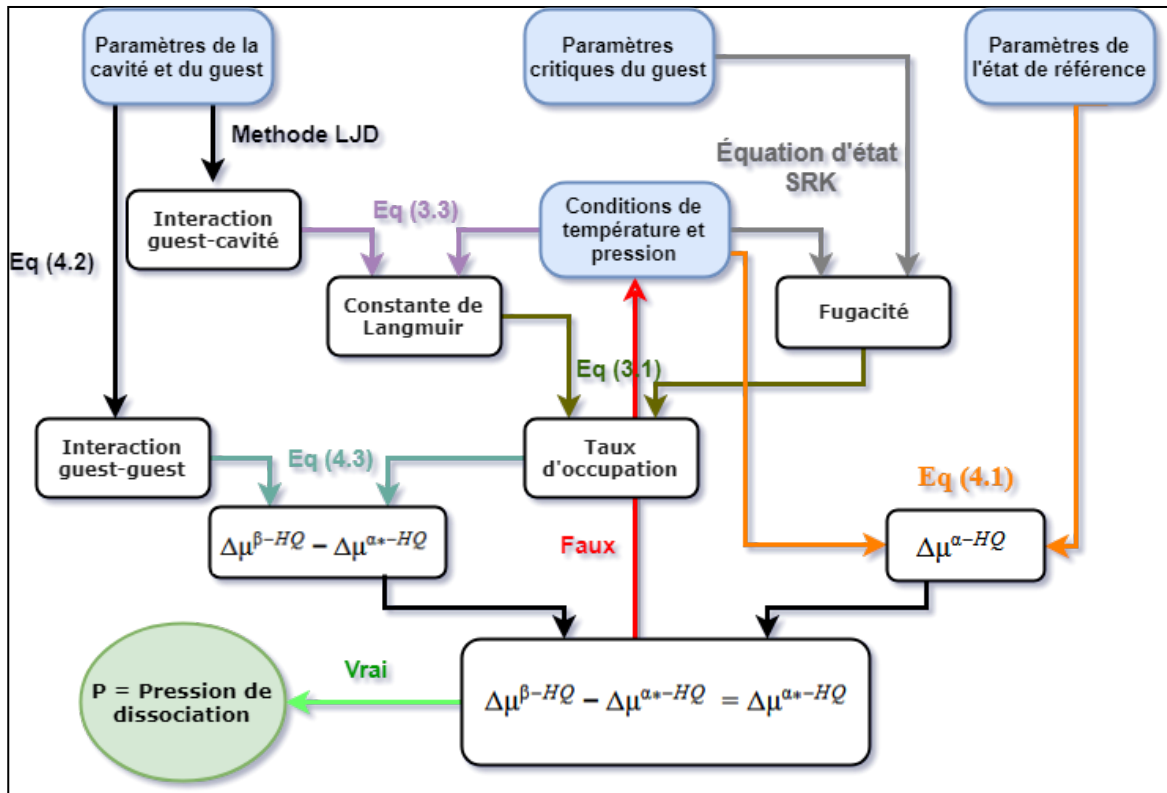


Figure 3 : Diagramme schématisant la détermination de la pression de dissociation

II. Modifications de la théorie

Bien que relativement simple d'utilisation, la théorie de Van der Waals - Platteeuw nécessite quelques postulats de départ. Si certains peuvent être acceptés sans véritablement poser problème dans le cas qui nous intéresse - l'absence de distorsion de la cavité - , d'autres limitent davantage l'utilisation du modèle dans son application à des fins prédictives. On s'intéressera donc ici à des méthodes permettant de contourner les limites de la théorie, et d'appliquer le modèle à des cas qu'il ne pouvait décrire jusqu'alors.

1. Potentiel de Feynman-Hibbs :

Une des hypothèses de la théorie générale est la validité de la Mécanique Statistique Classique, c'est à dire que l'on ignore tout comportement quantique que pourrait présenter le système.

Cela pourrait être justifié si l'on s'intéressait à des molécules d'une taille suffisamment élevée, mais celle de l'hydrogène rend ici ce postulat très discutable.

Pour remédier à ce problème, on introduit le potentiel de Feynman-Hibbs ⁹, qui permettra de prendre en compte les interactions quantiques.

$$V_{H-H}^{FH}(r) = \left(\frac{6\mu}{\pi \hbar^2 \beta}\right)^{3/2} \int V_{H-H}(r+u) \exp\left(\frac{6\mu}{\pi \hbar^2 \beta} u^2\right) du$$

Avec un développement de Taylor, en négligeant les effets d'échange via un traitement variationnel d'intégrale de chemin on a :

$$V_{H-H}^{FH(2p)}(r) = \sum_{n=0}^p \frac{1}{n!} \left(\frac{\beta \hbar^2}{24\mu}\right)^n \nabla^{2n} [V_{H-H}(r)]$$

A l'ordre 2 ($p = 1$) on aura dans le cas du potentiel de Lennard-Jones (LJ):

$$V_{H-H}^{FH2}(r) = LJ_{H-H}(r) + \frac{\beta \hbar^2}{24\mu} \left(LJ''(r) + \frac{2}{r} LJ'(r) \right)$$

Et à l'ordre 4 ($p = 2$) :

$$V_{H-H}^{FH4}(r) = V_{H-H}^{FH2}(r) + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta \hbar^2}{24\mu} \right)^2 \left(LJ''''(r) + \frac{4}{r} LJ'''(r) \right)$$

En appliquant cette relation au Lennard-Jones, on obtient une version modifiée de ce dernier, avec plus ou moins de termes et de précision selon l'ordre du développement de Taylor.

2. Occupations multiples :

Le raisonnement suivant se base sur les travaux de A. Martin qui a proposé une méthodologie équivalente pour les hydrates ¹⁰

Comme précisé précédemment, le modèle original de van der Waals et Platteeuw ne prend pas en compte la possibilité de cohabitation de plusieurs molécules "invitées" dans une même cavité. Pour cet exemple aussi, on pourrait ignorer le problème si la molécule adsorbée n'était pas de petite taille devant le rayon de la cellule ; ce n'est pas le cas pour le dihydrogène et l'hydroquinone.

Les résultats expérimentaux suggèrent non seulement que ce phénomène est possible, mais aussi qu'il peut être relativement important ¹¹⁻¹².

En réalité, introduire une cohabitation est possible assez "simplement". Comme montré par A. Martin on obtiendrait par exemple l'expression suivante pour la constante de Langmuir dans une cavité contenant deux molécules :

$$C_L^2(T) = \frac{1}{2(kT)^2} \iiint \iiint \exp \left(- \frac{W^{g1}(r_1) + W^{g2}(r_2) + W^{g1-g2}(r_1, r_2)}{k T} \right) (r_1^2 \sin \gamma_1) (r_2^2 \sin \gamma_2) (dr_1 d\gamma_1 d\phi_1) (dr_2 d\gamma_2 d\phi_2)$$

Cette expression, bien que théoriquement correcte et utilisable, devient rapidement trop coûteuse et encombrante en terme de capacité de calcul, d'où la nécessité d'une nouvelle hypothèse.

a) Modification du potentiel

Si l'on se place dans un clathrate à l'équilibre, on peut supposer que la distance entre différents guests est constante, même si inconnue *a priori*. Si l'on détermine cette distance, on peut simplement considérer le *cluster* constitué de l'ensemble des guests. Il suffit alors d'ajouter au potentiel, déterminé grâce à la méthode LJD, l'interaction inter-guests qui ne dépend plus de r .

- Pour deux molécules, on aura :

$$W^{(2)} = W_{LJD}(r_1) + W_{LJD}(r_2) + 2 W_{L-J}(|r_1 - r_2|)$$

Afin de trouver la distance inter-guest, on se place à l'équilibre. On peut intuitivement considérer que r_1 et r_2 y seront symétriques par rapport au centre de la cavité.

$$W^{(2)} = 2 W_{LJD}(r) + 2 W_{L-J}(2r)$$

En déterminant le minimum de cette expression par rapport à r , on trouvera la taille du cluster qui minimise le potentiel d'interaction de ce système, et que l'on pourra conserver pour le calcul de la constante de Langmuir.

- Pour trois molécules, on obtient :

$$W^{(3)} = W_{LJD}(r_1) + W_{LJD}(r_2) + W_{LJD}(r_3) + 2 W_{L-J}(|r_1 - r_2|) + 2 W_{L-J}(|r_2 - r_3|) + 2 W_{L-J}(|r_3 - r_1|)$$

Cette fois, c'est un triangle équilatéral qui sera formé, on peut donc réécrire à l'équilibre :

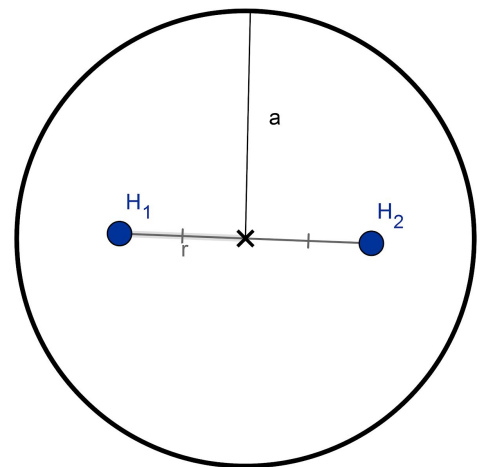


Figure 4 : Schéma d'un cluster de deux guests centré

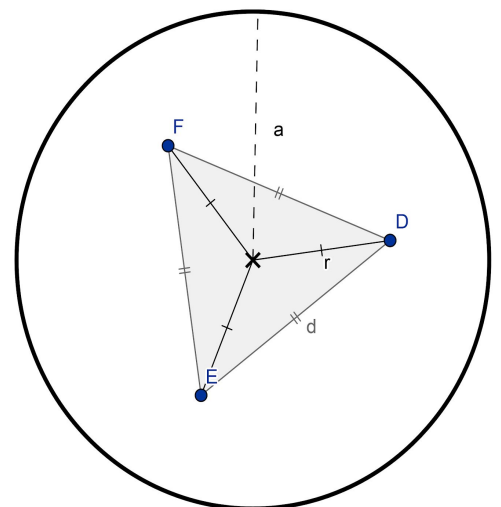


Figure 5 : Schéma d'un cluster de trois guests centré

$$W^{(3)} = 3 W_{LJD}(r) + 6 W_{L-J}(r \sqrt{3})$$

Il est important de relever que les positions ainsi considérés des clusters , même si elles semblent à première vue intuitives, ne sont pas évidentes. On pourrait par exemple penser que, la position stable d'une particule seule étant situé sur une sphère interne à la cavité, la position d'équilibre d'un cluster dévierait du centre. Cependant, des simulations moléculaires ¹¹⁻¹² des cas considérés ici soutiennent le choix ici fait.

- Pour quatres molécules, c'est un tétraèdre qui se formera, comme proposé par Rozsa et al. et Daschbach et al.

Le sommet du tétraèdre est situé à l'interface entre deux cavités (la surface de la sphère ici), ce qui simplifie grandement le calcul des potentiels. Cette position, peu intuitive, nous est suggérée par les observations et simulations moléculaires précédemment mentionnées.

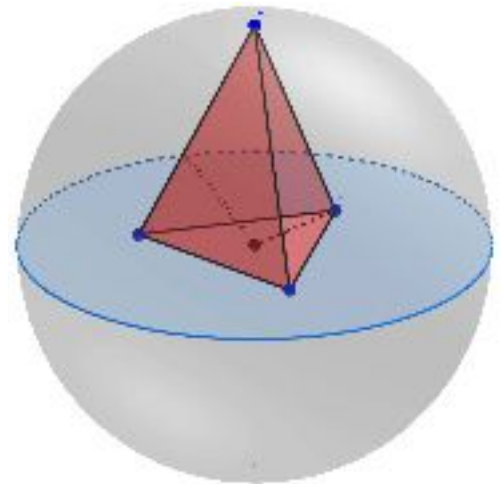


Figure 6 : Schéma d'un cluster de quatre guests centré

Cette configuration n'apparaît possible qu'à des très hautes pressions. Nous avons donc choisi de l'ignorer dans ce travail afin d'alléger les simulations numériques.

Une fois le potentiel modifié selon le nombre de molécules guest qui nous intéresse, il suffira d'effectuer le calcul de la constante de Langmuir pour déterminer, comme précédemment, le taux d'occupation correspondant.

b) Nouvelle pression de dissociation

Etant donné que l'on considère désormais plusieurs types d'occupation différents, il convient de modifier les équations où le taux d'occupation apparaît par la suite.

En fait, la seule équation concernée, l'équation (4.3), peut être modifiée comme proposé par A. Martin ¹⁰. Il suffit pour cela de remplacer les deux itérations de θ par la somme des taux d'occupation calculés.

On obtiendra alors :

$$\Delta\mu^{\beta-HQ} - \Delta\mu^{\alpha*-HQ} = RT \left[(v^{\alpha} - v^{\beta}) \ln(1 - \sum_{i=1}^3 \theta_i) - \frac{\left(\sum_{i=1}^3 \theta_i\right)^2}{2} (v^{\alpha} V_{gg}^{\alpha} - v^{\beta} V_{gg}^{\beta}) \right]$$

c. Calcul des différentes occupations

Afin d'avoir accès aux détails des occupations, on va également séparer les expressions des différentes configurations.

On peut généraliser l'expression d'un taux d'occupation comme suit :

$$\theta_n^{(k)} = \frac{f^n \prod_{i=1}^n C_{lang}^{(i)}}{1 + \sum_{j=1}^k f^j \prod_{i=1}^j C_{lang}^{(i)}}$$

- Avec :
- "k" le nombre de configurations possibles considéré (ici, 3)
 - "n" la configuration considérée, inférieure ou égale à k .
 - "f" le produit "Coefficient de fugacité • Pression"

III. Résultats et interprétations

Dans cette partie, on s'intéressera aux prédictions de la théorie développée dans la partie II. Ces données ont été obtenues par réalisation d'un code en langage "Python (3.7.3)". On développera en premier lieu les résultats dans le cadre d'une occupation simple, puis dans une deuxième partie on prendra en compte la possibilité d'occupation multiple.

1. Le dihydrogène dans un clathrate d'hydroquinone

1. Interaction H-H :

Les figures 7 et 8 représentent l'aspect du potentiel d'interaction de Lennard-Jones entre deux molécules de dihydrogène, en fonction de leur distance et à deux températures. On y a représenté le potentiel L-J classique, mais aussi les modifications quantiques apportées par Feynman-Hibbs à deux ordres différents.

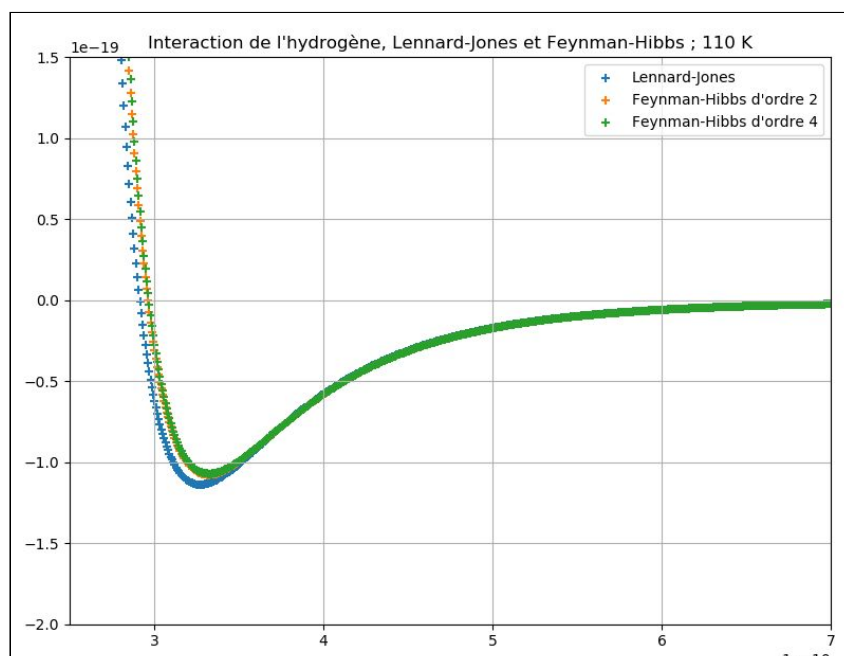


Figure 7 : Potentiel de L-J et F-H de l'hydrogène, à 110K

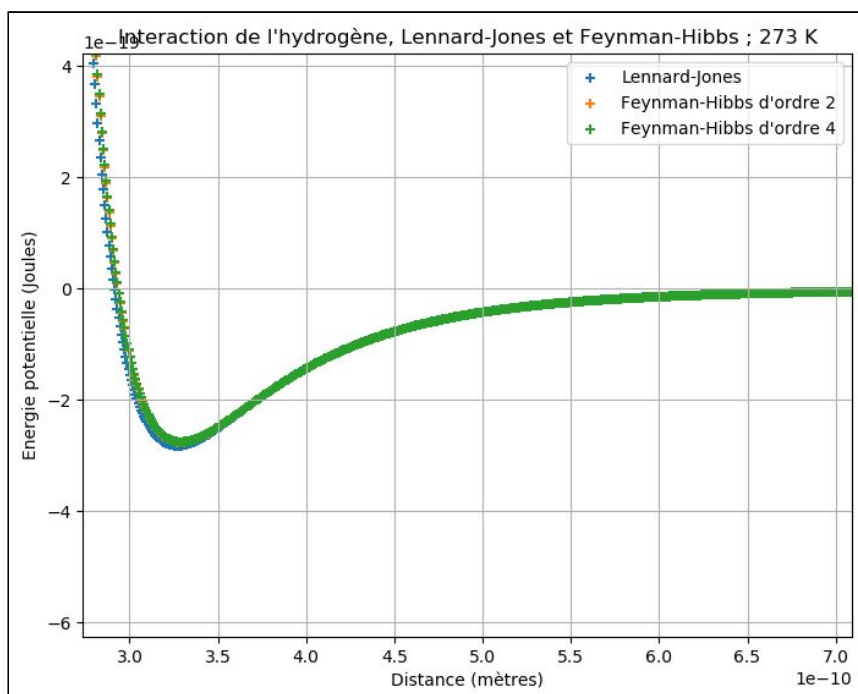


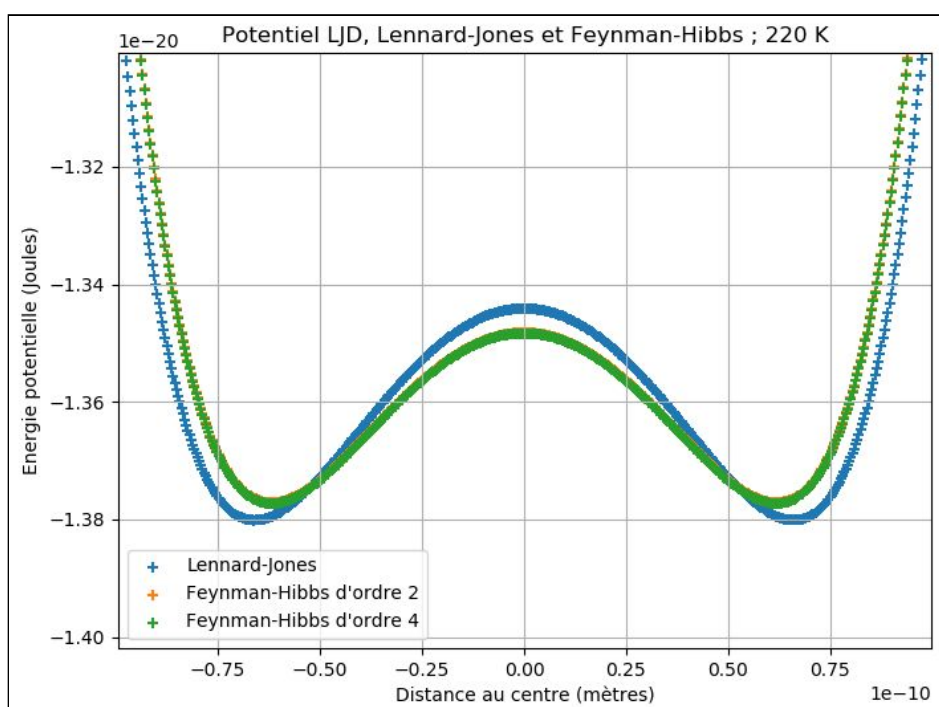
Figure 8 : Potentiel de L-J et F-H de l'hydrogène, à 273K

On peut remarquer que l'impact du comportement quantique augmente lorsque la température diminue. Il devient en réalité très fort à très basses températures, mais peut être considéré comme négligeable dans les conditions ambiantes. On peut également remarquer une augmentation de l'attraction maximale avec la température, mais la position de ce minimum semble rester constante.

2. Interaction H₂-cavité d'HQ

Les figures 9 et 10 représentent l'évolution du potentiel d'une molécule d'H₂ à l'intérieur d'une cavité d'HQ, obtenu par la méthode de Lennard-Jones - Devonshire.

Figure 9 : Interaction avec la cavité de l'hydrogène, selon LJ et FH, à 220K



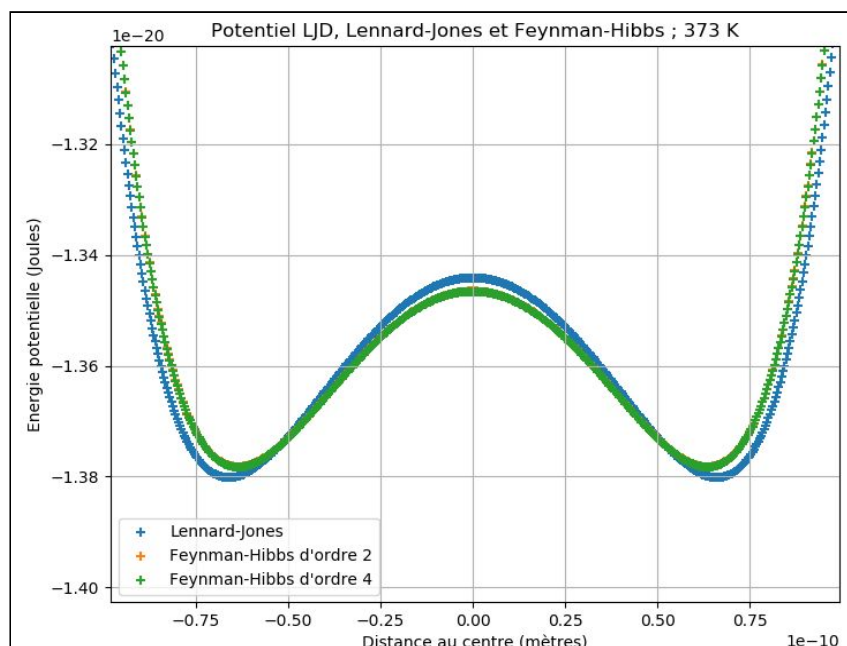


Figure 10 : Interaction avec la cavité de l'hydrogène, selon LJ et FH, à 373K

Ici, on constate bien l'intégration symétrique du potentiel d'interaction (Lennard-Jones comme Feynman-Hibbs). Au centre de la cavité existe un équilibre instable, les équilibres stables se situant dans une "couronne" constituée par les minima des L-J ou F-H appliqués à chaque point de la sphère approximant le clathrate. C'est sur cette couronne que sera situé le dihydrogène, à l'équilibre.

On peut également observer que :

- Plus la température est élevée, plus l'impact du comportement quantique (déjà faible) devient négligeable.
- La différence entre le Feynman-Hibbs d'ordre 2 et d'ordre 4 étant très minime, il n'y a que peu d'intérêt à pousser le calcul jusqu'à cet ordre.

2. Equilibre du clathrate H₂-HQ dans le cas d'une occupation simple des cavités

Les figures suivantes montrent l'évolution selon la température de la constante de Langmuir, de la pression de dissociation, et du taux d'occupation dans les conditions de dissociation.

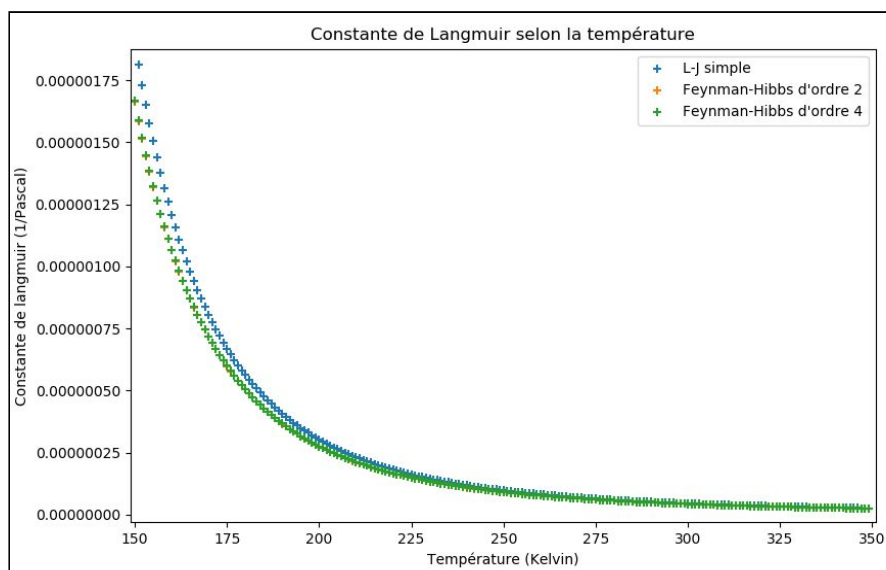


Figure 11 :

Constante de Langmuir en fonction de la température, selon un potentiel de L-J ou de F-H

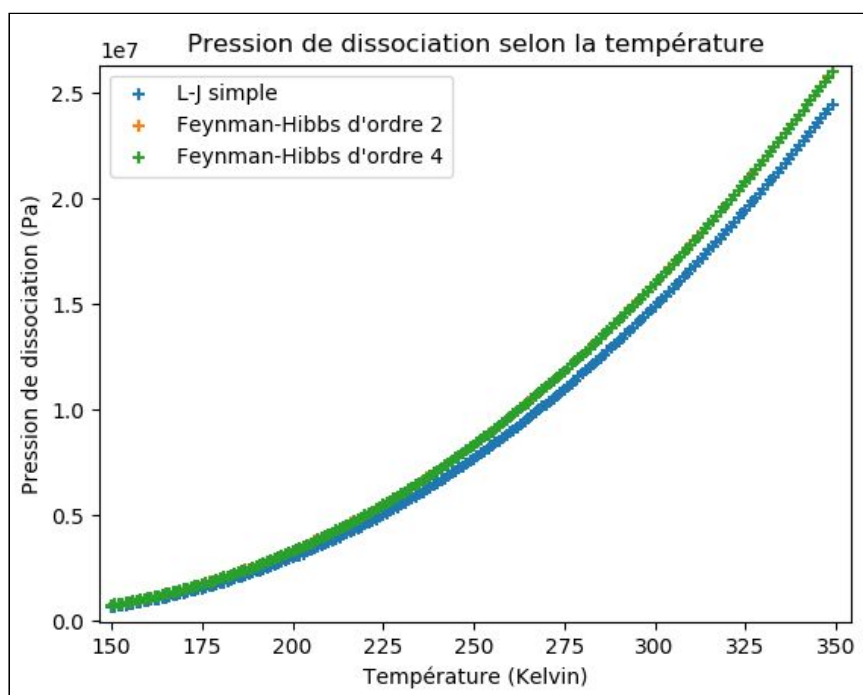


Figure 12 :

Pression de dissociation en fonction de la température, selon un potentiel de L-J ou de F-H

On observe dans la figure 11 une diminution de la constante de Langmuir avec l'augmentation de la température, ce qui dénote d'une baisse de l'affinité entre l' H_2 et la cavité d'HQ. Une affinité plus faible implique que, pour atteindre la dissociation et permettre la formation du clathrate, une pression plus forte devra être exercée ; ce qui se constate dans la figure 12.

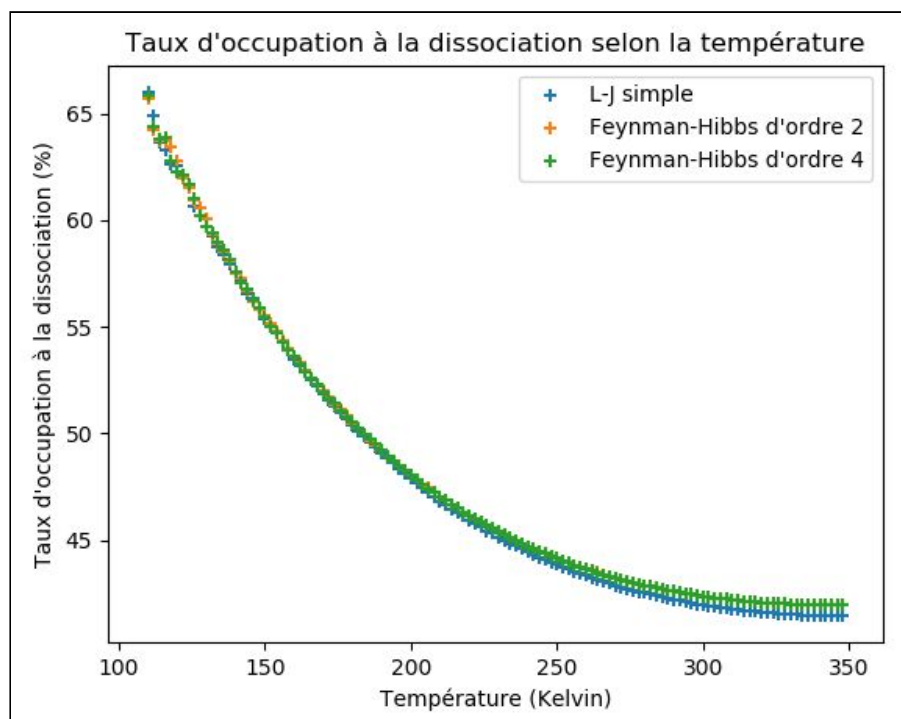


Figure 13 :

Taux d'occupation à la dissociation en fonction de la température, selon un potentiel de L-J ou de F-H

En comparant ces résultats avec ceux préalablement calculés pour les hydrates, ou avec d'autres clathrates HQ-gaz, on peut constater la vraisemblance de la modélisation effectuée. En effet, les sens de variation et ordres de grandeurs sont identiques, les résultats obtenus semblent donc cohérents d'un point de vue qualitatif. On constate ici par exemple qu'à la température ambiante, la pression de dissociation du clathrate serait d'environ 150 bar avec une occupation des cavités proche de 40 %.

3. Equilibre du clathrate H₂-HQ dans le cas d'une occupation multiple des cavités

3.1. Détermination de la taille des clusters

Les figures 14 et 15 représentent l'énergie potentielle totale d'un cluster de deux et trois molécules d'H₂ placé au centre d'une cavité d'HQ, en fonction de la distance entre les molécules constituant le cluster.

a. Occupation double

On observe un minimum à $r \approx 1.607 \text{ \AA}$ (pour L-J), correspondant à la distance entre le centre de la cellule (et donc du cluster), et l'une des molécules guest. La taille du cluster sera donc maintenue à $r_2 = 3.214 \text{ \AA}$.

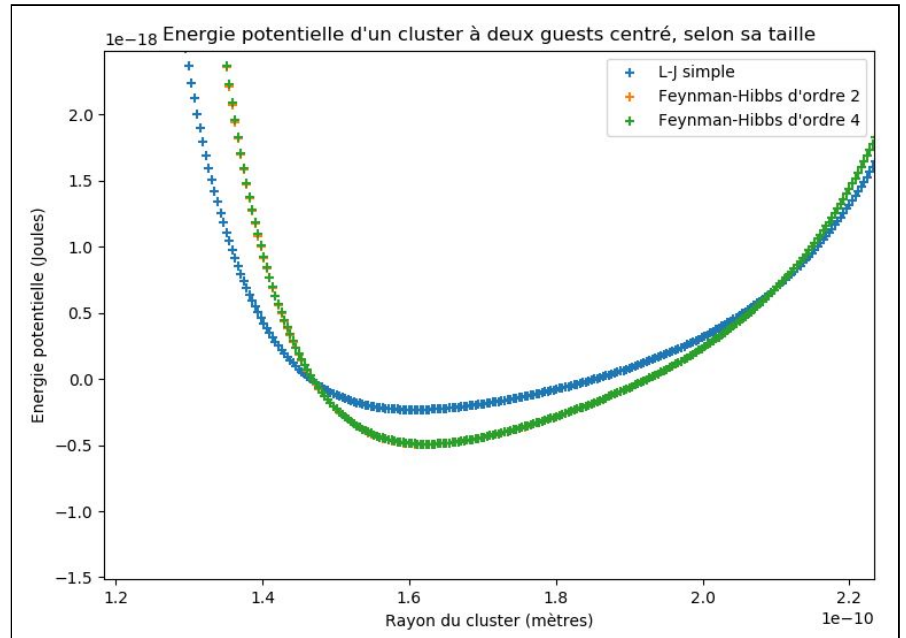


Figure 14 : Energie potentielle d'un cluster composé de deux guests, au centre de la cavité

b. Occupation triple

On observe cette fois un minimum à $r \approx 1.833 \text{ \AA}$ (pour L-J). On aura donc un triangle équilatéral de côté $r_3 = \sqrt{3} \times 1.833 \text{ \AA}$ (coté d'un triangle équilatéral selon la hauteur des sommets).

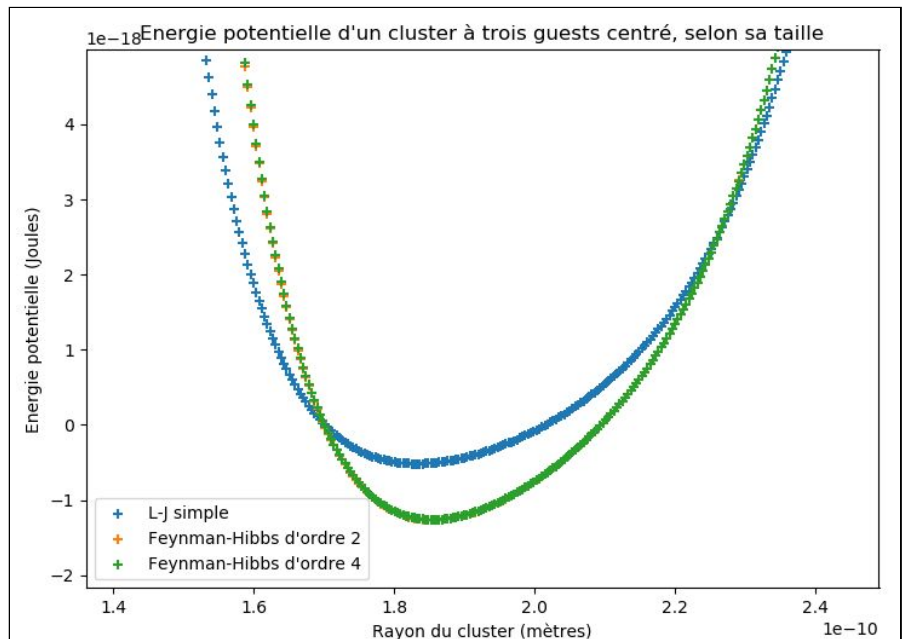


Figure 15 : Energie potentielle d'un cluster composé de trois guests, au centre de la cavité

On peut noter que la précision de ces calculs est dépendante du pas de la boucle utilisée. Le pas a ici été fixé à $\frac{R}{1000}$, avec R le rayon de la cellule. Cela correspond donc à un calcul tous les $0.00395 \text{ \AA}$. Il semble cohérent de penser que cette précision est plus que suffisante, et que l'erreur ainsi créée sera négligeable devant les approximations faites précédemment.

3.2. Taux d'occupation des cavités en fonction de la pression à T fixée.

Les trois graphes suivant montrent l'évolution des taux d'occupation des cavités, en fonction de la pression à trois températures, pour un modèle considérant jusqu'à trois molécules dans une même cavité.

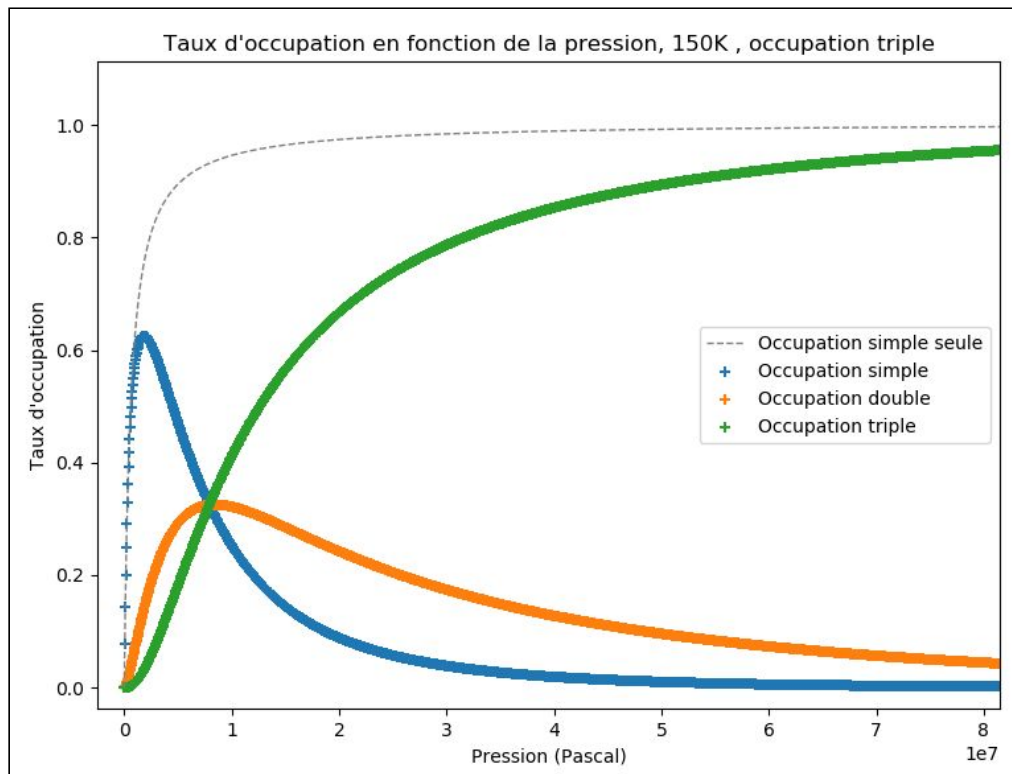


Figure 16 : Taux d'occupation des trois situations considérées, et de l'occupation simple si elle était seule, en fonction de la pression ; à 150 K ;

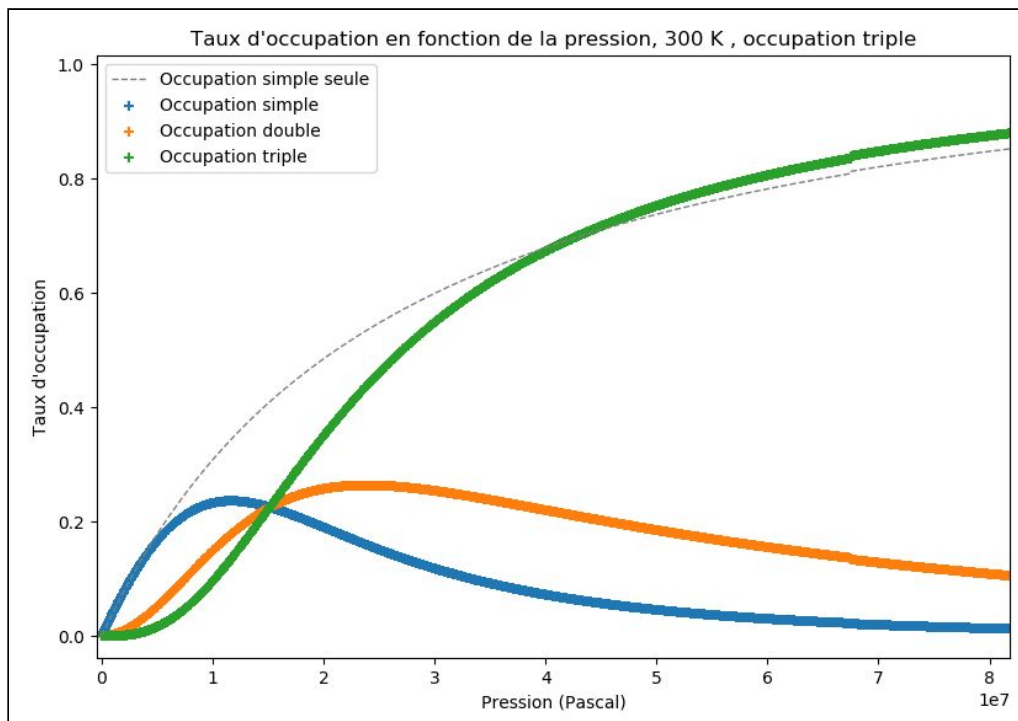


Figure 17 : Taux d'occupation des trois occupations considérées, et de l'occupation simple si elle était seule, en fonction de la pression : à 300K :

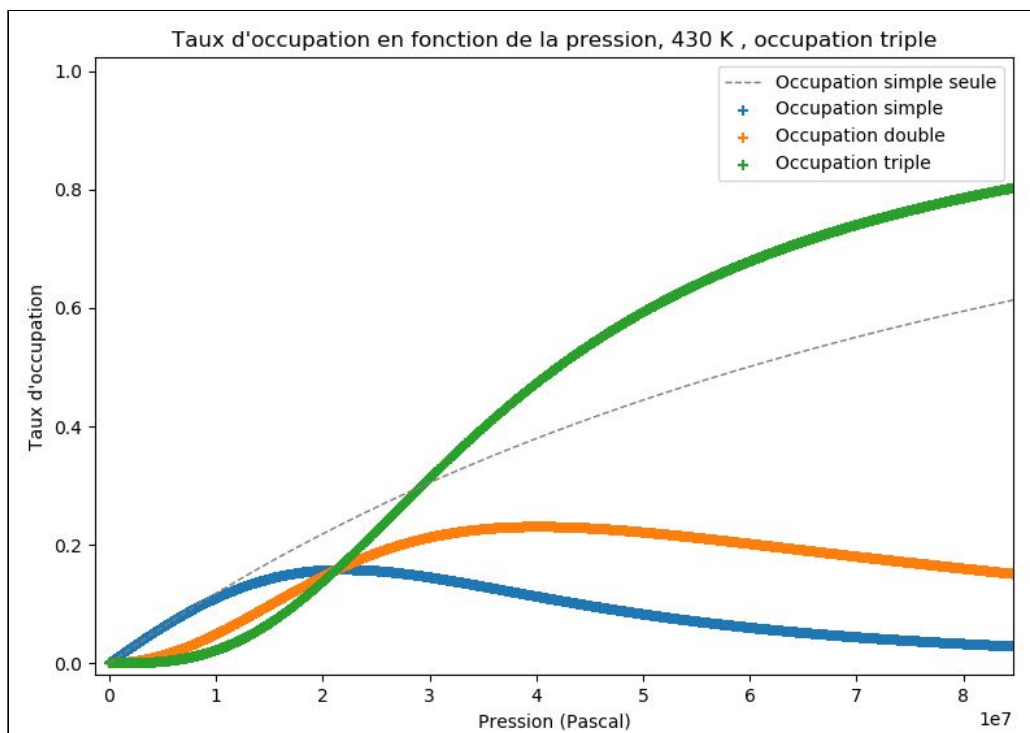


Figure 18 : Taux d'occupation des trois occupations considérées, et de l'occupation simple si elle était seule, en fonction de la pression : à 430K :

On peut distinguer deux zones distinctes dans ces trois figures :

- Dans la première, les trois types d'occupation augmentent avec la pression. L'occupation simple, à ces pressions les plus faibles, est alors supérieure aux occupations doubles et triples.
- La seconde partie correspond à la diminution des taux d'occupation plus bas, au profit du taux des configurations supérieures. D'abord seule la configuration simple diminue, puis la double. Seule la triple continue alors à augmenter et tendra donc vers 100%.

On remarque que, la somme des occupations tend vers 100% quand la pression augmente, et ce plus rapidement que l'occupation simple seule, même si l'effet est moins marqué à haute température.

On peut souligner la présence d'un "point triple", présent quelle que soit la température (du moins dans le domaine testé), correspondant à l'égalité des taux d'occupation des trois configurations.

3.3. Conditions de dissociation

Les figures suivantes correspondent à la pression de dissociation et aux taux d'occupation des différentes configurations à cette même pression, en fonction de la température.

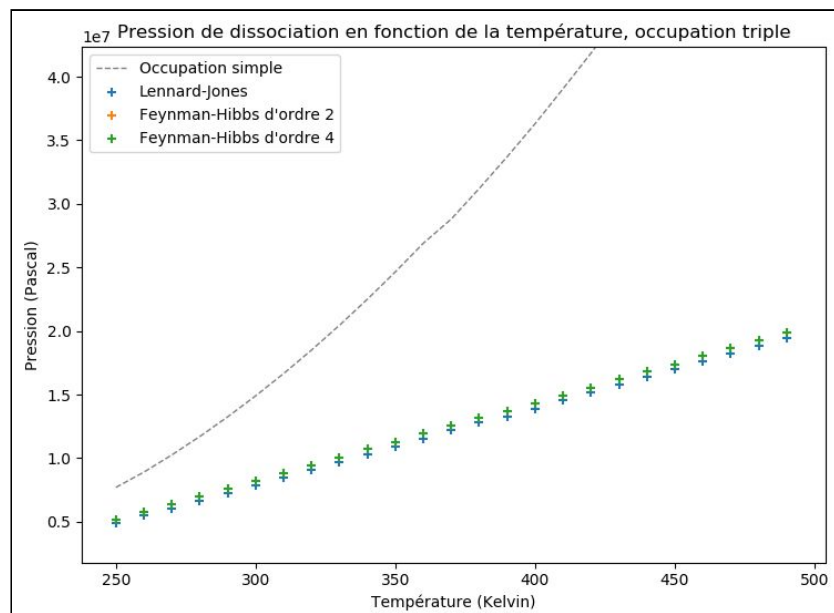


Figure 19 : Pression de dissociation en considérant les trois occupations, ou en ne considérant que la simple, selon la température

La pression de dissociation dans le cadre de la considération des occupations multiples est nettement plus faible que lorsque seule une occupation simple est considérée. On peut expliquer cela par le fait qu'une plus grande proportion de cavités est occupée dans ce cas là, quelle que soit la pression et que le nombre plus élevé de molécules d'H₂ facilite alors la stabilisation du clathrate. Du point de vue de la théorie, on remarque bien que dans l'équation (4.3), une valeur de θ plus élevée entraînera une variation plus rapide de la fonction " $f(\theta) = \Delta\mu^{\beta-HQ} - \Delta\mu^{\alpha*-HQ}$ ", ce qui permettra d'atteindre plus rapidement la valeur, indépendante de θ , de $\Delta\mu^{\alpha-HQ}$.

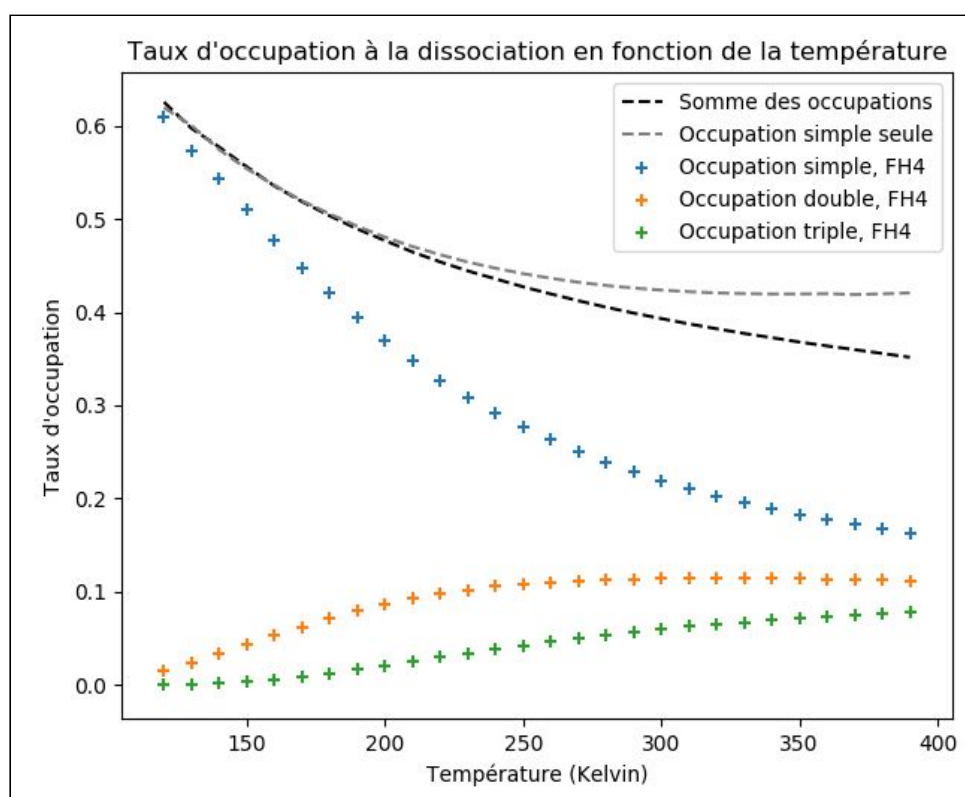


Figure 20 : Taux d'occupation de dissociation en considérant les trois occupations, ou en ne considérant que la simple, selon la température

On remarque, en ce qui concerne le taux d'occupation à la dissociation, des valeurs "individuelles" bien moindres que dans le cadre d'une occupation simple. Bien sûr l'une des raisons est simplement le partage du taux d'occupation global entre trois différentes configurations, faisant mécaniquement baisser le taux de chacune. Mais même la somme des différents taux se trouve être plus faible que l'occupation simple seule, ce qui est incohérent avec l'équation (4.3). L'erreur provient probablement de la simulation numérique, soit de l'occupation simple, soit des multiples, soit des deux.

IV. Conclusions

Durant ce travail, j'ai pu selon la théorie de van der Waals - Platteeuw, s'appuyant sur la méthode de Lennard-Jones - Devonshire et sur la thermodynamique statistique, obtenir de nouvelles prévisions de certaines caractéristiques du couple dihydrogène-hydroquinone dans les conditions s'appliquant à ce modèle ; à savoir température suffisamment haute et pression suffisamment faible.

En apportant certaines modifications à la théorie j'ai pu étendre son domaine d'application et augmenter sa fiabilité :

- La prise en compte des phénomènes quantiques via le potentiel de Feynman-Hibbs permet au modèle d'effectuer des prédictions à relativement basses températures avec de façon plus juste. A température ambiante en revanche, l'impact de ces phénomènes semble être suffisamment faible pour que l'on ne s'en inquiète pas.
- L'introduction des occupations multiples permet de prendre en compte un phénomène négligé par la théorie de base, et s'avérant être très présent à des pressions de l'ordre de la centaine de bars. En effet, à température ambiante, l'occupation simple devient minoritaire devant les occupations multiples dès 150 bars ; et encore plus tôt à mesure que la température diminue.

De plus, l'introduction des occupations multiples nous laisse supposer que les très fortes pressions utilisées dans la littérature ¹³ pour la formation de ce clathrate ne seraient pas nécessaires, ce qui s'avère être une bonne nouvelle si l'on souhaite utiliser ce dernier comme moyen de stockage de l'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 : *J. Phys. Chem.* C2014118147705-7709
- 2 : US Pat., R.E. Cover, #3 314 884, 1963.
- 3 : D. J. Chleck and C. A. Ziegler, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1959, 7, 141–144.
- 4 : Conde MM, Torré JP, Miqueu C. *Phys Chem Chem Phys.* 2016 Apr 21;18(15):10018-27.
- 5 : M. Naoki, T. Yoshizawa, N. Fukushima, M. Ogiso and M. Yoshino, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 6309–6313.
- 6 : Martín Pérez-Rodríguez, Javier Otero-Fernández, Antonio Comesaña, Ángel M. Fernández-Fernández, and Manuel M. Piñeiro, *ACS Omega* 2018 3 (12), 18771-18782
- 7 : JC Platteeuw, JH van der Waals - *Adv. Chem. Phys.*, 1959
- 8 : Notes de Mme Miqueu
- 9 : Rocio Rodriguez-Cantarion, *Examination of the Feynman-Hibbs Approach in the Study of NeN -Coronene Clusters at Low Temperatures*, 2016
- 10 : Ángel Martín, *The Journal of Physical Chemistry B* 2010 114 (29), 9602-9607
- 11 : Viktor F. Rozsa and Timothy A. Strobel, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014 5 (11), 1880-1884
- 12 : John L. Daschbach, Tsun-Mei Chang,†, L. René Corrales,*, Liem X. Dang, and, and Pete McGrail, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006 110 (35), 17291-17295
- 13 : Han KW, Lee Y-J, Jang JS, Jeon T-I, Park J, Kawamura T, Yamamoto Y, Sugahara T, Vogt T, Lee J-W, Lee Y, Yoon J-H. Fast and reversible hydrogen storage in channel cages of hydroquinone clathrate. *Chem Phys Lett.* 2012 Sep;546:120–4.

Résumé :

Dans une perspective de développement durable, le stockage de l'hydrogène promet d'être un enjeu majeur pour les industries futures. L'enclathration apparaît ainsi comme une nouvelle technique prometteuse de stockage. L'objectif est ici de modifier la théorie de van der Waals et Platteeuw afin de mesurer l'influence des interactions quantiques et des occupations multiples sur la pression de dissociation.

Les résultats obtenus suggèrent que les pressions nécessaires à la formation de clathrates HQ-H₂ seraient plus basses que ce que l'on pensait précédemment, et que les phénomènes quantiques ne se révèlent pas très impactants aux températures industrielles. De plus, la prise en compte des occupations multiples implique un stockage plus important de l'hydrogène malgré le fait que moins de cavités soient occupées.

Abstract :

From a sustainable development perspective, storage of hydrogen promises to be a major issue for incoming industries. Enclathration thus appears to be a new promising storage technique. In this work, the goal is to modify the van der Waals and Platteeuw's theory in order to measure the influence of quantum interactions and multiple occupations on the dissociation pressure.

The results obtained suggest that the needed pressures to create HQ-H₂ clathrates would be lower than previously expected, and that the quantum phenomena do not reveal to be very impacting at industrial temperatures. In addition, taking into account multiple occupations implies a greater hydrogen storage despite fewer occupied cavities.