

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR

NOUREDDINE KAOUACHE

*MÉTHODE DIÉLECTRIQUE POUR LA MESURE DES
ISOTHERMES D'ABSORPTION D'HYDROGÈNE SOUS
FORMES D'HYDRURES MÉTALLIQUES.*

OCTOBRE 1995

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

AU NOM DE DIEU CLÉMENT ET MISÈRICORDIEUX

À ma famille,
mes frères,
et à celle que j'approuve sa présence
et que m'éprouve son absence.

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement mon directeur de recherche, monsieur Jacques Goyette, et mon co-directeur de recherche, monsieur Richard Chahine.

Je remercie aussi les Professeurs Tapan K. Bose et Jean-Marie St-Arnaud.

Mes remerciement vont aussi à madame Maria Földeàki qui a évalué ce mémoire.

J'exprime mes remerciements aussi au personnel de ce qui était à l'origine le groupe de recherche sur les diélectriques et est maintenant l'institut de recherche en hydrogène, aux techniciens Stéphane Pelletier et Monique Bélanger, aux secrétaires Lucie Bellemare et Jacqueline Moreau et aux étudiants.

Je remercie MM. Abdelfettah Zinet, Arezki Saidani, Abdelhak Abdellaoui et tout le personnel de la direction de la formation et du perfectionnement à l'étranger du ministère aux universités en Algérie.

Je remercie tous mes professeurs.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIÈRES	ii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	viii
RÉSUMÉ	1
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1: LES HYDRURES MÉTALLIQUES	7
1.1 Propriétés thermodynamiques	8
1.1.1 Relation Pression-Température	8
1.1.2 Pente du plateau	9
1.1.3 Hystérèse	10
1.1.4 Capacité d'absorption d'hydrogène	12
1.1.5 Chaleur de réaction	12
1.1.6 Cinétique d'absorption-désorption	12
1.1.7 Transfert de chaleur	13
1.1.8 Effets des impuretés gazeuses	13
1.1.9 Stabilité	14
1.2 Importance de l'état de surface - Mécanismes d'activation	14
1.3 Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans les métaux	17

1.4 Diffusion de l'hydrogène dans les métaux	18
1.5 Conséquences de la présence d'hydrogène dans les métaux:	
Fragilisation	19
1.6 Applications actuelles.....	21
1.6.1 Le stockage d'hydrogène.....	22
1.6.2 Purification et séparation	22
1.6.3.Compression par hydrogène	23
1.6.4 Applications thermiques: stockage de chaleur, pompes à chaleur et réfrigérateurs	23
1.6.5 Détecteurs de chaleur et activateurs	24
1.6.6 Application à l'hydrogène liquide	24
1.6.7 Les catalyseurs	25
1.6.8 Batteries	25
1.6.9 Production d'aimant permanent.....	26
CHAPITRE 2: MÉTHODES CONVENTIONNELLES DE MESURE.....	28
2.1 La méthode volumétrique	28
2.1.1 Description du montage.....	28
2.1.2 La procédure expérimentale de mesure.....	29
2.2 La méthode gravimétrique	33
2.3 La méthode chromatographique.....	33

CHAPITRE 3: LA MÉTHODE DIÉLECTRIQUE	35
3.1 Expansion du viriel diélectrique.....	35
3.2 Théorie générale de la polarisation d'un gaz parfait.....	36
3.3 Application pour des substances non polaires.....	40
3.4 Procédure de mesure	41
3.4.1 Description du montage.....	41
3.4.2 Calcul de base	44
CHAPITRE 4: RÉSULTATS OBTENUS	46
4.1 Détermination de A_ε	46
4.1.1 Mesure de A_ε pour le méthane	47
4.1.2 Mesure de A_ε pour l'hydrogène	51
4.1.3 Discussion des résultats de mesure de A_ε	57
4.1.4 Comparaison entre le méthane et l'hydrogène.....	62
4.2 Mesure des isothermes d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$..	63
4.2.1 Processus d'activation.....	63
4.2.2 Procédure de mesure de la quantité d'hydrogène absorbée.....	64
4.2.3 Comparaison entre les deux méthodes de mesures diélectrique et volumétrique	70
4.2.4 Cinétique d'absorption	74
4.3 Le magnésium	80

4.4 Discussion des résultats.....	81
4.5 Influence du capteur de pression	84
4.6 Influence du volume des cellules	87
4.7 Influence de l'air ambiant.....	87
4.8 Le micromètre volumétrique.....	90
CONCLUSION.....	91
BIBLIOGRAPHIE	93
ANNEXE 1 Expansion du viriel de l'équation d'état des gaz	96
ANNEXE 2 Calibration des volumes	99

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau 1: Mesures de la constante diélectrique du méthane en fonction de la pression à 293 K	50
Tableau 2: Mesures de la constante diélectrique du méthane en fonction de la pression à 303 K	50
Tableau 3: Mesures de la constante diélectrique de l'hydrogène en fonction de la pression à 293.6 K	55
Tableau 4: Mesures de l'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K.....	68
Tableau 5: Mesures de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K.....	69
Tableau 6: Mesures de l'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K.....	72
Tableau 7: Mesures de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K.....	73

Tableau 8: Comparaison entre les méthodes diélectrique et volumétrique	76
Tableau 9: Mesures de la cinétique d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K	79

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1.1: Courbes de Van't Hoff pour différents hydrures élémentaires ou composés	11
Figure 1.2: Boucle schématique pression-composition, avec la définition de l'hystérèse, de la pente du plateau et de la capacité réversible	11
Figure 1.3: Augmentation de la capacité d'absorption d'hydrogène avec le nombre de cycles pour le FeTi. L'échantillon est chauffé jusqu'à 500°C sous vide, pour chaque cycle	20
Figure 2.1: Différentes composantes d'un appareil volumétrique pour la mesure des isothermes d'absorption de gaz simples ou de mélanges de gaz	30
Figure 2.2: Représentation schématique de l'appareil volumétrique	31
Figure 3.1: Diagramme schématique du système utilisant la technique diélectrique	42
Figure 4.1: Mesure de A_e pour le méthane à 293 K	48

Figure 4.2: Mesure de A_ϵ pour le méthane à 303 K	49
Figure 4.3: Mesure de A_ϵ pour l'hydrogène à 293.6 K	52
Figure 4.4.a: Mesure de A_ϵ pour l'hydrogène à 293.6 K	53
Figure 4.4.b: Mesure de la constante diélectrique de l'hydrogène en fonction de la pression à 293.6 K	56
Figure 4.5: Variation de C_0 en fonction du temps	58
Figure 4.6: Variation de C_0 en fonction de la température	60
Figure 4.7: Isothermes d'absorption et de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K	67
Figure 4.8: Isothermes d'absorption et de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K	71
Figure 4.9: Comparaison entre les méthodes diélectrique et volumétrique	75
Figure 4.10: Cinétique d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K	78

Figure 4.11: Isotherme d'absorption d'hydrogène par le magnésium 82

Figure 4.12: Isotherme d'absorption obtenue avec un capteur de pression de 1.75 MPa (250 Psi) max. 85

Figure 4.13: Isotherme d'absorption obtenue avec un capteur de pression de 3.5 MPa (500 Psi) max 86

Figure 4.14: Isotherme de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ avec $V_c = 126 \text{ cm}^3$ 88

Figure 4.15: Isotherme simulée de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ avec $V_c = 450 \text{ cm}^3$ 89

RÉSUMÉ

Notre travail porte sur l'application de la méthode diélectrique à la mesure d'isothermes d'absorption d'hydrogène par les métaux purs ou les alliages. Notre étude a pour objectif de mesurer la quantité d'hydrogène que ces derniers absorbent à température constante.

Cette méthode a été utilisée pour la première fois par le groupe de recherches sur les diélectriques de l'U.Q.T.R. pour mesurer les isothermes d'adsorption du gaz naturel sur les charbons activés. Elle consiste en l'utilisation d'une technique diélectrique basée sur l'expansion du viriel diélectrique de l'équation de Clausius-Mossotti. Le montage expérimental est construit autour d'un pont de capacitance de haute précision. La méthode utilisée permet de calculer la densité du gaz à partir de la mesure de la constante diélectrique et des deux ou trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique. De ce fait elle présente l'avantage sur la méthode volumétrique, bien connue, d'être indépendante de la valeur du facteur de compressibilité Z qui dépend de la pression, de la température et de la spécificité du gaz considéré.

Le calcul d'erreur sur la mesure de la densité est donné par la relation suivante: $\frac{\partial d}{d} = \frac{2}{\epsilon - 1} \frac{\partial c_0}{c_0}$. On remarque que la mesure de la densité est plus exacte pour des valeurs de ϵ plus grandes. En d'autres termes, la méthode

diélectrique donne des mesures plus exactes pour des gaz denses et des pressions plus élevées. Quoique l'hydrogène soit le plus léger des gaz, nous avons obtenu des résultats, avec une précision meilleure que 2%, qui concordent bien avec les résultats obtenus à partir d'un calcul volumétrique.

L'échantillon sur lequel ont porté la plupart de nos efforts est le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, nous avons mesuré ses isothermes d'absorption d'hydrogène à 313 K et à 295.8 K, pour des pressions allant de zéro à 2.65 MPa.

INTRODUCTION

Beaucoup de recherche scientifique se fait aujourd'hui dans le domaine de l'hydrogène. Cette recherche est basée sur deux motivations principales : préparer l'ère de l'après pétrole et utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique. La diminution des réserves de pétrole, le respect de l'écologie et les problèmes environnementaux reliés à une utilisation exclusive et intensive du pétrole ont poussé les pays industrialisés à développer activement des technologies de production et d'utilisation de carburants qui soient plus propres tout en ayant le potentiel de satisfaire aux besoins futurs en énergie. L'hydrogène comme source énergétique possède plusieurs caractéristiques qui en font un élément sur lequel travaillent de plus en plus de chercheurs : il est peu coûteux, abondant, n'est pas polluant et a une haute densité d'énergie par unité de masse. Il y a un problème cependant puisque son stockage pose des difficultés techniques majeures. Présentement, l'hydrogène est surtout stocké sous forme de gaz comprimé ou liquéfié. De nouvelles technologies devraient permettre de le stocker par adsorption sur charbon activé ou sous forme d'hydrures métalliques. Notre projet portera sur l'utilisation de la méthode diélectrique pour caractériser la capacité de stockage, i.e. les isothermes d'absorption d'hydrogène par les métaux sous forme d'hydrures métalliques.

1 - Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques [1,2] peuvent être formés par la réaction de métaux

simples ou d'alliages avec de l'hydrogène pour donner des produits d'une composition stochiométrique bien déterminée. Parmi les métaux qui réagissent le mieux avec l'hydrogène, mentionnons le fer, le titane, le nickel, le lanthane, le palladium... Les hydrures métalliques peuvent aussi parvenir de la diffusion de l'hydrogène atomique à l'intérieur de la structure cristalline d'un alliage ou d'un composé intermétallique, l'hydrogène atomique étant le produit de la dissociation de l'hydrogène moléculaire qui se produit à la surface du métal. Dans ce cas le contenu en hydrogène de l'hydrure peut varier. Les hydrures métalliques sont utilisés dans des systèmes de conversion d'énergie et pompes à chaleur, de séparation et purification, de stockage d'énergie et de stockage d'hydrogène.

Les hydrures métalliques[1,2] formés à partir des éléments peuvent être divisés en trois groupes selon leur liaison avec l'hydrogène qui peut avoir un caractère ionique, covalent (homopolaire) ou métallique. Les hydrures métalliques ioniques sont formés par les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les métaux à la droite du groupe VIII du tableau périodique forment les hydrures dont la liaison métal-hydrogène est covalente. Le beryllium forme aussi une liaison covalente, tandis que le magnésium forme une liaison qui a à la fois les propriétés covalentes et ioniques. Cela illustre le fait qu'une liaison n'est jamais parfaitement ionique ou covalente. Les éléments dont la liaison est métallique sont situés dans les groupes III jusqu'à VIII, ainsi que les terres rares et les actinides; dans une telle liaison, l'électron donné par l'hydrogène se comporte comme un électron libre. Les hydrures dont la liaison est métallique sont conducteurs. Quelques hydrures de terres rares deviennent même semi-conducteurs lorsque la quantité d'hydrogène augmente.

2- Définition de la problématique

Il existe trois méthodes traditionnelles pour mesurer les isothermes d'adsorption ou d'absorption des gaz par les solides: ce sont les méthodes volumétrique, gravimétrique et chromatographique. Ces méthodes sont tout à fait générales en ce sens qu'elles permettent de mesurer les quantités de gaz qui se retrouvent à l'intérieur ou à la surface du solide peu importe si ce gaz a été absorbé, adsorbé ou s'il a réagi chimiquement avec le solide. Les deux premières sont dites de type statique, tandis que la dernière est dynamique. Notre travail s'intéresse à la mesure des isothermes d'absorption et de désorption de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques moyennant une nouvelle approche basée sur la méthode diélectrique.

Cette dernière s'appuie sur la technique d'expansion diélectrique qui a été développée dans les laboratoires de l'institut de recherche sur l'hydrogène de l'UQTR. Elle permet de mesurer la densité de l'hydrogène à l'état gazeux et de déduire la quantité absorbée à partir de la mesure de la constante diélectrique du milieu et des premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique[3].

Notre but est d'étudier l'efficacité de cette nouvelle méthode pour des mesures sur l'hydrogène. Pour y arriver nous essaierons d'établir les isothermes d'adsorption de quelques hydrures, de faire une comparaison entre la méthode diélectrique et les autres méthodes déjà connues, surtout la méthode volumétrique et de déterminer la précision de nos mesures.

3-Plan du travail:

Dans le chapitre 1, nous aborderons d'une façon générale le domaine des hydrures métalliques. Nous discuterons donc les sujets suivants : la réaction hydrogène - métal, l'importance de l'état de la surface, les différents systèmes d'hydrures, leurs propriétés chimiques et leurs applications actuelles ou potentielles.

Dans le chapitre 2, nous verrons comment on peut mesurer la quantité de gaz absorbée par un solide. Dans ce contexte nous parlerons des méthodes conventionnelles de mesure : les méthodes volumétrique, gravimétrique et chromatographique. Nous décrirons les appareillages utilisés pour accomplir ces mesures et énumérerons leurs avantages et leurs inconvénients.

Le chapitre 3 sera consacré à exposer la méthode diélectrique comme telle. Nous élaborerons d'abord sur l'expansion du viriel de la constante diélectrique. Nous verrons comment on peut calculer la densité à partir de la simple mesure d'une capacitance. Finalement nous décrirons le montage qui permet d'utiliser de façon pratique la méthode diélectrique.

Dans le chapitre 4, nous décrirons d'abord les résultats d'expériences préliminaires que nous avons effectuées dans le but de trouver le premier coefficient du viriel diélectrique du méthane et de l'hydrogène. Nous présenterons ensuite les isothermes d'absorption de l'hydrogène que nous avons mesurés.

Nous terminerons notre travail avec nos conclusions et nos commentaires à la lumière des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

LES HYDRURES MÉTALLIQUES

L'hydrogène ne peut entrer dans les métaux ou les alliages métalliques à l'état moléculaire; le gaz doit préalablement passer à l'état atomique avant d'être absorbé et ensuite de diffuser dans le solide.

La formation des hydrures métalliques des éléments peut être décrite à partir de la réaction globale suivante :



où M indique l'atome de métal et x le nombre d'atomes d'hydrogène et est généralement différent de la valence de M . Cette réaction se fait en deux étapes essentielles. Dans un premier temps, la molécule d'hydrogène se dissocie à la surface du métal pour donner deux atomes d'hydrogène.



Par la suite, les atomes d'hydrogène pénètrent et diffusent à l'intérieur du réseau cristallin pour former ainsi un hydrure selon la réaction suivante :



1.1 - Propriétés thermodynamiques

Les hydrures métalliques possèdent une multitude de propriétés qui les caractérisent tous. Une bonne connaissance de ces diverses caractéristiques permet de choisir les hydrures qui sont les plus approprié pour une application spécifique [1,4]. Dans cette section, nous allons faire un exposé général de certaines des propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques.

1.1.1 - Relation Pression-Température

À une température donnée, les propriétés basiques de la relation P-T de formation d'un hydrure à partir d'un métal, d'un alliage ou d'un composé intermétallique (un composée intermétallique est un alliage dans lequel le rapport stochiométrique des différentes composantes est bien défini) sont les premières clefs de son application dans le domaine des hydrures. Ces propriétés sont données par l'équation de Van't Hoff qui relie la pression du plateau P (voir la section 1.1.2, pour une définition du plateau) à la température absolue T, au changement de l'enthalpie de formation ΔH , au changement d'entropie ΔS et à la constante R:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (1.4)$$

ou, si on utilise une écriture plus simple:

$$\ln P = \frac{A}{T} + B. \quad (1.5)$$

Cette équation peut être déduite facilement à partir de la définition de l'enthalpie libre G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

et de l'équation donnant K_p la constante d'équilibre relative aux pressions partielles [5,6].

$$\Delta G^\circ(T) + RT \ln K_p(T) = 0 \quad (1.7)$$

Quoique les équations (1.4-1.7) viennent de la thermodynamique des réactions chimiques, l'équation de Van't Hoff est très générale et s'applique dans tous les cas où il y a interaction entre un solide et un gaz peu importe si l'interaction est une réaction chimique proprement dite, de l'adsorption ou de l'absorption. Les courbes de Van't Hoff pour plusieurs hydrures formés à partir d'éléments métalliques ou d'alliages sont données à la figure 1.1. Un concepteur d'appareils doit choisir l'hydrure qui lui convient à partir de telles données. La sélection des métaux de base, la substitution des éléments et l'ajustement de leurs rapports molaires permettent au chercheur de modifier les propriétés $P-T$ de l'alliage ou du composé intermétallique et d'obtenir ainsi l'absorbant qui peut satisfaire à ses exigences pratiques.

1.1.2-Pente du plateau

En fait la relation de Van't Hoff ne représente pas exactement le comportement $P-T$ d'un hydrure donné. Généralement les matériaux qui forment des hydrures présentent une pente et une hystérèse qui lorsqu'on en tient compte font que

l'équation de Van't Hoff n'est qu'une approximation (i. e. l'absorption ne se fait pas strictement à pression constante).

Un hydrure typique absorbe linéairement de l'hydrogène à basses pressions; puis, une fois qu'on a atteint une certaine pression P_1 , l'hydrure absorbe de plus en plus de l'hydrogène alors que la pression du système n'augmente que très peu. On atteint ensuite une deuxième pression P_2 où la courbe d'absorption reprend son allure linéaire. La portion de la courbe située entre les deux pressions P_1 et P_2 est appelée plateau. La quantité d'hydrogène absorbée quand la pression augmente de P_1 à P_2 représente la capacité réversible.

La pente du plateau peut être définie par la relation suivante:

$$\text{pente} = \frac{d(\ln P)}{d(H/M)}. \quad (1.8)$$

où H/M est la concentration molaire d'hydrogène. La pente est montrée schématiquement à la figure 1.2.

1.1.3-Hystérèse

L'hystérèse est mesurée par la relation suivante, et est aussi montrée à la figure 1.2:

$$\text{hystérèse} = \ln \frac{P_a}{P_d}, \quad (1.9)$$

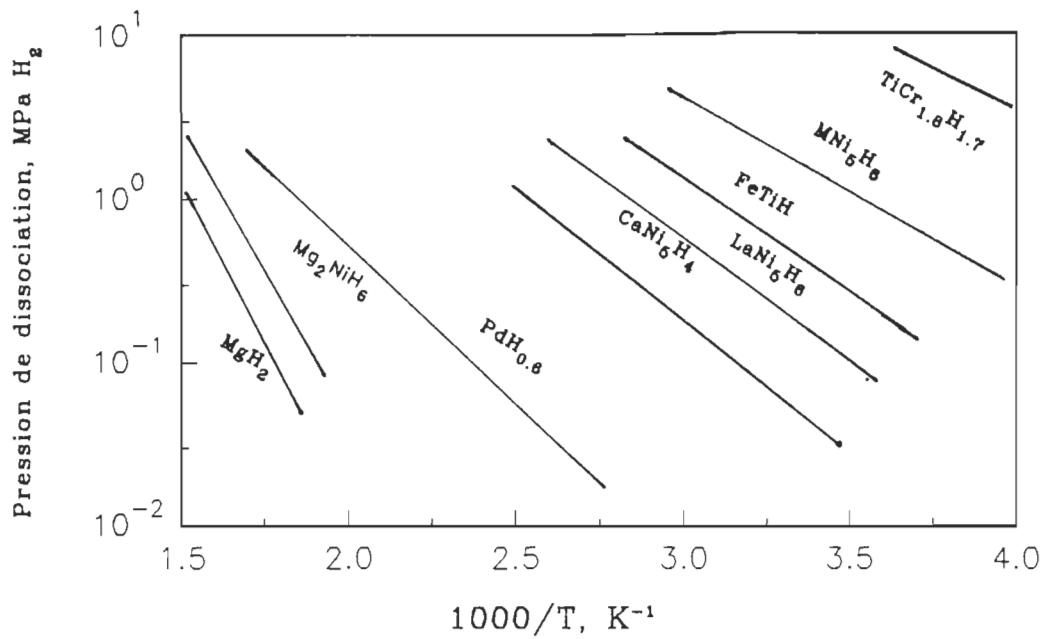


Figure 1.1: Courbes de Van't Hoff pour différents hydrures élémentaires ou composés [4].

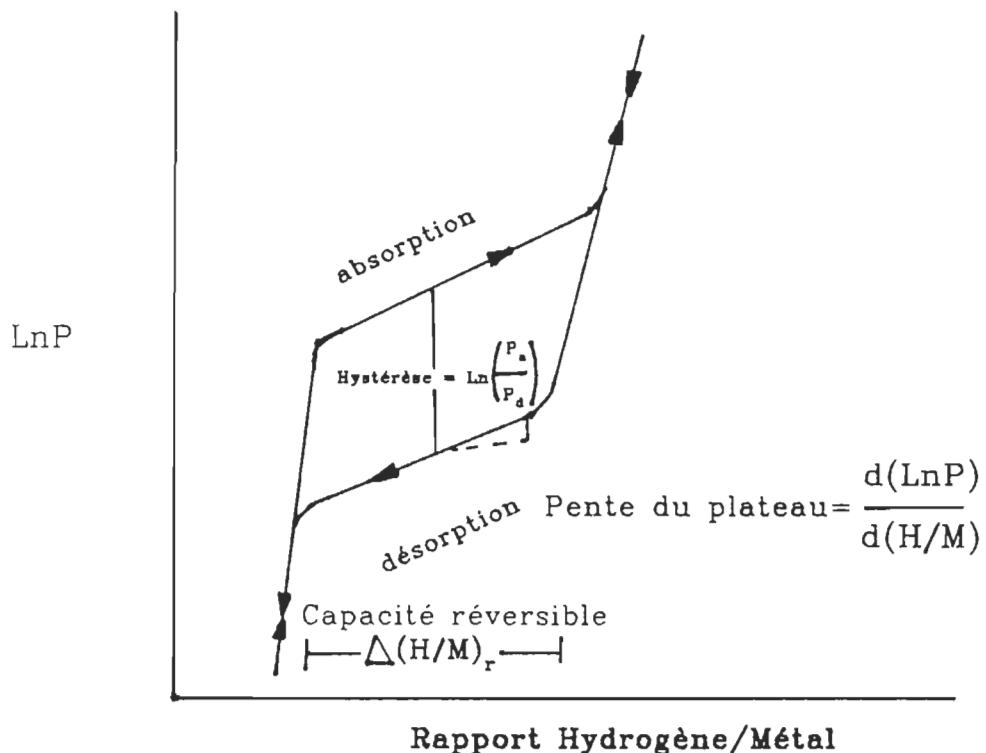


Figure 1.2: Boucle schématique pression composition, avec la définition de l'hystérèse, de la pente du plateau et de la capacité réversible [4].

où P_a et P_d sont respectivement, les pressions d'absorption et de désorption pour une certaine valeur de la quantité H/M située dans la région du plateau. Elle peut varier d'une façon significative d'un système à un autre.

1.1.4-Capacité d'absorption d'hydrogène

Pour la plupart des applications, il est évident que plus la quantité d'hydrogène absorbée est grande, meilleure est la situation. Pour les systèmes cycliques (compresseurs, pompes à chaleur...), les paramètres importants sont la quantité d'hydrogène disponible à l'intérieur du système et la capacité réversible: la quantité d'hydrogène qui est absorbée ou désorbée lorsque l'on passe entre les deux pressions extrêmes qui définissent la région du plateau.

1.1.5-Chaleur de réaction

Tous les hydrures intermétalliques absorbent l'hydrogène exothermiquement et le désorbent endothermiquement. Cette chaleur de réaction inévitable peut nuire comme elle peut être utile selon le domaine où l'hydrure est utilisé.

1.1.6-Cinétique d'absorption/désorption

Pour un système métal-hydrogène, le taux et la vitesse de réaction sont fonction de la température et de la pression. Généralement un tel système présente un régime température/pression optimale pour son utilisation.

1.1.7-Transfert de chaleur

Les hydrures métalliques sont des mauvais conducteurs de chaleur. La valeur effective de leur conductivité thermique est faible, elle n'excède que rarement $1\text{-}2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [4]. Pour améliorer la vitesse charge/décharge on minimise souvent la distance de transfert de chaleur et on maximise l'aire de la surface de transfert de chaleur. Cette technique est souvent utilisée en industrie chimique.

1.1.8-Effets des impuretés gazeuses

Souvent la capacité d'absorption des hydrures métalliques est diminuée par les impuretés que peut contenir l'hydrogène ou l'air ambiant. On peut observer trois types d'interactions entre les alliages ou les composés intermétallique et les impuretés: empoisonnement, interaction retardatrice et corrosion.

L'empoisonnement se caractérise par une perte rapide de la capacité d'absorption d'hydrogène à mesure que le nombre de cycles augmente. Il est souvent causé par l'action du H_2S et du CH_3SH sur les alliages de la forme AB_5 et AB (où A et B sont deux métaux) et aussi par le CO à basse température.

L'interaction retardatrice quand à elle se caractérise par une diminution de la vitesse d'absorption/désorption sans perte significative de la capacité d'absorption totale. Elle peut être causée par les interactions du NH_3 , CO_2 et CO avec les alliages de la forme AB_5 et AB à haute température.

Finalement la corrosion causée par l'oxygène peut induire une perte irréversible de la capacité d'absorption. Il existe aussi des gaz qui n'affectent pas la formation d'hydrures, c'est le cas de la présence du N₂ et du CH₄ au voisinage des absorbants de la forme AB₅ et AB.

1.1.9- Stabilité

En plus de l'effet des impuretés venant de l'extérieur, la capacité d'absorption d'hydrogène par les matériaux absorbants est affectée par le nombre de cycles qu'ils ont subi sous hydrogène pur. Plus le nombre de cycles augmente plus l'hydrure devient instable. Par exemple, avec le *LaNi₅*, la réaction réversible désirée:



est, thermodynamiquement instable vis-à-vis la relation de disproportionalité:



La seule exception est le *Mg₂NiH₄* qui est thermodynamiquement stable contre cette disproportionalité, au moins à 573 K.

1.2 - Importance de l'état de la surface - Mécanismes d'activation

Mentionnons au début que l'étude de l'interaction métal hydrogène doit prendre en considération trois aspects principaux: le mécanisme d'entrée et éventuellement de sortie de l'hydrogène aux surfaces limitant le métal, la diffusion du gaz dans le métal et le comportement du gaz dans le métal, ce

que l'on pourrait appeler l'établissement de l'alliage métal hydrogène, avec ses conséquences. Le passage d'hydrogène à travers une surface est étroitement lié à l'état de cette surface, pour qu'un métal puisse atteindre sa capacité d'absorption d'hydrogène optimale il faut lui faire subir un traitement spécial qu'on appelle mécanisme d'activation. Cela consiste en l'obtention d'une surface non oxydée et propre qui favorise le passage de l'hydrogène.

Le palladium a été le premier absorbant métallique d'hydrogène dont on a mesuré un rapport atomique hydrogène absorbé/métal qui soit de l'ordre de l'unité. Depuis, l'expérience[7,8] a montré que l'absorption d'hydrogène par le palladium dépend des conditions que doit satisfaire la surface du métal. Quand d'autres éléments métalliques ont été ajoutés à la liste des absorbants d'hydrogène, il a été remarqué[7,8] qu'en plusieurs cas, les conditions de la surface du métal avaient une importance déterminante; pour obtenir un optimum d'absorption, le métal devait être activé. Le processus d'activation était souvent vaguement décrit, mais il apparaissait toujours comme une préexposition du métal à l'hydrogène sur une période longue par rapport au temps optimal d'absorption d'hydrogène. Parfois des manipulations de température au-dessus de la température de la pièce étaient nécessaires.

Avec l'introduction des composés intermétalliques comme absorbants d'hydrogène, la spécification des procédures d'activation est devenue plus complexe et plus explicite, parce que pour des alliages comme le FeTi, il ne se produit pas d'amélioration tangible de sa capacité d'absorption si on le soumet simplement à un flux d'hydrogène; en fait l'activation doit être exécutée plus profondément. En plus de l'état de surface, la structure

cristalline, nano-cristalline ou amorphe du FeTi influe d'une façon très importante sur la stabilité et la capacité d'absorption de cet alliage[9]. D'un autre côté plusieurs composés intermétalliques comme ceux de la famille du LaNi₅ ne demandent qu'un petit traitement d'activation, mais en revanche cela n'est qu'une mince consolation, puisque le coût d'usage est plus élevé que celui des composants du FeTi dans les mêmes conditions.

Pour l'usage des bains absorbants d'hydrogène à des fins énergétiques efficaces, le coût du matériel est d'un intérêt important, et cela fait que pour des matériaux qui ne sont pas très dispendieux, on est prêt à considérer des procédures d'activation pénibles pour les rendre de bons absorbants d'hydrogène. Cela est vrai même si ces procédures doivent être répétées dans le cas où l'hydrogène est contaminé par des impuretés gazeuses qui empoisonnent l'absorbant. En fait, si on finit par comprendre et exercer un certain contrôle sur le processus d'activation de quelques absorbants d'hydrogène qui sont moins chers et facilement disponibles sur le marché, on peut espérer qu'une utilisation plus vaste du stockage d'hydrogène sera mise de l'avant et que son utilisation comme facteur énergétique familier deviendra une réalité pratique. Dans le même contexte remarquons que contrôler le processus d'activation, c'est aussi savoir comment engendrer des situations pratiques qui favorisent un maintien plus long de l'hydrogène dans l'absorbant, donc des conditions de surface du métal qui interdisent la sortie d'hydrogène.

Tant que les mécanismes d'activation n'exigeaient qu'une exposition préliminaire à l'hydrogène, aucune attention n'a été vraiment accordée à la compréhension du processus d'activation. On essayait plutôt de comprendre les propriétés du système métal-hydrogène après que celui-ci ait, d'une façon

ou d'une autre, atteint l'équilibre. Avec l'apparition croissante des premiers composés intermétalliques qui exigeaient des mécanismes d'activation de plus en plus complexes pour l'absorption d'hydrogène, et lorsque l'attention fut focalisée sur l'absorption/désorption sur plusieurs cycles, il est devenu naturel de s'intéresser à comprendre la nature et à développer les mécanismes de l'activation elle-même. Cet intérêt provient, évidemment, du fait que la compréhension du processus d'activation permet de minimiser les inconvénients provenants de ces pénibles caractéristiques ou de les éviter entièrement.

Ainsi, récemment, Zaluski et al. [10] ont publié un article dans lequel ils affirmaient que l'addition d'une petite quantité de palladium, de l'ordre de 1% poids, à la poudre du métal broyé et rendu sous forme nano-cristalline permet d'éviter totalement le processus d'activation. Cette méthode permet au métal d'absorber aisément de l'hydrogène, à la température de la pièce, sans avoir recours à aucune activation.

1.3 - Mécanismes d'entrée de l'hydrogène dans les métaux

Tel que mentionné précédemment l'hydrogène[2] ne peut entrer dans les métaux, liquides ou solides, à l'état moléculaire et le gaz doit préalablement passer à l'état atomique avant d'être absorbé et ensuite diffuser. Les cas les plus normalement connus de ce passage à l'état atomique sont la dissociation au contact du métal de l'hydrogène moléculaire, la dissociation d'un composé hydrogéné, en particulier, de la vapeur d'eau et la réaction

chimique ou électrolytique libérant de l'hydrogène atomique au contact du métal.

1.4 - Diffusion de l'hydrogène dans les métaux

Plusieurs phénomènes physiques tels que la résistivité électrique, le taux d'absorption et de désorption d'hydrogène, la relaxation des propriétés mécaniques et magnétiques sont plus ou moins directement liés aux coefficients de diffusion d'hydrogène[11]. Les caractères généraux de la diffusion[2] des éléments légers: hydrogène, azote, carbone, dans les métaux tels que ceux du groupe du fer, apportent un support du point de vue que la diffusion est interstitielle. La diffusion interstitielle peut se produire, avec une vitesse déjà appréciable, à des températures qui sont passablement en dessous de celles auxquelles se produit la diffusion d'éléments de substitution dans le même métal solvant. En fait, il a été observé que la diffusion du carbone dans le fer est déjà appréciable à 293 K.

Toutefois, s'il paraît y avoir quelques preuves expérimentales du déplacement du carbone dans le réseau du fer sous l'effet d'un champ électrique[2], il ne semble pas exister actuellement de preuve convaincante du déplacement de l'hydrogène dans ces conditions.

Dans le cas du fer, l'hydrogène se rassemble de préférence dans les plans (112), et probablement dans les défauts en relation dans le réseau du fer alpha avec ce système[2]. L'hydrogène en tant qu'élément interstitiel devrait se situer soit au centre des faces du cube, soit au milieu des arêtes de ce même

cube. Une position d'équilibre à caractère tétrahédrale peut être possible et est, en effet, plus conforme avec la théorie selon laquelle, dans une structure cubique, le nombre de premiers voisins de l'interstitiel en équilibre doit être maximum[2].

1.5 - Conséquences de la présence d'hydrogène dans un métal:

Fragilisation

Sous la dénomination[2] quelque peu impropre de 'fragilisation' due à l'hydrogène, on entend la baisse marquée de capacité de déformation des alliages absorbants que l'hydrogène provoque dans un intervalle de température assez large entourant la température ambiante. Dans un fer ou un acier chargé en hydrogène, lors des déformations plastiques, il y a balayage et entraînement des protons par les dislocations mises en mouvement; les dislocations viennent s'empiler et s'immobiliser sur certains défauts de structure ce qui peut résulter en des fractures, provoquant des concentrations locales en hydrogène. Seuls paraissent pouvoir acquérir une fragilisation par l'hydrogène, de type analogue à celle du fer, les métaux de transition et notamment le titane, le vanadium et peut être le nickel.

La fragilisation n'a pas que des effets négatifs. Elle peut même avoir des conséquences intéressantes, ainsi comme on peut le voir à la figure 1.3[7], il est possible d'augmenter le rapport avec lequel l'hydrogène est absorbé par le FeTi simplement en faisant subir à l'alliage des cycles d'exposition à l'hydrogène à haute pression au dernier stage de la procédure d'activation,

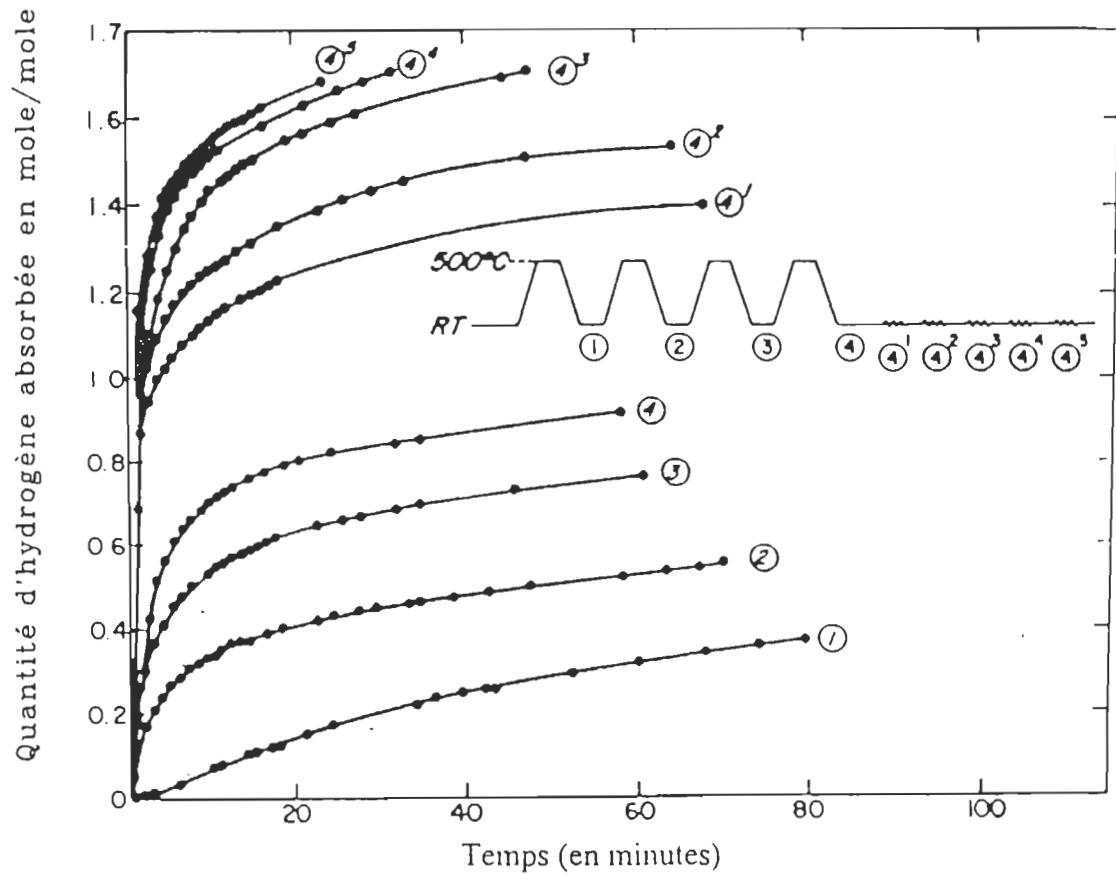


Figure. 1.3: Augmentation de la capacité d'absorption d'hydrogène avec le nombre de cycles pour le FeTi.

L'échantillon est chauffé jusqu'à 500°C sous vide pour chaque cycle [7].

après plusieurs expositions initiales à des cycles d'absorption/désorption d'hydrogène. La variation de telles procédures dépend des dégâts que peut subir l'échantillon en le cyclant à travers les régions de phase mixte. En cyclant seulement à travers la région de multiphase $\alpha+\beta$, qui est un mélange des deux phases, à 300 K, où α représente la structure cristalline cubique centrée (avec $a = 2.976\text{\AA}$) où l'alliage n'a rien absorbé et β représente la structure cristalline orthorombique (avec $a = 4.475\text{\AA}$, $b = 4.319\text{\AA}$ et $c = 2.925\text{\AA}$) où l'alliage a absorbé une certaine quantité d'hydrogène[7], on peut produire suffisamment de dommage pour briser l'échantillon. Cela vient du fait que le FeTi est intrinsèquement une substance très fragile, et le changement $\alpha \rightarrow \beta$ puis le retour engendre une différence suffisante dans la structure entre la phase α et la phase β pour produire une large tension[7].

1.6 - Applications actuelles

La grande variété des hydrures métalliques leur permet de se manifester dans plusieurs applications offrant beaucoup de potentiel. Ces applications se retrouvent dans le secteur traditionnel de l'industrie de l'hydrogène ainsi que dans le domaine de la future "économie de l'hydrogène" où l'hydrogène sera utilisé comme facteur énergétique. Neuf domaines d'applications[1,4,12] des hydrures métalliques peuvent être cités et discutés brièvement.

1.6.1 - Le stockage d'hydrogène

Le stockage réversible d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques possède plusieurs avantages sur les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. En effet, il est plus sécuritaire car il se fait sous des pressions de l'ordre de 0.5 MPa (voir figures 4.7 et 4.8), ces pressions sont de l'ordre de la pression du plateau de chaque hydrure, elles sont beaucoup plus faibles que celles du gaz comprimé. De plus, il permet de stocker l'hydrogène à des densités comparables à celles de l'hydrogène liquide, à des températures ambiantes, sans avoir recours à la technologie de cryogénération, ni aux cylindres hautement isolés qu'exige l'hydrogène liquide. Le désavantage majeur du stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure est le pourcentage du poids relatif (masse d'hydrogène absorbé / masse du système de stockage) qui est plus bas que celui de l'hydrogène liquide. Seul le Mg₂Ni peut faire concurrence à l'hydrogène liquide dans ce cas, si on peut fournir 573 K pour activer la désorption de ce dernier. Un autre désavantage paraît être le coût relativement élevé des hydrures métalliques.

1.6.2 - Purification et séparation

Les hydrures métalliques offrent une source commode d'approvisionnement en hydrogène pur, car ils retiennent les impuretés absorbées avec l'hydrogène et désorbent celui-ci à haut degré de pureté. Ils permettent, ainsi, la purification de l'hydrogène des impuretés inertes qu'il peut contenir (exemples : H₂O, CH₄, CO, CO₂, N₂, et O₂) jusqu'à un taux qui va de 99.9% à 99.9999%. Ils permettent aussi la séparation de l'hydrogène d'autres mélanges qui réagissent

avec lui tels que $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$. La pureté de l'hydrogène désorbé est fonction du nombre de cycles subi par l'échantillon. Actuellement la cellule du palladium est utilisée dans la production de l'hydrogène pur.

1.6.3 - Compression par hydrogène

Le concept de base est l'absorption de l'hydrogène à basse température, de l'ordre de la température ambiante (basse pression) puis sa désorption à haute température (haute pression). La relation qui lie la pression dans l'hydrure à la température est donnée par l'équation de Van't Hoff :

$$\left[\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right] \Leftrightarrow \left[\ln P = \frac{A}{T} + B \right]. \quad (1.12)$$

où A est négatif et B quelconque.

Les compresseurs à hydrures ont l'avantage d'être silencieux et sans vibrations et peuvent opérer à bas niveau d'énergie tel que l'énergie solaire.

1.6.4 - Applications thermiques: stockage de chaleur, pompes à chaleur et réfrigérateurs

Les cycles d'absorption / désorption s'associent à des quantités d'énergie de l'ordre de 20-60 KJ / mole H_2 pour les hydrures intermétalliques typiques[4]. Ceci incite à utiliser ces derniers dans des techniques de stockage thermique. Par exemple, un hydrure exposé à la chaleur provenant du soleil désorbe de

l'hydrogène, et, pendant la nuit, une fois que la température baisse, il absorbe cet hydrogène et fournit ainsi de la chaleur, car l'absorption est exothermique.

Les pompes à chaleur et les réfrigérateurs sont des domaines actifs de l'application et du développement des hydrures métalliques depuis le milieu des années 70. En bref, une pompe à chaleur (ou un frigo) à hydrure consiste en l'accouplement de deux bains d'hydrures, souvent intermétalliques, qui agissent comme échangeurs de chaleur. En transférant l'hydrogène d'un bain à l'autre, on peut utiliser les cycles d'absorption (exothermique) et de désorption (endothermique) pour produire de la chaleur ou du froid.

1.6.5 - DéTECTEURS DE CHALEUR ET ACTIVEURS

Grâce à la relation exponentielle qui relie la température à la pression de dissociation dans les hydrures métalliques, ces derniers peuvent être utilisés comme détecteurs de chaleur et permettent d'activer, grâce à la haute pression qui sera induite par la désorption d'hydrogène, certains appareils, tels que des valves ou des interrupteurs. Leur utilisation en tant que détecteurs de feu dans les avions est une application qui a été couronnée de succès.

1.6.6 - Application à l'hydrogène liquide

Durant le transport et le stockage de l'hydrogène liquide, des quantités substantielles d'hydrogène s'évaporent et disparaissent. C'est pour cette raison qu'on a suggéré de coupler au vase contenant l'hydrogène liquide un

réservoir contenant un hydrure (souvent LaNi_5), qui absorbera l'hydrogène évaporé et maintiendra ainsi une pression et une température constantes à l'intérieur du vase de l'hydrogène liquide et qui permettra, aussi, la récupération de l'hydrogène qui s'est évaporé pour le liquéfier encore une autre fois.

1.6.7 - Les catalyseurs

La rapidité avec laquelle plusieurs composés intermétalliques absorbent l'hydrogène à température ambiante indique qu'ils sont de bons catalyseurs pour la réaction de dissociation :

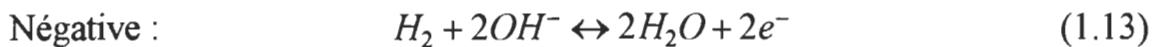


Cette activité catalytique ajoutée au fait qu'il y a une forte concentration d'H atomique à la surface, laisse penser qu'on peut utiliser les hydrures intermétalliques comme catalyseurs pour plusieurs réactions commerciales où la dissociation de l'hydrogène est une étape primordiale telles que la méthanation, la synthèse d'ammoniaque où l'activité catalytique remplace la haute température, l'hydrogénéation ...etc.

1.6.8 - Batteries

Les composés intermétalliques ont été étudiés pour leur application dans un certain nombre de batteries et pour d'autres applications électrochimiques. Dans ce domaine, la batterie nickel-hydrogène est la plus connue. Elle

possède une haute rentabilité, est rechargeable et a été utilisée pour la première fois dans des applications pour satellite. Les réactions aux électrodes sont les suivantes :



Ce qui donne la somme des deux réactions :



La réaction de droite (\rightarrow) est la réaction de décharge, celle de gauche (\leftarrow) est la réaction de charge. Ainsi, on voit qu'en chargeant une cellule fermée, une pression substantielle d' H_2 gazeux surgit (d'environ 3.5 MPa). Cette pression de charge peut être réduite en utilisant un composant intermétallique absorbant de l'hydrogène (LaNi₅).

1.6.9 - Production d'aimant permanent

La fragilisation due à l'absorption d'hydrogène n'a pas que des effets négatifs. En effet, après plusieurs cycles d'absorption-désorption, les hydrures métalliques se transforment en une fine poudre. Cette propriété, indésirable au début, est utilisée maintenant dans une application originale de la technologie des hydrures métalliques: elle sert à la formation des alliages d'aimants permanents. Il y a trois familles d'aimants permanents de terres rares : SmCo₅, Sm₂(Co)_{17-x}(Fe, Cu, Zr)_x et Nd₂Fe₁₄B, dont la propriété essentielle est

l'anisotropie magnéto-crystalline uniaxiale par rapport à l'axe préférentiel de l'alignement magnétique. Pour les corriger, on les active et on les soumet à plusieurs cycles d'absorption d'hydrogène jusqu'à ce que l'on obtienne une poudre fine. Dans bien des cas, ce procédé est plus facile et moins dispendieux que les méthodes traditionnelles. La poudre est ensuite soumise à un champ magnétique fort qui aligne tous ses grains suivant un seul axe avant d'être compactée. On peut ainsi obtenir un alignement parfait.

CHAPITRE 2

MÉTHODES CONVENTIONNELLES DE MESURE

Outre la méthode diélectrique décrite dans ce mémoire, il existe trois types de techniques expérimentales qui sont d'usage courant pour la mesure des isothermes d'adsorption ou d'absorption des gaz par les solides: ce sont les méthodes volumétrique, gravimétrique et chromatographique. Les deux premières sont de type statique, la dernière est dynamique.

2.1- La méthode volumétrique

2.1.1 - Description du montage

La méthode volumétrique[13,14] utilise les données de pression, de volume et de température pour le calcul de la quantité de gaz absorbé (le mot absorption désigne ici l'absorption et/ou l'adsorption) par le solide. Elle est valable tant pour la mesure des données d'équilibre gaz-solide dans le cas de gaz purs que dans le cas de mélanges de plusieurs gaz. C'est une méthode très utilisée. En fait la plupart des tables de données rapportées dans la littérature sont obtenues par la méthode volumétrique. De plus, cette

méthode opère sur une large gamme de pression (jusqu'à 1000 Psi = 6.8 MPa) et de température (jusqu'à 1100°F = 866 K).

La figure 2.1 montre les différentes composantes du montage pour la mesure volumétrique. La figure 2.2 montre la partie du montage qui sert à la mesure des isothermes des gaz simples; le montage au complet devrait contenir un chromatographe de gaz qui peut être utilisé pour déterminer la composition des mélanges de gaz ainsi que leurs isothermes d'absorption par les solides. Les principaux éléments d'un montage permettant l'utilisation de la méthode volumétriques sont : la cellule d'absorption, un bain contenant un liquide à température stable, une pompe à vide, un capteur de pression, un micromètre volumétrique, un thermomètre, et les autres outils de mesures des mélanges de gaz qui sont: une cellule de conductivité thermique, une pompe de recirculation et un chromatographe en phase gazeuse.

2.1.2 - La procédure expérimentale de mesure

Puisque la méthode volumétrique est la plus utilisée, et qu'elle s'apparente passablement à la méthode que nous voulons développer, nous décrirons quelque peu la procédure de mesure. Avant le début des mesures, les volumes de la boucle de circulation et de la cellule d'adsorption sont déterminés en utilisant de l'hélium; ces volumes serviront lors de la détermination de la quantité du gaz adsorbé. On mesure chacun des deux volumes en utilisant un micromètre volumétrique pour varier le volume.

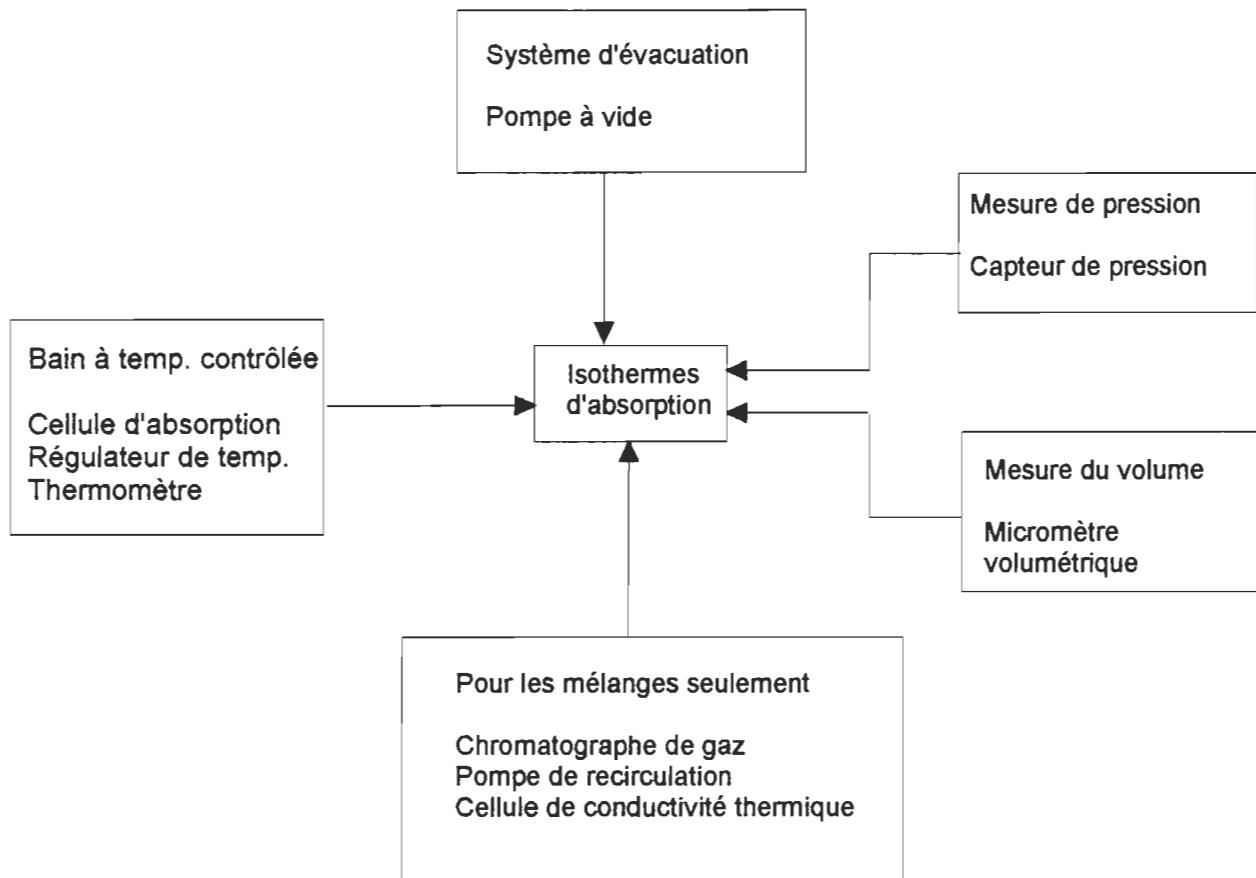


Figure 2.1: Différentes composantes d'un appareil volumétrique pour la mesure des isothermes d'absorption de gaz simples ou de mélanges de gaz.

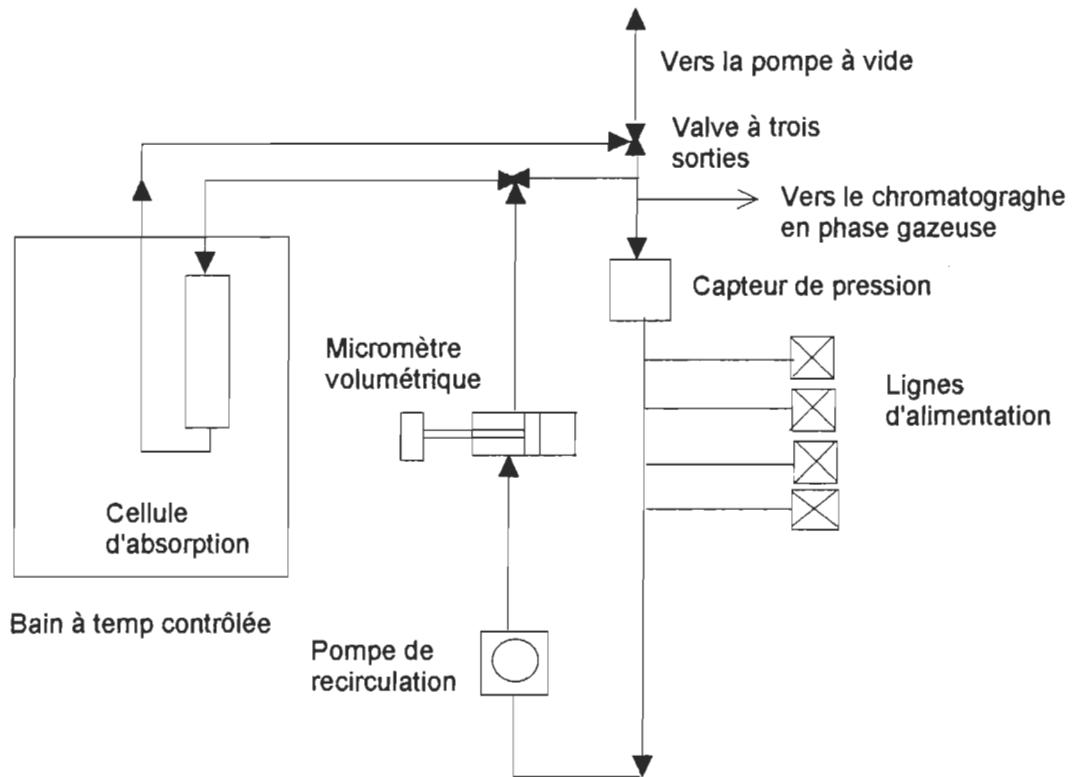


Figure 2.2: Représentation schématique de l'appareil volumétrique.

On opère de la façon suivante: la cellule d'absorption est fermée, on introduit alors une certaine quantité d'hélium dans la boucle de circulation, le volume du micromètre est V_1 et la pression est P_1 . On amène ensuite le volume du micromètre à V_2 , la pression devient P_2 et le volume de la boucle de circulation peut être déduit à partir de la relation suivante :

$$V_d = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{P_1 - P_2}. \quad (2.1)$$

On procède de la même façon pour déterminer le volume de la cellule d'adsorption.

Une fois les deux volumes déterminés on continue de la manière suivante: une quantité d'absorbant de masse connue est d'abord chargée à l'intérieur de la cellule d'absorption et est ensuite activée sous haute température, qui peut atteindre jusqu'à 773 K selon l'échantillon étudié, et sous un vide poussé.

Afin de construire l'isotherme d'absorption pour un gaz pur, on introduit une certaine quantité de ce gaz dans la boucle de circulation et on prend la mesure de la pression et de la température. On ouvre ensuite la cellule d'adsorption et on laisse le gaz y pénétrer; après que l'équilibre se soit établi, on mesure à nouveau la pression et la température; de là, on peut déduire la quantité de gaz qui est demeuré à l'état gazeux. La différence entre la quantité de gaz initiale et la quantité restante nous donne alors le nombre de moles absorbées. On répète la même opération jusqu'à saturation. Pour les mélanges de gaz, on procède de la même façon sauf qu'il faut, en plus, obtenir la composition du gaz après absorption à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse.

2.2 - La méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique[15] utilise une microbalance pour déterminer la quantité de gaz absorbée à partir de son poids. Elle est rapide, exacte et applicable sur une vaste gamme de pression et de température mais seulement pour les gaz purs. Elle n'est pas adéquate pour les mélanges de gaz car leur composition ne peut être déterminée à partir de leur masse seulement. A haute pression, cette méthode ne donne pas des valeurs exactes à cause de la correction de poussée qu'il faut apporter à la lecture des résultats. Ici aussi, on détermine le volume libre de la cellule contenant l'absorbant avec de l'hélium avant le début des mesures. La masse totale du gaz contenu dans la cellule est calculée à partir de la différence du poids de la cellule vide et celui de la cellule remplie de gaz. La quantité adsorbée est déduite de la différence entre le poids total et celui du gaz qui reste à l'état gazeux. Ce dernier ne peut être calculé par mesure directe, il est déduit à partir du produit de la densité du gaz par le volume libre de la cellule. Puisque la densité ne peut être calculée qu'avec d'autres données de température et de pression, il faut conclure que la méthode gravimétrique ne peut fonctionner de façon indépendante. Il faut de plus remarquer que la méthode gravimétrique est particulièrement peu adaptée à la mesure des isothermes d'absorption de l'hydrogène étant donné la très faible densité de ce gaz.

2.3 - La méthode chromatographique

La méthode chromatographique[15] est aussi rapide, mais l'interprétation de ses données peut être difficile. De considérables désaccords entre les

résultats obtenus par cette méthode et ceux obtenus par les méthodes statiques ont d'ailleurs été rapportés[15]. Lorsqu'on veut mesurer l'absorption d'un gaz par un absorbant en utilisant la méthode chromatographique dans sa forme la plus simple, on fait entrer, avec un débit connu, un mélange de ce gaz et d'un gaz porteur inerte à l'intérieur d'une colonne contenant une quantité connue d'absorbant. On mesure ensuite à la sortie de la colonne, la concentration du gaz jusqu'à ce que celle-ci soit égale à la concentration à l'entrée. On peut déterminer à partir de cette courbe de la concentration du gaz à la sortie en fonction du temps, le nombre de molécules absorbées. On peut par la suite mesurer la désorption en injectant du gaz porteur à l'entrée de la colonne et en mesurant comment la concentration du gaz diminue avec le temps. Cette méthode peut être précise mais elle présente le désavantage de demander l'insertion de quantités connues d'absorbant dans de petite colonnes et l'utilisation d'appareils pour analyser le gaz.

CHAPITRE 3

LA MÉTHODE DIÉLECTRIQUE.

3.1 - Expansion du viriel diélectrique

La formule de Clausius-Mossotti[16,17] pour un gaz non polaire est :

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi N}{3V} \alpha . \quad (3.1)$$

où ε_s est la constante diélectrique statique, α la polarisabilité, N le nombre de moles et V le volume du gaz.

Cette relation est strictement valide pour des gaz parfaits, mais elle perd de sa validité pour des gaz denses. Ceci est interprété comme provenant d'un changement de polarisabilité moléculaire. Mais puisque d'autres types d'interactions moléculaires peuvent modifier la polarisabilité, il est extrêmement difficile de donner une description convaincante d'un tel phénomène pour un système dense. Ainsi du point de vue théorique il est préférable d'examiner la relation de la déviation initiale de l'équation (3.1) avec l'augmentation de la pression. Ceci est analogue à la discussion entourant le second coefficient du viriel dans l'équation d'état, et l'interprétation dépendra seulement de l'interaction entre deux molécules.

Quoique les mesures peuvent être difficiles à cause de la petitesse de l'effet, elles peuvent donner des informations valables et intéressantes sur l'interaction moléculaire.

3.2 - Théorie générale de la polarisation d'un gaz parfait

Considérons une assemblée de N molécules identiques (une mole) dans un volume V_m (volume molaire) placé dans un champ extérieur fixe \vec{E}_0 . Si le moment total de l'échantillon est $\vec{M}(\vec{E}_0)$, (parallèle à \vec{E}_0 pour une substance isotropique), la polarisation totale qu'on appelle aussi fonction de Clausius-Mossotti est définie par:

$$P' = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} V_m = \frac{4\pi}{3} \lim_{E_0 \rightarrow 0} \frac{\vec{M}(\vec{E}_0)}{\vec{E}_0} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{E}_0} \right)_{E_0=0} \quad (3.2)$$

Si \vec{e} est le vecteur unitaire dans la direction de \vec{E}_0 , le moment moyen $\overline{\vec{M}}(\vec{E}_0)$ est donné par l'expression suivante de la mécanique statistique:

$$\overline{\vec{M}}(\vec{E}_0) = \frac{\int \vec{M}(\tau, \vec{E}_0) \vec{e} e^{-\left(V - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0)\vec{E}_0\right)/kT} d\tau}{\int e^{-\left(V - \vec{M}(\tau, \vec{E}_0)\vec{E}_0\right)/kT} d\tau} \quad (3.3)$$

où: $\int d\tau$ est l'intégrale sur toutes les coordonnées de toutes les molécules, $\vec{M}(\tau, \vec{E}_0)$, le moment total de l'échantillon et V l'énergie potentielle des forces intermoléculaires.

Faisons la différentiation et laissons $\vec{E}_0 \rightarrow 0$, on obtient :

$$P' = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} V_m = \frac{4\pi}{3} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{E}_0} \right) \cdot \vec{e} \right\rangle + \frac{1}{kT} \left\langle \left(\vec{M} \cdot \vec{e} \right)^2 \right\rangle \right\}. \quad (3.4)$$

Le développement du deuxième terme du troisième membre de cette équation donne:

$$P' = \frac{4\pi}{3} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{E}_0} \right) \cdot \vec{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle M^2 \rangle \right\} \quad (3.5)$$

Le premier terme du second membre de cette égalité représente l'effet direct du champ \vec{E}_0 , le deuxième donne l'effet statistique des dipôles tendant à s'aligner dans la direction du champ. Ce dernier terme est le plus important pour des molécules ayant un moment dipolaire différent de zéro, mais il n'est pas nécessairement nul pour les autres substances: des molécules isolées peuvent ne pas avoir de moment dipolaire mais le groupe peut en avoir. Si on suppose que le moment total est la somme des moments des molécules individuelles alors:

$$M = \sum_{k=1}^N \mu_k \quad (3.6)$$

Comme toutes les molécules sont identiques la relation (3.5) peut s'écrire :

$$P' = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial E_0} \right) \cdot \vec{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \sum_{i=1}^N \langle \mu_1 \cdot \mu_i \rangle \right\} \quad (3.7)$$

Considérons maintenant l'expansion de la fonction de Clausius-Mossotti en puissance inverse du volume molaire :

$$P' = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} V_m = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_m} + \frac{C_\epsilon}{V_m^2} + \dots = A_\epsilon + B_\epsilon d + C_\epsilon d^2 + \dots \quad (3.8)$$

où V_m est le volume molaire et d la densité.

Les coefficients A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ , ... sont indépendants de la densité et s'appellent, respectivement, les premier, deuxième et troisième coefficients du viriel de la constante diélectrique. La valeur de A_ϵ est obtenue en traitant chaque molécule indépendamment des autres, ce qui revient à dire que $V_m \rightarrow \infty$ dans l'équation (3.7), ce qui donne :

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (3.9)$$

où α est la polarisabilité principale et μ_0 le moment dipolaire permanent d'une molécule.

Pour un gaz non polaire, $\mu_0 = 0$ et :

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N}{3} \alpha \quad (3.10)$$

Le second coefficient du viriel de la constante diélectrique, B_ε , peut être déterminé à partir des équations (3.2, 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10) et est égal à[16]:

$$B_\varepsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} V_m \left(P' - A_\varepsilon - \frac{C_\varepsilon}{V_m^2} - \dots \right) = \lim_{V_m \rightarrow \infty} V_m \left[\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} V_m - A_\varepsilon \right] \quad (3.11)$$

d'où:

$$B_\varepsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{4\pi N V_m}{3} \left\{ \left[\left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \cdot \vec{e} \right\rangle - \alpha \right] + \frac{1}{3kT} \left[\sum_{i=1}^N \left\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_i \right\rangle - \mu_0^2 \right] \right\} \quad (3.12)$$

pour un calcul du deuxième ordre, où les coefficients du viriel d'ordre supérieur ou égal à trois sont négligés.

Pour V_m suffisemment grand, la probabilité pour qu'une molécule se trouve au voisinage $d\tau$ d'une autre molécule est :

$$dp = \frac{e^{-u_\nu/kT} d\tau}{\int d\tau} = \frac{e^{-u_\nu/kT} d\tau}{\Omega V_m} \quad (3.13)$$

où Ω est l'intégrale sur les coordonnées angulaires. D'un autre côté, la probabilité pour une troisième molécule de s'y retrouver est proportionnelle à V_m^{-2} et ne contribue pas au calcul de B_ε . Faisons donc la somme sur toutes les probabilités de chaque molécule de 2 à N d'être au voisinage de la molécule 1. Puisque tous les molécules sont identiques on obtient :

$$B_\varepsilon = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{\mu}_1}{\partial \vec{E}_0} \cdot \vec{e} \right\rangle - \alpha + \frac{1}{3kT} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \left(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \right) - \mu_0^2 \right] \right\} e^{-u_\nu/kT} d\tau_2 \quad (3.14)$$

ou d'une façon plus symétrique :

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \vec{e} - \alpha \right] + \frac{1}{3kT} \left[\frac{1}{2} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 - \mu_0^2 \right] \right\} e^{-u_{12}/kT} d\vec{r}_2. \quad (3.15)$$

3.3 - Application à des substances non polaires

Les molécules isolées d'une substance non polaire ne possèdent pas de moment dipolaire, le second coefficient du viriel diélectrique d'une telle substance devient :

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \vec{e} - \alpha \right] + \frac{1}{3kT} \left[\frac{1}{2} (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 \right] \right\} e^{-u_{12}/kT} d\vec{r}_2 \quad (3.16)$$

Trois effets contribuent à la valeur de B_ϵ :

i) Si la polarisabilité principale de la molécule est modifiée par la présence d'une molécule voisine, l'expression :

$$\left\langle \frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \vec{e} \right\rangle \quad (3.17)$$

sera égal à 2α , ceci explique la déviation de la formule de Clausius-Mossotti à haute densité. Si la polarisabilité est réduite, comme dans un atome

d'hydrogène confiné, la contribution à B_ε sera négative. On peut d'ailleurs remarquer que cela confirme nos calculs expérimentaux où la pente de la courbe de $CM \frac{RT}{P}$ en fonction de CM est positive pour le méthane et est négative pour l'hydrogène (figures 4.1 et 4.3).

ii) Quand deux molécules sont proches l'une de l'autre, le moment induit sur l'une peut induire un moment additionnel sur l'autre par l'interaction dipole-dipole induit. Quand on fait la moyenne sur toutes les directions, cette deuxième induction peut contribuer à l'expression:

$$\frac{\partial(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot e. \quad (3.18)$$

iii) Si une paire de molécules possède un moment dipolaire résultant en l'absence de tout champ extérieur, la contribution à B_ε peut venir du second terme de l'équation (3.16). Pour un gaz monoatomique $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ est toujours nul par symétrie.

3.4 - Procédure de mesure :

3.4.1 - description du montage :

Le montage utilisé pour la mesure de la quantité d'hydrogène absorbée est présenté schématiquement à la figure 3.1. Il est composé d'une cellule de capacitance, la cellule A, de volume V_c qui est reliée par une valve à la cellule

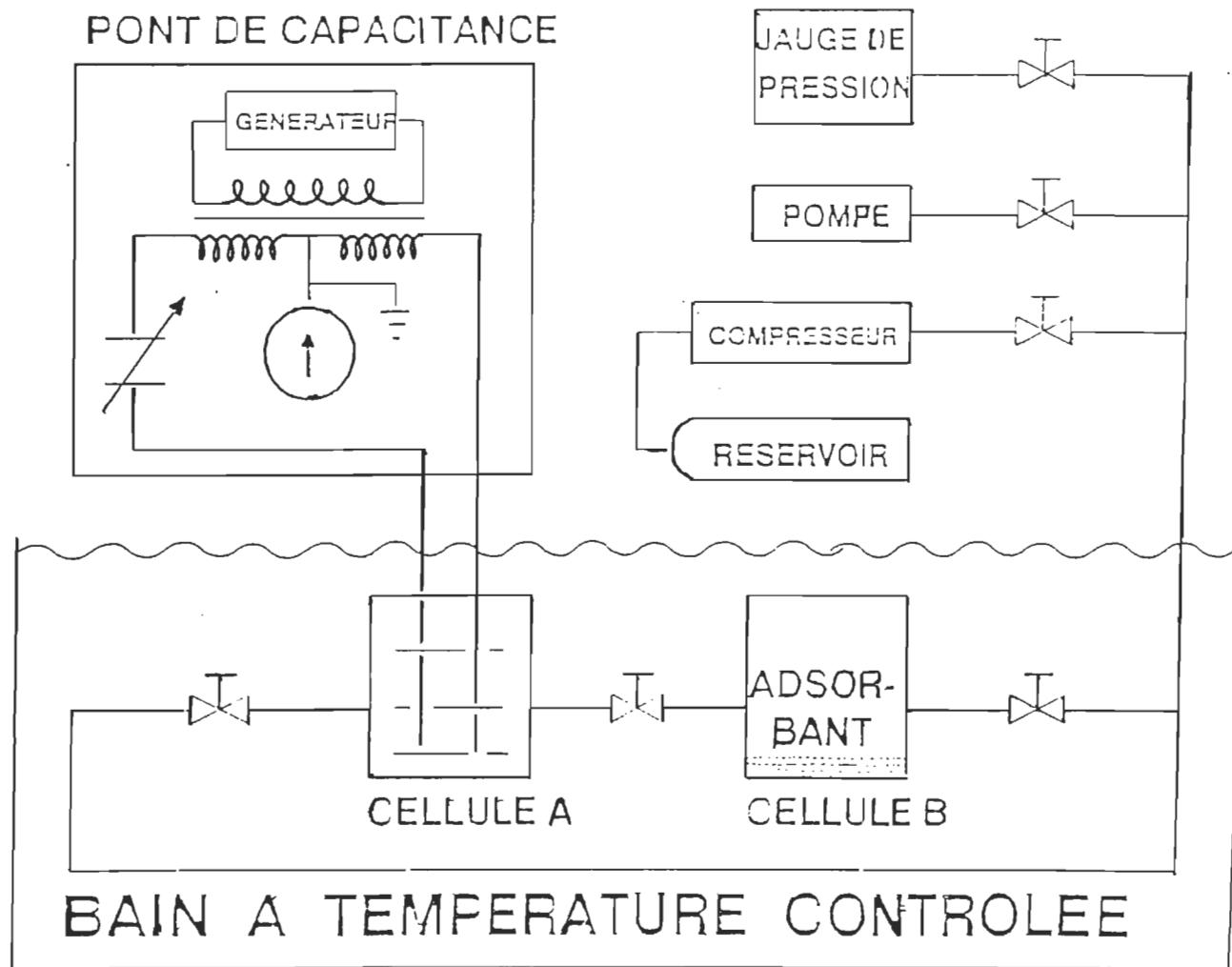


Figure 3.1: Diagramme schématique du système utilisant la technique diélectrique.

B qui contient l'absorbant. Les deux cellules sont plongées dans un bain à température contrôlée d'une précision de 0.5 K. Le montage comprend aussi:

- Un capacitancemètre à transformateur, modèle 1621, Général Radio Co. d'une résolution de 10^{-18} Farad.
- Un capteur de pression allant jusqu'à 3.45 MPa (500 Psi) maximum, Texas Instrument Inc. modèle 145-01. Nous avons utilisé aussi, pour la série de mesure de A_e d'hydrogène, un capteur Digiquartz qui peut aller jusqu'à 40 MPa, Paroscientific, Inc. modèle 740.
- Un thermomètre d'une résolution de 0.01 K.
- Un contrôleur de température proportionnel, Fisher, modèle 22.
- Un agitateur.
- Un filtre 7 microns.
- Une pompe mécanique, Welch Scientific Co. modèle 1402.

A ces équipements servant strictement sur le montage, il faut aussi ajouter:

- Un cylindre rempli d'hydrogène et une chambre d'azote pour la manipulation de l'échantillon à étudier.
- Un détecteur de fuite, Edwards High Vacuum, modèle spectron 300E, pour vérifier l'étanchiéte du système.
- Une micro-balance, Sartorius, d'une résolution de 0.01g, pour mesurer les quantités d'alliage utilisées.

- Une balance de pression étalon, DH Instruments Inc. modèle 5213, pour calibrer les capteurs de pression.

3.4.2 - Calcul de base.

Les deux équations de base de la méthode diélectrique sont :

1⁰) - La forme virielle de l'équation de Clausius-Mossotti:

$$\frac{CM}{d} \equiv \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{1}{d} = A_\varepsilon + B_\varepsilon d + C_\varepsilon d^2 + \dots \quad (3.17)$$

où : d est la densité, $\varepsilon = c/c_0$ la constante diélectrique, c la mesure de la capacitance sous pression, c_0 la mesure de la capacitance sous vide et A_ε , B_ε , C_ε sont respectivement les premier, deuxième et troisième coefficients du viriel de la constante diélectrique.

2⁰)-Le développement du viriel de l'équation d'état des gaz :

$$\frac{P}{RTd} = 1 + B_p d + C_p d^2 + \dots \quad (3.18)$$

où B_p , C_p , sont respectivement les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression.

L'élimination de d entre les équations (3.17) et (3.18) donne :

$$CM \frac{RT}{P} = A_\varepsilon + \frac{B_\varepsilon - A_\varepsilon B_p}{A_\varepsilon} CM + \dots \quad (3.19)$$

Le graphique de $CM / (RT/P)$ en fonction de CM permet donc de trouver A_ε en tant qu'intercepte à l'origine. Ainsi on peut calculer la première approximation de la densité, à partir des équations (3.18) et (3.19):

$$d \cong \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{1}{A_\varepsilon} \quad (3.20)$$

3°) Calcul de la quantité de gaz absorbée

A ces deux équations, on en ajoute une troisième que l'on peut déduire facilement[3]. Initialement la cellule A et les connections, dont le volume total est V_c , sont remplie d'hydrogène. La densité d_1 du gaz est donnée par la mesure de la constante diélectrique ε_1 (éq. 3.20). La cellule B contenant l'absorbant est initialement sous vide. On ouvre la valve montée sur la ligne reliant les cellules A et B et on laisse pénétrer le gaz dans la cellule B; une fois que l'équilibre est atteint, on mesure la constante diélectrique ε_2 , ce qui donne la nouvelle densité d_2 . Si V_g est l'espace vide dans la cellule B autour de l'absorbant, alors le nombre de molécules d'hydrogène absorbées est :

$$N_{ab} = (d_1 - d_2)V_c - d_2V_g \quad (3.21)$$

Pour déterminer la valeur du volume V_g , nous avons procédé de la même manière en utilisant cette fois de l'hélium qui est un gaz dont l'absorption par les métaux est nulle. Ainsi on peut déduire V_g à partir de l'équation (3.21) où N_{ab} est nulle:

$$V_g = \frac{d_1 - d_2}{d_2} V_c \quad (3.22)$$

CHAPITRE 4

RÉSULTATS OBTENUS

4.1 - Détermination de A_ε

Pour la mesure de A_ε nous n'avons pas besoin de la cellule B, il suffit de remplir la cellule A avec de l'hydrogène jusqu'à une pression de 2.7 MPa. Puis après avoir laissé l'équilibre s'établir, on prend la mesure c de la capacité et on déduit la valeur de la constante diélectrique ε et du coefficient CM à partir des deux équations suivantes :

$$\varepsilon = \frac{c}{c_0} \quad (4.1)$$

$$CM = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (4.2)$$

On diminue ensuite la pression, par étape d'environ 0.1 MPa, dans la cellule A et on mesure c à l'équilibre thermodynamique. On continue de la même façon jusqu'à ce que l'on atteigne des basses pressions de l'ordre de 1.2 MPa (voir paragraphes 4.1.2 et 4.1.4). Ensuite on trace le graphique de $CM \frac{RT}{P}$ en fonction de CM ce qui nous permet de déduire A_ε à partir de l'intercepte (équation 3.19).

4.1.1 - Mesure de A_s pour le méthane

Afin de tester notre montage, nous avons d'abord procédé à une mesure avec le méthane dont la valeur de A_s est bien connue[3,18]. Nous avons pris deux mesures, l'une à 293 K et l'autre à 303 K, pour des pressions allant de 0.62 MPa à 2.07 MPa. Les courbes obtenues sont données, respectivement, aux figure 4.1 et figure 4.2.a, et les deux séries de mesures sont rapportées respectivement aux tableaux 1 et 2. La valeur de A_s est obtenue par la méthode des moindres carrés. L'incertitude est aussi calculée avec la même méthode et correspond à trois déviations standards. Nos résultats sont:

- dans le cas de la première série de mesure à 293 K:

$$A_s = 6.547 \pm 0.006 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (4.3)$$

dans le cas de la deuxième série de mesure à 303 K:

$$A_s = 6.590 \pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (4.4)$$

Nous ne tiendrons pas compte de la deuxième série de mesures puisque le résultat obtenus avec celle-ci s'éloigne beaucoup des valeurs généralement acceptées que l'on trouve dans la littérature. La première série de mesure, quant à elle nous donne une valeur de A_s qui est en bon accord avec celle déjà calculée par le Groupe de recherche sur les diélectriques de l'UQTR[3]:

$$A_s = 6.5489 \pm 0.0004 \text{ cm}^3/\text{mole.} \quad (4.5)$$

et par ce groupe en collaboration avec J. Obriot[18]:

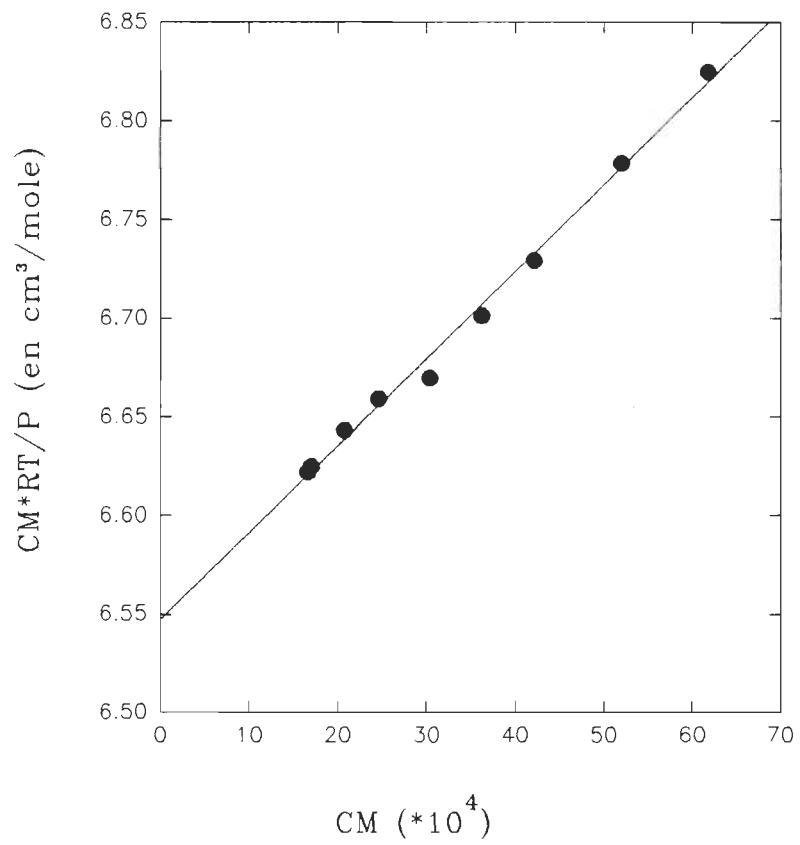


Figure 4.1: Mesure de A_e pour le méthane à 293 K

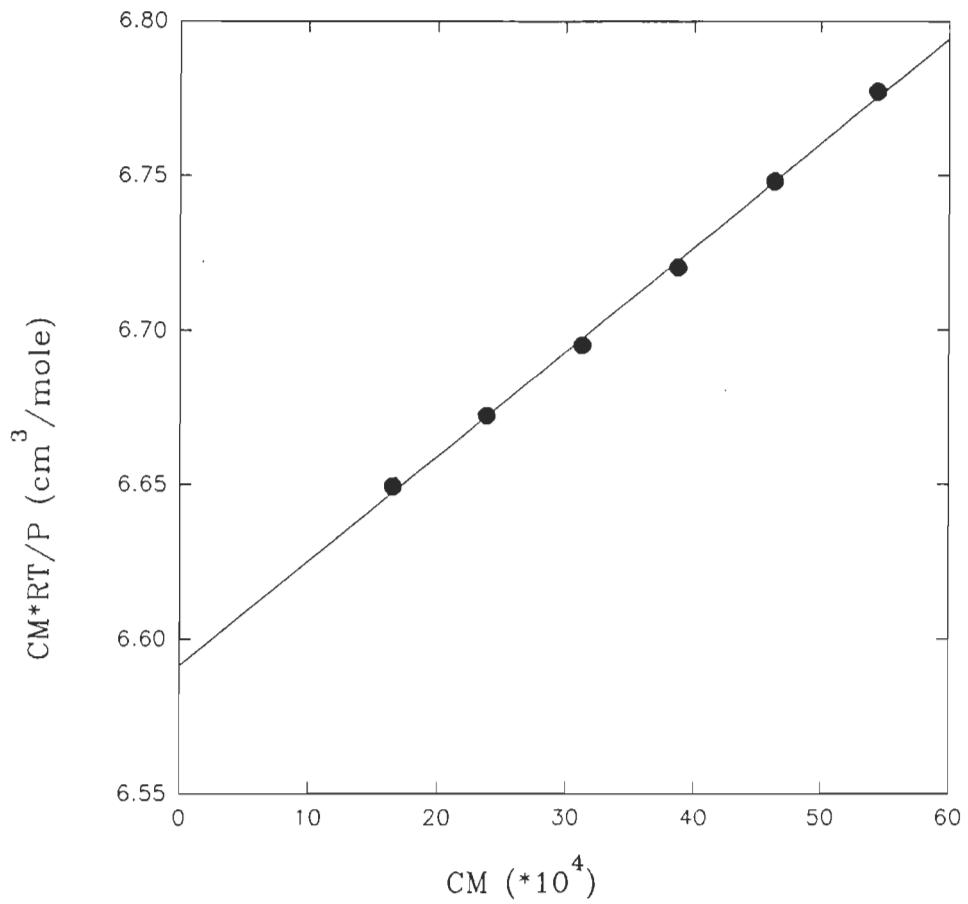


Figure 4.2 : Mesure de A_e pour le méthane à 303K.

Pression (en MPa)	Constante diélectrique
$\pm 0.02\%$	$\pm 2 \cdot 10^{-4} \%$
2.2052	1.018652
1.8674	1.015672
1.5227	1.012674
1.3148	1.010891
1.1069	1.009120
0.8989	1.007391
0.7615	1.006243
0.6240	1.005101
0.6074	1.004963

Tableau 1: Mesures de la constante diélectrique du méthane en fonction de la pression à 293 K.

Pression (en MPa)	Constante diélectrique
$\pm 0.02\%$	$\pm 2 \cdot 10^{-4} \%$
2.0208	1.016392
1.7286	1.013955
1.4516	1.011661
1.1760	1.009405
0.8996	1.007165
0.6268	1.004971

Tableau 2: Mesures de la constante diélectrique du méthane en fonction de la pression à 303 K.

$$A_e = 6.547 \pm 0.003 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (4.6)$$

4.1.2 -Mesure de A_e pour l'hydrogène

Après avoir obtenu ces résultats, nous avons jugé que nos mesures sont fiables, ainsi nous avons entamé la mesure de A_e pour l'hydrogène en suivant la même procédure qu'avec le méthane. Les mesures ont été prises à une température de 293.6 K, qui a été choisie arbitrairement vue que la mesure de A_e est indépendante de la température[3]. Nous avons aussi mesuré à des pressions allant de 1.2 à 2.7 MPa (environ 174 à 391.7 Psi). La figure 4.3 donne le graphique illustrant l'allure de $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM . En utilisant la méthode des moindres carrés, l'incertitude est aussi calculée avec la même méthode et correspond à trois déviations standards, nous avons trouvés que la valeur de A_e pour l'hydrogène est :

$$A_e = 2.02726 \pm 0.00007 \text{ cm}^3/\text{mole}. \quad (4.7)$$

Il ne faut pas accorder trop d'importance à la surprenante précision de cette valeur. Ce n'est sans doute qu'un accident 'statistique' fortuit provenant du fait que nous n'avons pris que quelques points expérimentaux et que nous n'avons pas étendu nos mesures à suffisamment basse pression.

Lorsque nous avons poussé nos mesures jusqu'à des basses pressions de l'ordre de 0.4 MPa (58 Psi), la courbe obtenue, figure 4.4.a, n'était plus aussi droite. La valeur calculée de A_e dans ce cas est:

$$A_e = 2.0314 \pm 0.0011 \text{ cm}^3/\text{mole}. \quad (4.8)$$

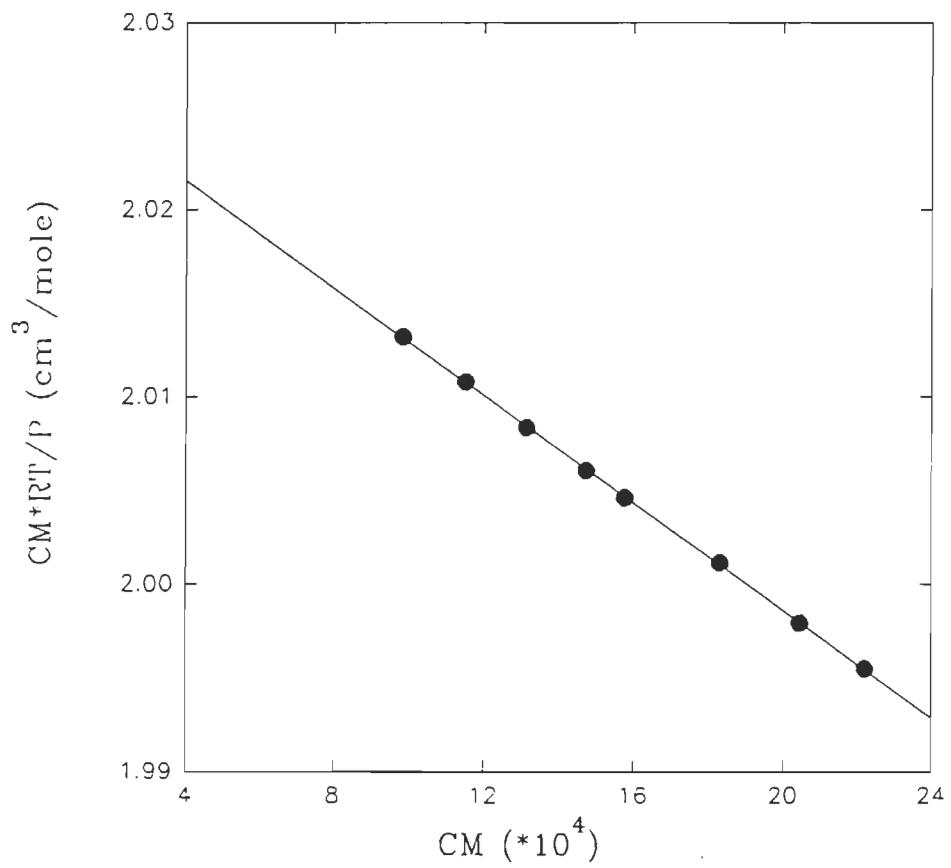


Figure 4.3: Mesure de A_e pour l'hydrogène
à 293.6 K.

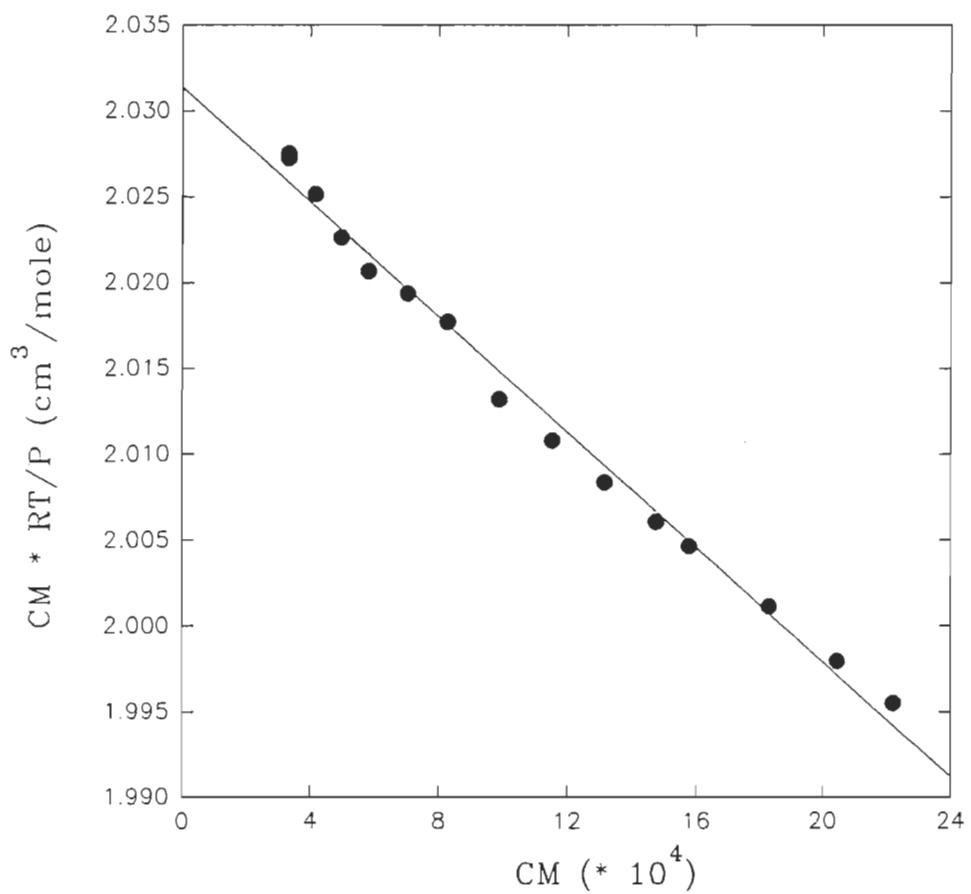


Figure 4.4.a: Mesure de A_e pour l'hydrogène à 293.6 K

un résultat dont l'incertitude reflète plus fidèlement la précision de nos appareils de mesure (Paroscientific). La figure 4.4.b illustre la variation de la constante diélectrique d'hydrogène en fonction de la pression, le tableau 3 donne les résultats de mesures de la constante diélectrique en fonction de la pression.

Théoriquement on devait avoir (éq. 3.10):

$$A_{\epsilon} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = 2.018 \text{ cm}^3 / \text{mole.} \quad (4.9)$$

où:

$$\alpha = 0.80 * 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{mole}[19] \quad (4.10)$$

Si on prend $\Delta\alpha = 0.01 * 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{mole}$ car la référence ne donne que deux chiffres significatifs après le point, l'erreur sur la valeur théorique de A_{ϵ} serait:

$$\Delta A_{\epsilon} = 0.025 \text{ cm}^3/\text{mole,} \quad (4.11)$$

ce qui donne, théoriquement:

$$A_{\epsilon} = 2.018 \pm 0.025 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (4.12)$$

ce qui est en bon accord avec la valeur que nous avons mesurée.

Notre mesure est aussi en bon accord avec celle déjà calculée par R. H. Orcutt et R. H. Cole[20]:

$$A_{\epsilon} = 2.031 \pm 0.001 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (4.13)$$

Pression (en MPa)	Constante diélectrique
$\pm 0.01\%$	$\pm 2 \cdot 10^{-6}$
2.7190	1.006679
2.4998	1.006147
2.2337	1.005500
1.9223	1.004741
1.7959	1.004432
1.6001	1.003952
1.3998	1.003461
1.1971	1.002963
1.0014	1.002484
0.8501	1.002110
0.7003	1.001739
0.5999	1.001491
0.5000	1.001244
0.3998	1.000996

Tableau 3: Mesures de la constante diélectrique de l'hydrogène
en fonction de la pression à 293.6 K.

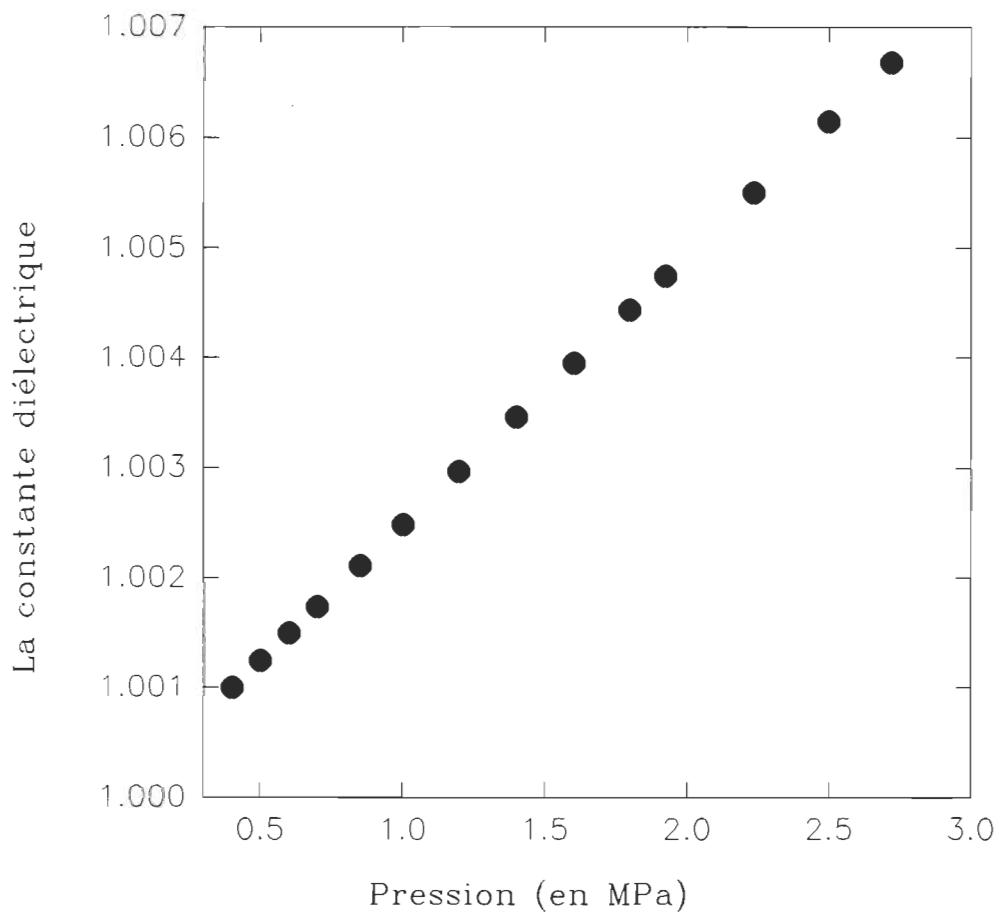


Figure 4.4.b: Mesure de la constante diélectrique de l'hydrogène en fonction de la pression à 293.6 K

4.1.3 - Discussion des résultats de mesures de A_e

Le fait que la courbe de la figure 4.4.a ne soit pas bien droite nous a incité à faire un calcul d'erreur qui puisse nous expliquer ce qui se passe aux basses pressions. Afin d'y arriver, nous avons étudié l'influence de l'erreur commise en mesurant c_0 sur le calcul de la valeur de la fonction de Clausius-Mossotti. La capacité à vide c_0 dépend de la stabilité mécanique des plaques de la capacitance, elle peut varier dans le temps à cause des changements des dimensions géométriques dues aux vibrations, aux changements de température et aux cycles de pression. Il faut donc tenir compte de la précision de mesure du capacitancemètre, de la stabilité de c_0 dans le temps et de l'influence de la variation de la température du bain. Ceci revient à dire que:

$$\delta c_0 = (\delta c_0)_c + (\delta c_0)_t + (\delta c_0)_T. \quad (4.14)$$

On sait déjà que: la précision de notre capacitancemètre nous donne:

$$(\delta c_0)_c = 10^{-18} F \text{ (voir paragraphe 3.4.1)} \quad (4.15)$$

Pour déterminer $(\delta c_0)_t$, nous avons stabilisé le bain, puis nous avons pris des mesures de c_0 à des intervalles plus ou moins réguliers, cela nous a permis d'évaluer cette erreur, après trois séries de mesures reproductibles, à :

$$(\delta c_0)_t = 0.3 * 10^{-15} F \text{ (voir figure 4.5)} \quad (4.16)$$

La barre d'erreur dans la figure 4.5 est de $10^{-17} F$, soit 10 fois la précision du capacitancemètre. Pour évaluer l'effet de la température sur l'incertitude de

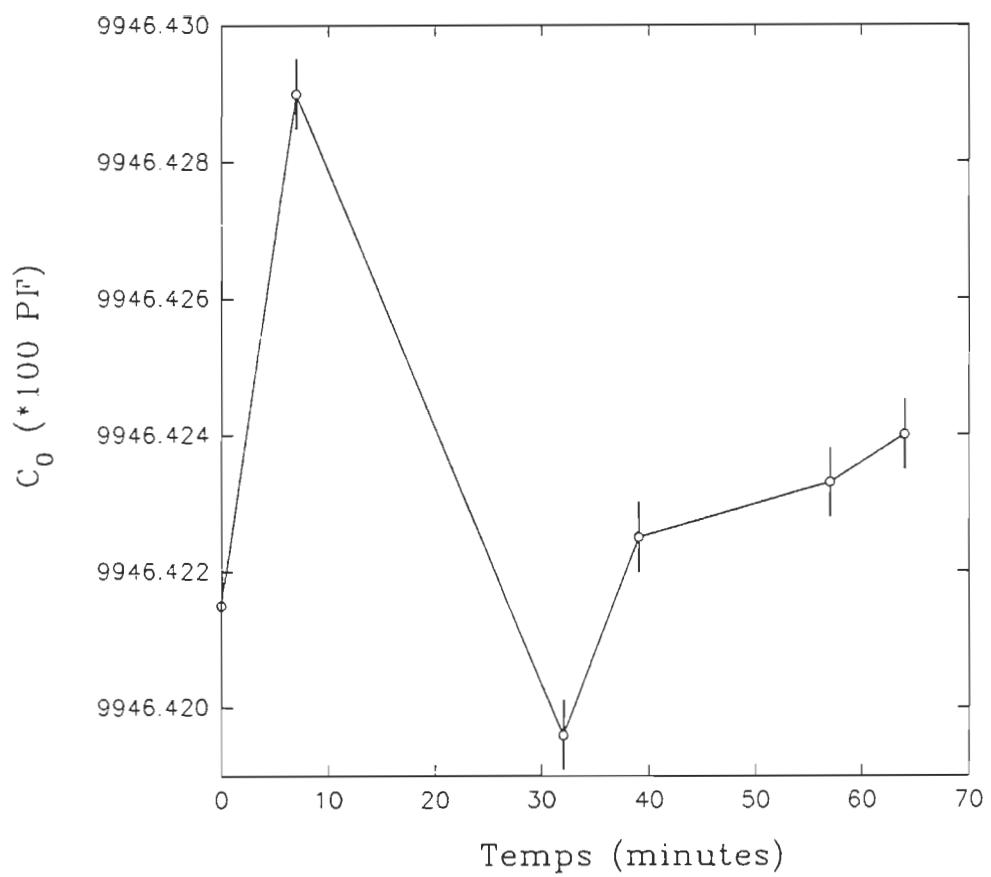


Figure 4.5: Variation de C_0 en fonction du temps

nos mesures nous avons pris quatre mesures de c_0 sur un intervalle de quatre degrés. Nous avons jugé cela suffisant car la variation de la température du bain est inférieure à 0.05 K. La variation de c_0 en fonction de la température, puisque $c_0 = c_0(T)$, est donnée par :

$$(\delta c_0)_T = \frac{\partial c_0}{\partial T} \delta T. \quad (4.17)$$

La pente du graphique de c_0 en fonction de T a été évaluée à :

$$\frac{\partial c_0}{\partial T} = 1.2 * 10^{-15} F \cdot K^{-1} \text{ (voir figure 4.6).} \quad (4.18)$$

La variation de la température du bain a été évaluée à $\delta T = 0.05 K$, on aura donc à partir des équations (4.16 et 4.17):

$$(\delta c_0)_T = 0.06 * 10^{-15} F. \quad (4.19)$$

Finalement on remarque que l'incertitude dûe à la variation de la capacité dans le temps est plus importante que les deux autres, ce qui conduit à ne retenir que la première:

$$\delta c_0 \approx (\delta c_0)_T = 0.3 * 10^{-15} F \quad (4.20)$$

D'autre part on tenant compte des équations (4.1) et (4.2) et on faisant un développement du calcul d'erreur de CM en fonction de C_0 , on peut arriver à l'expression suivante:

$$\frac{\delta CM}{CM} = \frac{3\delta\varepsilon}{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)} = \frac{-3\varepsilon}{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)} \frac{\delta c_0}{c_0}. \quad (4.21)$$

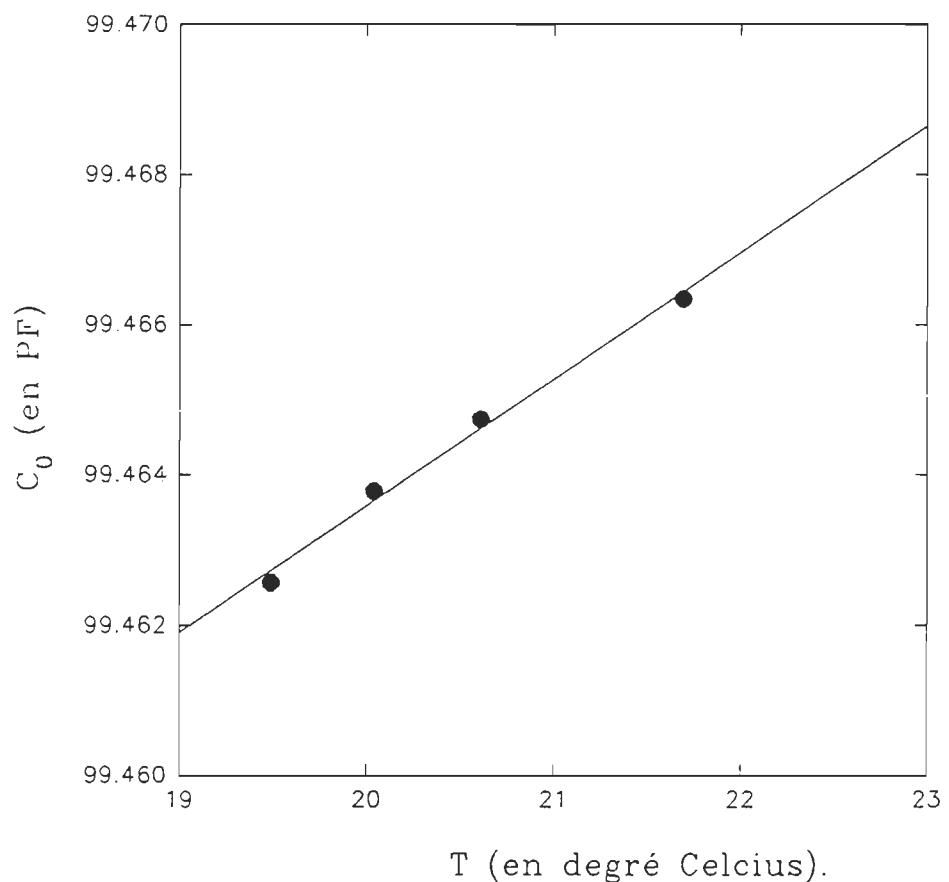


Figure 4.6: Variation de C_0 en fonction de la température.

Pour des basses densités, on peut poser $3\varepsilon \approx 3$ et $\varepsilon + 2 \approx 3$:

$$\frac{\delta CM}{CM} \approx \frac{-1}{(\varepsilon - 1)} \frac{\delta c_o}{c_o} \quad (4.22)$$

L'erreur sur la mesure de A_ε est:

$$\frac{\delta A_\varepsilon}{A_\varepsilon} = \frac{\delta CM}{CM} + \frac{\delta T}{T} + \frac{\delta P}{P} \approx \frac{\delta CM}{CM} \quad (4.23)$$

si l'on tient compte de la bonne précision de nos mesures de la température et de la pression.

L'erreur sur la mesure de la densité est :

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\delta A_\varepsilon}{A_\varepsilon} + \frac{\delta CM}{CM} \approx 2 \frac{\delta CM}{CM} \approx \frac{2}{\varepsilon - 1} \frac{\delta c_o}{c_o}. \quad (4.24)$$

Par exemple pour une valeur de $\varepsilon = 1.0007$ on a :

$$\frac{\delta A_\varepsilon}{A_\varepsilon} = 0.44 \%, \quad (4.25)$$

ce qui donne : $A_\varepsilon = 2.027 \pm 0.009 \text{ cm}^3 / \text{mole}$ (4.26)

et: $\frac{\delta d}{d} = 0.9\%$ (4.27)

Pour une valeur de $\varepsilon = 1.0004$ (basse pression), on obtient:

$$\frac{\delta A_\varepsilon}{A_\varepsilon} = 0.77 \%, \quad (4.28)$$

ce qui donne : $A_\varepsilon = 2.027 \pm 0.020 \text{ cm}^3/\text{mole}$. (4.29)

et: $\frac{\delta d}{d} = 1.4\%$. (4.30)

Mais si on arrive à obtenir une capacité plus stable et par conséquent, une erreur sur la mesure de c_0 plus petite, de l'ordre de, $\delta c_0 = 0.1*10^{-15} F$, les calculs précédents deviennent:

$$\frac{\delta A_\varepsilon}{A_\varepsilon} = 0.14 \%, \quad (4.31)$$

ce qui donne : $A_\varepsilon = 2.027 \pm 0.003 \text{ cm}^3/\text{mole}$. (4.32)

et: $\frac{\delta d}{d} = 0.6\%$. (4.33)

On voit que d'après l'équation (4.24), l'erreur sur le calcul de la densité est liée directement à la stabilité de la capacité. Les derniers calculs nous indiquent que plus elle est stable, plus la densité calculée est précise. L'erreur est inversement proportionnelle à $(\varepsilon - 1)$, la valeur de la constante diélectrique du système étudié moins un. Plus la constante diélectrique du gaz est grande, c'est-à-dire la pression et/ou la densité est grande, plus l'erreur est petite.

4.1-4 - Comparaison entre le méthane et l'hydrogène

Pour le méthane, à une pression de 0.75 MPa, on a une valeur de $\varepsilon = 1.0062$, ce qui donne $\frac{1}{\varepsilon-1} = 161.29$. Pour l'hydrogène à cette même pression, on a

une valeur de $\varepsilon = 1.0021$ et $\frac{1}{\varepsilon - 1} = 476.19 \approx 3 * 161.29$. L'incertitude sur la mesure de CM pour l'hydrogène à cette pression est donc, d'après l'équation (4.21), trois fois plus importante. Cette erreur se traduit sur la figure 4.4 par un non-alignement des points de la courbe à basses pressions. Pour obtenir la même précision, il faut monter à une pression $P = 2.5$ MPa où $\varepsilon = 1.0061$ pour l'hydrogène. Pour obtenir de meilleurs résultats il faut donc opérer à des pressions un peu élevées, entre 1.2 MPa et 3 MPa environ. À première vue la méthode diélectrique est plus adéquate pour les gaz lourds tels le méthane que pour les gaz légers comme l'hydrogène.

4.2 - Mesure des isothermes d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$

4.2.1 - Processus d'activation :

L'échantillon avec lequel nous avons travaillé est le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ commercialisé par la compagnie Energenics sous forme de cristaux de quelques millimètres de dimension. Cet alliage est une version améliorée du FeTi, un alliage très utilisé dans les applications des hydrures métalliques. Pour l'activer nous avons d'abord introduit une mole de l'alliage, le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, dans la cellule B (voir figure 3.1). Nous avons procédé à cette opération sous atmosphère d'azote afin d'éviter le contact du métal avec l'air ambiant, (l'oxygène et la vapeur d'eau). Puis nous avons fait circuler de l'hydrogène sur le métal jusqu'à ce que ce dernier soit devenu une poudre métallique. Cela se produit après plusieurs cycles d'absorption et de désorption à la température ambiante et sous des pressions d'hydrogène allant

jusqu'à 0.48 MPa. L'activation du $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ s'est réalisée, on le remarque bien, d'une façon plus simple et plus facile que celle rapportée par la littérature en ce qui concerne le FeTi[7,8].

A la suite des expériences décrites plus bas nous avons sorti l'échantillon de la cellule B, il était devenu une fine poudre. Nous l'avons laissé en contact avec l'air ambiant pendant une période de deux mois. Nous avons constaté par après, qu'il n'absorbait pratiquement plus d'hydrogène et cela malgré nos efforts pour le réactiver une deuxième fois. Cela montre l'importance de la fragilisation qui engendre des surfaces fraîches susceptibles d'absorber de plus en plus de l'hydrogène, mais une fois que ces surfaces sont contaminées par l'air ambiant, elles empêchent l'entrée de l'hydrogène dans l'échantillon. Pour créer de nouvelles surfaces non oxydées il faut développer plus d'énergie qu'il n'en faut au début.

4.2.2 - Procédure de mesure de la quantité d'hydrogène absorbée

Une fois l'alliage activé, la procédure de mesure de la quantité d'hydrogène absorbée par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ est semblable à celle de la méthode volumétrique déjà décrite. Nous avons donc fait le vide dans tout le montage (voir figure 3.1), puis nous avons fermé la valve entre les deux cellules. Nous avons rempli la cellule A avec de l'hydrogène. A l'aide de la mesure de la capacité (équation 4.1), on déduit la valeur de la densité d_0 (équation 3.20), A_e étant connu (équation 4.7). On ouvre ensuite la valve, l'hydrogène passe dans la cellule B et après l'établissement de l'équilibre (environ 3-4 hrs, voir

paragraphe 4.2.4), on calcule la nouvelle densité d_1 . La quantité d'hydrogène absorbée est donnée par la formule suivante :

$$N_{ab1} = d_0 \cdot V_c - d_1 (V_c + V_g). \quad (4.34)$$

L'absorption d'hydrogène est exothermique et il y a augmentation de la température à l'intérieur des cellules. Il faut donc être patient et attendre jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint avant de prendre la mesure. Après celle-ci on ferme à nouveau la valve entre les deux cellules et on répète la procédure précédente: on remplit la cellule A jusqu'à la densité d_0 puis on ouvre la valve, et on calcule la nouvelle densité d_2 et ainsi de suite...

$$N_{abi} = N_{ab_{i-1}} + d_{i-1} V_g + d_0 V_c - d_i (V_c + V_g), \quad i=2,3\dots \quad (4.35)$$

N_{abi} et d_i correspondent à la pression P_i . Une fois que la quantité absorbée a atteint son maximum, on refait la procédure inverse de ce qu'on avait fait jusqu'à maintenant. La cellule B contenant l'absorbant est maintenue fermée. Appelons P_0 et d_0 respectivement sa pression et sa densité qui sont la pression maximale et la densité maximale atteintes lors de l'absorption et N_{des0} la quantité d'hydrogène maximale absorbée. On fait baisser la pression dans la cellule A jusqu'à ce qu'on atteigne une certaine pression P_{01} , souvent nulle, qui correspond à la densité d_{01} , on ouvre ensuite la valve de la cellule B le gaz passe dans la cellule A et l'équilibre s'établit à une pression P_1 correspondante à une densité d_1 . On calcule ensuite la quantité N_{des1} qui correspond à la pression P_1 à l'aide de l'équation suivante.

$$N_{des1} = N_{des0} + d_0 V_g + d_{01} V_c - d_1 (V_c + V_g) \quad (4.36)$$

La quantité N_{des1} désigne la quantité d'hydrogène qui reste à l'intérieur de l'absorbant.

On refait la même procédure plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'hydrogène dans la cellule B et on prend les points de la courbe de désorption.

L'équation générale de désorption est:

$$N_{desi} = N_{des(i-1)} + d_{i-1}V_g + d_{0i}V_c - d_i(V_c + V_g) \quad (4.37)$$

La première série de mesures a été prise à 313 K, le calcul été fait avec la valeur trouvée ci-haut pour A_s (éq. 4.7) car celle-ci est indépendante de la température[3], les deux isothermes d'adsorption et de désorption sont données à la figure 4.7, les résultats sont rapportés aux tableaux 1 et 2.

On peut voir qu'à la température de 313 K, l'alliage $Fe_{0.9}TiMn_{0.1}$ présente un plateau à la pression d'environ 0.7 MPa, à cette pression une mole de ce dernier absorbe de 0.25 mole d'hydrogène à 0.6 mole sans que la pression d'équilibre n'augmente appréciablement.

La pente du plateau est:

$$Pente = 1.12 \quad (4.38)$$

Pour une quantité absorbée moyenne de 0.41 mole/mole l'hystérèse est:

$$Hystérèse = 0.664 \quad (4.39)$$

La capacité réversible est:

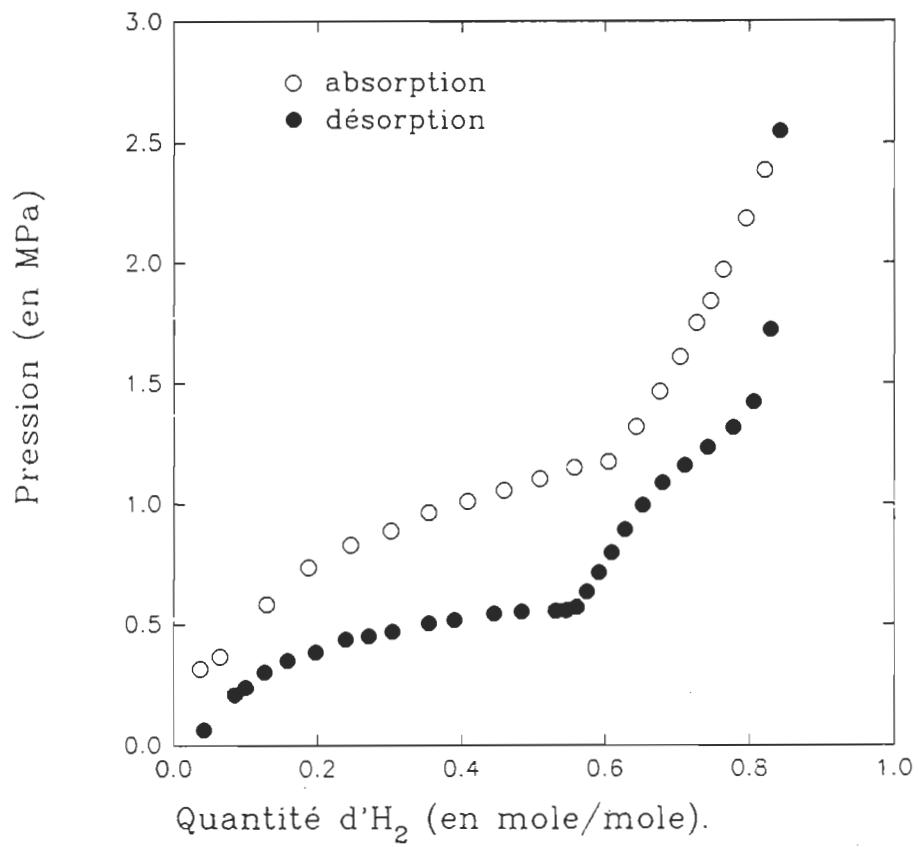


Figure 4.7: Isothermes d'absorption et de désorption
d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K.

Pression (MPa) ± 0.001	Quantité absorbée en (mole/mole) à 313 K
0.317	0.037 ± 0.001
0.366	0.064 ± 0.001
0.583	0.128 ± 0.003
0.736	0.187 ± 0.004
0.829	0.246 ± 0.005
0.888	0.302 ± 0.006
0.962	0.355 ± 0.007
1.010	0.408 ± 0.008
1.057	0.459 ± 0.009
1.104	0.509 ± 0.010
1.151	0.557 ± 0.011
1.174	0.604 ± 0.012
1.319	0.644 ± 0.013
1.465	0.676 ± 0.014
1.609	0.704 ± 0.014
1.750	0.727 ± 0.015
1.869	0.746 ± 0.015
1.970	0.763 ± 0.015
2.183	0.795 ± 0.016
2.385	0.821 ± 0.016
2.545	0.843 ± 0.017

Tableau 4: Mesures de l'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K.

Pression (MPa) ± 0.001	La quantité N_{des} en (mole/mole) à 313 K
2.545	0.843 ± 0.017
1.723	0.829 ± 0.017
1.420	0.806 ± 0.016
1.234	0.743 ± 0.015
1.085	0.680 ± 0.014
0.995	0.653 ± 0.013
0.892	0.628 ± 0.013
0.796	0.609 ± 0.012
0.713	0.591 ± 0.012
0.636	0.575 ± 0.012
0.559	0.547 ± 0.011
0.554	0.484 ± 0.010
0.546	0.446 ± 0.009
0.504	0.355 ± 0.007
0.469	0.304 ± 0.006
0.386	0.240 ± 0.005
0.350	0.198 ± 0.004
0.302	0.159 ± 0.003
0.237	0.126 ± 0.003
0.208	0.100 ± 0.002
0.065	0.085 ± 0.002

Tableau 5: Mesures de désorption d'hydrogène par le $Fe_{0.9}TiMn_{0.1}$ à 313 K.

$$\Delta(H / M)_r = 0.417 \text{ m} / \text{m} \quad (4.40)$$

La deuxième série de mesures a été prise à 295.8 K, les deux isothermes d'adsorption et de désorption sont données à la figure 4.8, les résultats sont rapportés aux tableaux 3 et 4.

À cette température, l'alliage $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ présente un plateau à la pression d'environ 0.5 MPa. À cette pression une mole de ce dernier absorbe de 0.3 mole d'hydrogène à 0.75 mole sans que la pression d'équilibre n'augmente appréciablement.

La pente du plateau est:

$$\text{Pente} = 1.264 \quad (4.41)$$

Pour une quantité absorbée moyenne de 0.47 mole/mole l'hystérèse est:

$$\text{Hystérèse} = 0.724 \quad (4.42)$$

La capacité réversible est:

$$\Delta(H / M)_r = 0.457 \text{ m} / \text{m} \quad (4.43)$$

4.2.3 - Comparaison entre les méthodes de mesure diélectrique et volumétrique

À titre de comparaison, la courbe d'absorption à 295.8 K a été calculée selon la méthode volumétrique et elle est comparée à la figure 4.9 avec celle

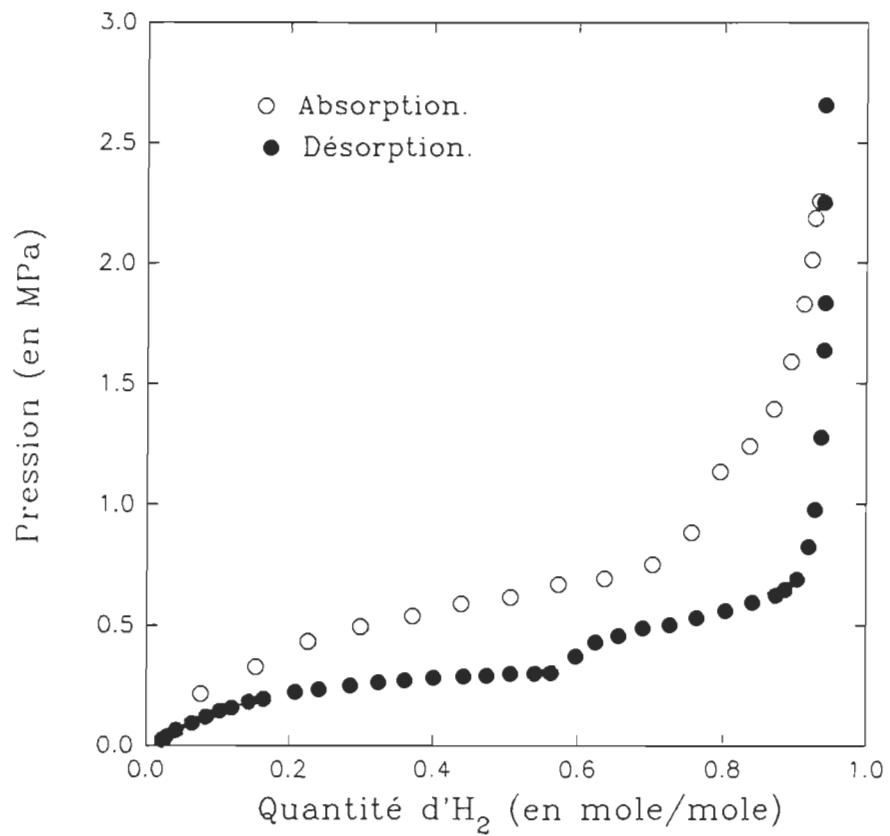


Figure 4.8: Isothermes d'absorption et de désorption
d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ à 295.9 K.

Pression (MPa) ± 0.001	Quantité absorbée (mole/mole) à 295.9 K
0.217	0.076 ± 0.002
0.328	0.153 ± 0.003
0.434	0.226 ± 0.005
0.495	0.299 ± 0.006
0.537	0.371 ± 0.007
0.588	0.439 ± 0.009
0.615	0.507 ± 0.010
0.670	0.573 ± 0.011
0.692	0.636 ± 0.013
0.750	0.702 ± 0.014
0.882	0.756 ± 0.015
1.134	0.796 ± 0.016
1.242	0.837 ± 0.017
1.394	0.871 ± 0.017
1.592	0.895 ± 0.018
1.828	0.913 ± 0.018
2.011	0.923 ± 0.018
2.183	0.928 ± 0.019
2.254	0.934 ± 0.019
2.651	0.942 ± 0.019

Tableau 6: Mesures de l'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K.

Pression (MPa) ± 0.001	La quantité N_{des} en (mole/mole) à 295.9 K	Pression (MPa) ± 0.001	La quantité N_{des} en (mole/mole) à 295.9 K
2.651	0.942 ± 0.019	0.301	0.541 ± 0.011
2.249	0.942 ± 0.019	0.300	0.508 ± 0.010
1.831	0.942 ± 0.019	0.291	0.475 ± 0.010
1.636	0.941 ± 0.019	0.290	0.443 ± 0.009
1.276	0.937 ± 0.019	0.282	0.402 ± 0.008
0.975	0.929 ± 0.019	0.273	0.362 ± 0.007
0.823	0.921 ± 0.018	0.264	0.324 ± 0.006
0.690	0.904 ± 0.018	0.252	0.286 ± 0.006
0.647	0.887 ± 0.018	0.233	0.242 ± 0.005
0.622	0.874 ± 0.017	0.223	0.209 ± 0.004
0.594	0.841 ± 0.017	0.196	0.164 ± 0.003
0.561	0.803 ± 0.016	0.182	0.144 ± 0.003
0.530	0.763 ± 0.015	0.157	0.120 ± 0.002
0.504	0.726 ± 0.015	0.144	0.103 ± 0.002
0.488	0.689 ± 0.014	0.122	0.084 ± 0.002
0.457	0.656 ± 0.013	0.095	0.065 ± 0.001
0.430	0.624 ± 0.012	0.064	0.042 ± 0.001
0.373	0.597 ± 0.012	0.036	0.028 ± 0.001
0.303	0.563 ± 0.011	0.024	0.023 ± 0.001

Tableau 7: Mesures de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K.

obtenue à partir du calcul diélectrique. Les résultats sont aussi rapportés au tableau 5. Les équations donnant la quantité absorbée N_{ab} en fonction de la pression sont les mêmes que les équations (4.34) et (4.35), sauf que la densité d est calculée à partir de l'équation (3.18), où on pose $C_p = 0$ et néglige de la même façon tous les autres coefficients d'ordre supérieur, ce qui donne :

$$d = \frac{\left(1 + \frac{4PB_p}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}}{2B_p} - \frac{1}{2B_p} \quad (4.44)$$

Dans le cas de l'hydrogène, B_p est égal à [21] :

$$B_p = 14.7 \text{ cm}^3/\text{mole.} \quad (4.45)$$

4.2.4 - Cinétique d'absorption

Afin d'avoir une idée sur la vitesse d'absorption d'hydrogène, nous avons soumis un échantillon à une pression de 3.45 MPa pendant 5 min, sous une température de 313 K. Puis, nous avons pris la mesure de la pression à des intervalles de temps plus ou moins longs. Ainsi nous avons établi le graphe de la figure 4.10 qui montre la quantité d'hydrogène absorbée par cet échantillon en fonction du temps durant les premières 3300 minutes. Il est à remarquer que notre échantillon a cessé d'absorber de l'hydrogène après 1860 minutes. La pression d'équilibre s'est établie pratiquement, 420 minutes après le début de l'absorption, à 0.9 MPa. La quantité totale d'hydrogène absorbée est de 0.77 mole/mole, la vitesse moyenne d'absorption est donc de 0.11

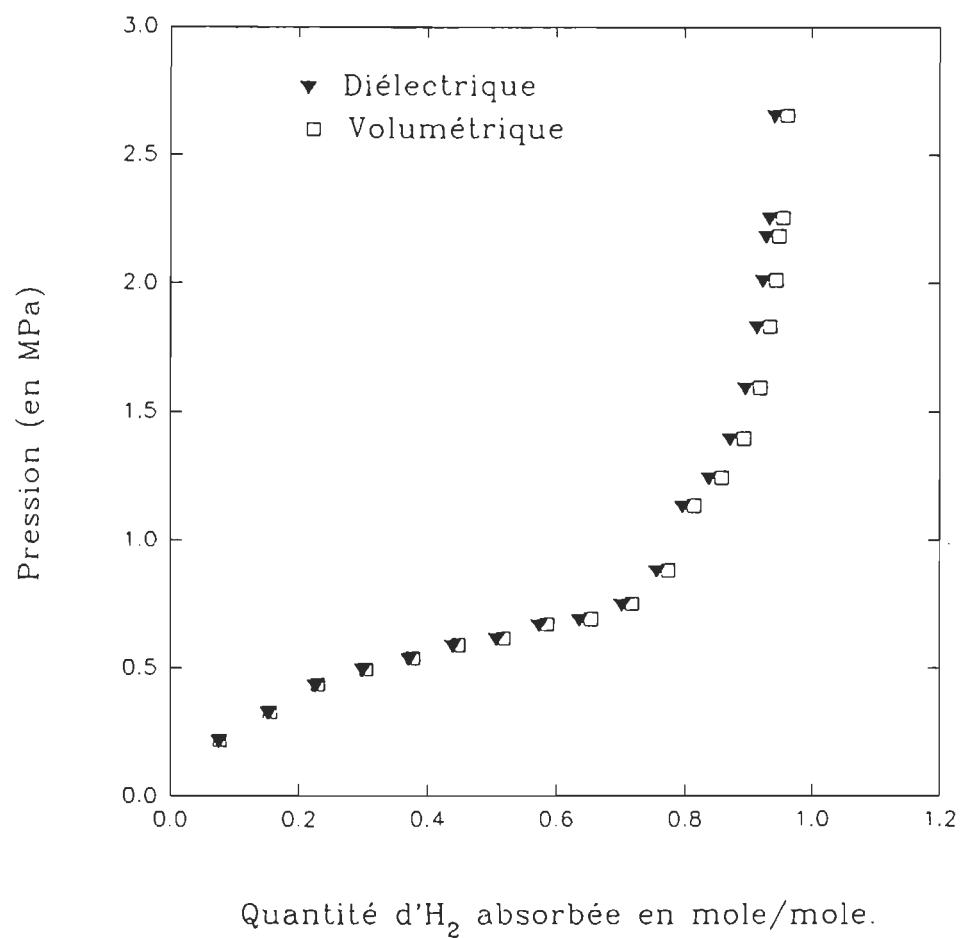


Figure 4.9 : Comparaison entre les deux méthodes
diélectrique et volumétrique.

Pression (MPa) ± 0.001	Quantité absorbée (volumétrique) à 295.9 K	Quantité absorbée (diélectrique) à 295.9 K
0.217	0.077 ± 0.002	0.076 ± 0.002
0.328	0.156 ± 0.003	0.153 ± 0.003
0.434	0.230 ± 0.005	0.226 ± 0.005
0.495	0.304 ± 0.006	0.299 ± 0.006
0.537	0.377 ± 0.007	0.371 ± 0.007
0.588	0.448 ± 0.009	0.439 ± 0.009
0.615	0.518 ± 0.010	0.507 ± 0.010
0.670	0.586 ± 0.011	0.573 ± 0.011
0.692	0.654 ± 0.013	0.636 ± 0.013
0.750	0.718 ± 0.014	0.702 ± 0.014
0.882	0.774 ± 0.015	0.756 ± 0.015
1.134	0.815 ± 0.016	0.796 ± 0.016
1.242	0.858 ± 0.017	0.837 ± 0.017
1.394	0.893 ± 0.017	0.871 ± 0.017
1.592	0.919 ± 0.018	0.895 ± 0.018
1.828	0.934 ± 0.018	0.913 ± 0.018
2.011	0.944 ± 0.018	0.923 ± 0.018
2.183	0.949 ± 0.019	0.928 ± 0.019
2.254	0.955 ± 0.019	0.934 ± 0.019
2.651	0.962 ± 0.019	0.942 ± 0.019

Tableau 8: Comparaison entre les deux méthodes diélectrique et volumétrique.

mole/mole.heure, soit 0.22 g/mole.hr. On constate que 82.2% de cette quantité été absorbée durant les 17 premières minutes et que 97.5 % de cette quantité été absorbée durant les 180 premières minutes. Nous avons laissé l'échantillon ci-dessus sous pression pendant plus de deux jours afin de nous assurer aussi que la pression dans les cellules ne diminuait pas à cause d'une fuite. La figure 4.10 montre bien qu'il n'y a eu pratiquement aucune absorption notable après 420 minutes du début de l'absorption. Les résultats de cette mesure sont rapportés ci-dessus dans le tableau 6.

On peut ajouter quelques commentaires sur la figure 4.10. Pour un procédé qui est activé thermiquement, on a dans le cas idéal la relation:

$$Q(t) = Q_{\infty} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (4.46)$$

où $Q(t)$ est la quantité d'hydrogène absorbée, t , le temps écoulé, Q_{∞} , la quantité absorbée à la saturation tandis que la constante de temps τ est donnée par la loi d'Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E}{kT} \right) \quad (4.47)$$

où E est l'énergie d'activation et T la température. Si on avait une relation du type:

$$\ln \left(1 - \left(\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} \right) \right) = -\frac{t}{\tau} \quad (4.48)$$

cela signifierie que l'absorption se fait avec une constante de temps unique. Dans notre cas nous avons plutôt (avant la saturation)

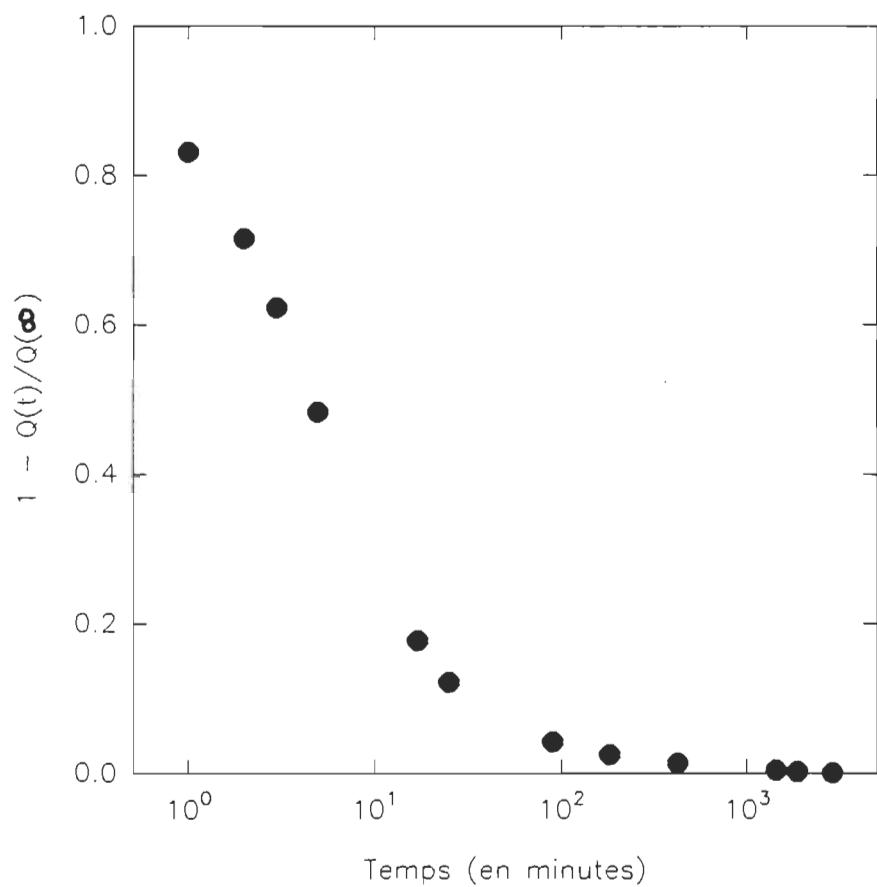


Figure 4.10: Cinétique d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 295.9 K.

Temps (en minutes)	Pression (en MPa) ± 0.001	Quantité absorbée (en mole/mole)
0	3.445	0.000 ± 0.000
1	3.004	0.131 ± 0.003
2	2.701	0.221 ± 0.004
3	2.460	0.294 ± 0.006
5	2.101	0.401 ± 0.008
17	1.316	0.639 ± 0.013
25	1.174	0.682 ± 0.014
90	0.969	0.744 ± 0.015
180	0.926	0.757 ± 0.015
420	0.897	0.766 ± 0.015
1440	0.872	0.774 ± 0.015
1860	0.869	0.775 ± 0.015
2880	0.863	0.776 ± 0.015
3300	0.863	0.777 ± 0.015

Tableau 9: Cinétique d'absorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à 313 K.

$$1 - \left(\frac{Q(t)}{Q_\infty} \right) \propto -\ln(\tau) \quad (4.49)$$

cela signifie sans doute que l'absorption se fait selon une distribution de constantes de temps ou, si l'on préfère, que l'absorption d'hydrogène que l'on observe est, en fait, la somme d'une multitude de processus, chacun ayant sa propre constante de temps. Cela peut être dû à des imperfections dans le réseau cristallin.

4.3- Le magnésium

Le magnésium est l'élément métallique dont le processus d'activation a été le plus étudié et ce pour deux raisons principales :

- i) Son activation exige plus d'efforts que pour la plupart des autres éléments métalliques.
- ii) Il exerce une grande attraction sur les chercheurs en quête d'un absorbant léger comme le Mg ou certains de ses alliages.

La cinétique d'absorption d'hydrogène par la poudre de Mg est très lente et est influencée par plusieurs paramètres tels que : la dimension des particules, la morphologie, la pureté et l'oxydation de la surface[7,22-25].

Nous savons que son composé le plus connu qui est le Mg₂Ni s'active sous une pression de 2 MPa environ et à une température de 600 K. Nous l'avons choisi spécifiquement car la méthode diélectrique est plus avantageuse à haute pression. Nous avons donc essayé d'activer le Mg sous des pressions

d'hydrogène allant jusqu'à 5.5 MPa et à des températures allant jusqu'à 525 K. Nous avons procédé ensuite de la même façon qu'avec le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, et nous avons pris une série de mesures à température ambiante, mais nous n'avons pas obtenu de résultats encourageants. La courbe d'absorption que nous avons obtenu, à température ambiante, est donnée à la figure 4.11, on remarque bien que la quantité absorbée est presque nulle. Elle est même de l'ordre de grandeur de l'erreur de nos mesures. Le risque que peut engendrer une fuite d'hydrogène et le fait que nous nous intéressons à des échantillons qui absorbent à basses températures nous ont empêché de monter à des températures plus élevées.

4.4 - Discussion des résultats

L'analyse des résultats obtenus, et leur comparaison avec la méthode volumétrique montre que l'utilisation de la méthode diélectrique pour le calcul de la quantité d'hydrogène absorbée par les métaux est très fiable. En effet, cette méthode donne des résultats avec une précision de 0.9% environ sur la mesure de la densité. Cette précision pourrait être améliorée. Un autre avantage provient du fait que les mesures diélectriques sont indépendantes de la valeur du facteur de compressibilité Z . Finalement du point de vue matériel, les deux méthodes, volumétrique et diélectrique, requièrent à peu près le même équipement; dans le cas de la première, il faut un capteur de pression de haute précision, tandis que pour la deuxième, l'instrument-clé est le capacitancemètre, qui doit être très précis alors que l'on peut se contenter d'un capteur de pression ayant une précision modérée.

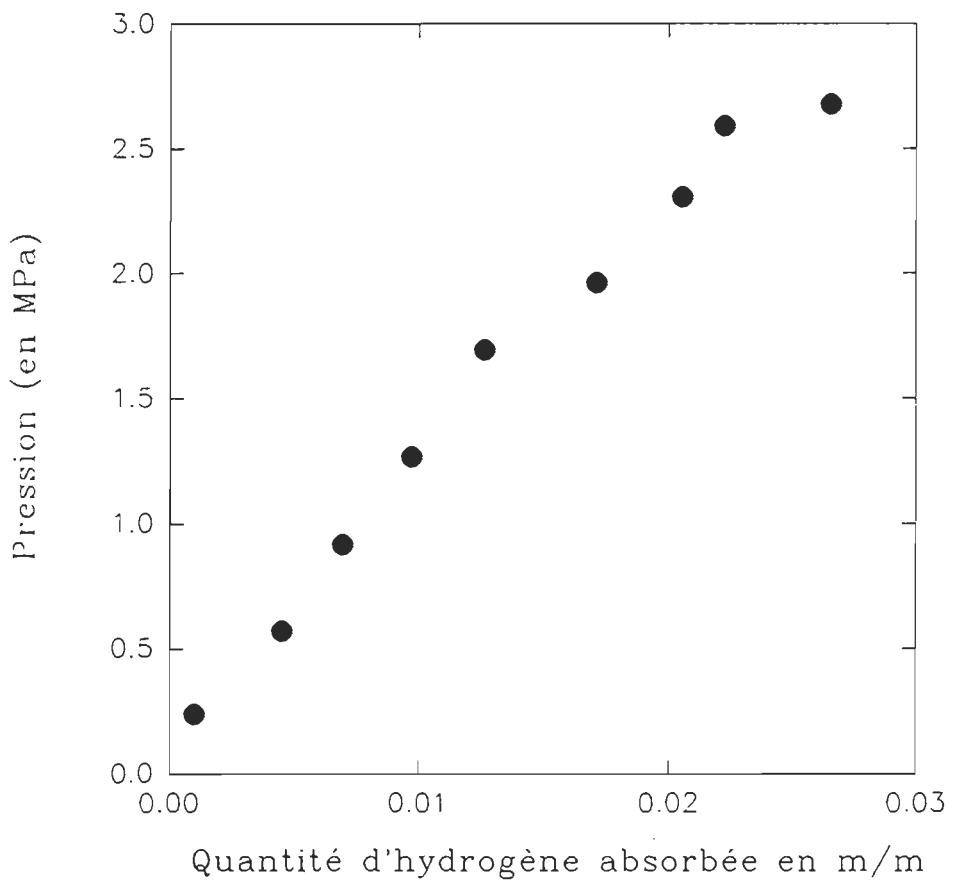


Figure 4.11: Isotherme d'absorption d'hydrogène par le magnésium à 298 K

L'échantillon sur lequel nous avons travaillé, le $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ présente lui aussi un avantage du fait qu'il s'active à température ambiante, sa capacité d'absorption maximum est de 0.94 mole/mole à 295.8 K et de 0.84 mole/mole à 313 K soit 10% de moins. La figure 4.9 montre que les résultats des mesures volumétrique et diélectrique sont en bon accord. En effet, l'écart entre les deux mesures est de l'ordre de la précision de nos mesures de la quantité absorbée, soit 2% seulement. Tout comme les autres méthodes de mesure, la méthode diélectrique ne peut donner des résultats de mesure rapidement car cela dépend de la vitesse d'absorption de l'échantillon sous étude, de sa masse, de la quantité de chaleur dégagée et de la conductivité thermique de la cellule contenant cet échantillon.

La fin de ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet qu'ont quelques éléments du montage sur l'obtention des résultats et la détermination des points des isothermes d'absorption et de désorption. D'abord il faut signaler qu'avant le début de l'expérience il faut bien s'assurer qu'il n'y a pas de fuite. La méthode que nous avons utilisée consiste à introduire de l'hélium puis à vérifier s'il y a des fuites avec un détecteur de fuites. Mais il ne faut pas oublier que l'hydrogène est plus léger que l'hélium et peut engendrer des fuites, là où l'hélium ne décèle rien, et à des pressions même plus faibles. Afin d'éviter que de telles fuites n'apparaissent au milieu de l'expérience, il est préférable d'utiliser des valves conçues pour l'hydrogène tout en essayant de minimiser la durée de l'expérience.

La qualité du travail et sa rapidité peuvent être largement influencées par le capteur de pression et les dimensions relatives des deux cellules, la cellule A qui contient la capacité et la cellule B qui contient l'absorbant. En plus de

l'influence de la capacité qui est capitale et qui a déjà été discutée dans le chapitre 3, nous discuterons les points suivants:

4.5- Influence du capteur de pression

Bien sûr avec la méthode diélectrique nous n'avons pas besoin de connaître la pression pour faire le calcul de la quantité de gaz absorbée, mais nous utilisons le capteur de pression pour connaître à quelle pression une telle quantité de gaz a été absorbée. Pour avoir de bons résultats le capteur de pression doit pouvoir mesurer des pressions au moins deux ou trois fois plus grande que la pression maximale où l'absorbant cesse d'absorber du gaz, la pression de saturation. Par exemple pour le cas de l'isotherme d'absorption de l'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, nous avons établi deux isothermes. Pour la première nous nous sommes servis d'un capteur de pression qui peut aller au maximum jusqu'à 1.72 MPa; les résultats sont donnés sur la figure 4.12. La deuxième fois nous avons utilisé un capteur de pression qui peut mesurer jusqu'à 3.45 MPa. Le deuxième isotherme plus clair, plus complet et qui s'est fait en beaucoup moins de temps est représenté à la figure 4.13.

Pour étudier des absorbants qui présentent des plateaux à basses pressions et pour avoir des mesures de pression plus précises, on devrait connecter deux capteurs de pression, l'un petit et protégé par une valve de sécurité qui se ferme automatiquement une fois que la pression dépasse une certaine limite, le deuxième pouvant aller jusqu'aux pressions maximales désirées.

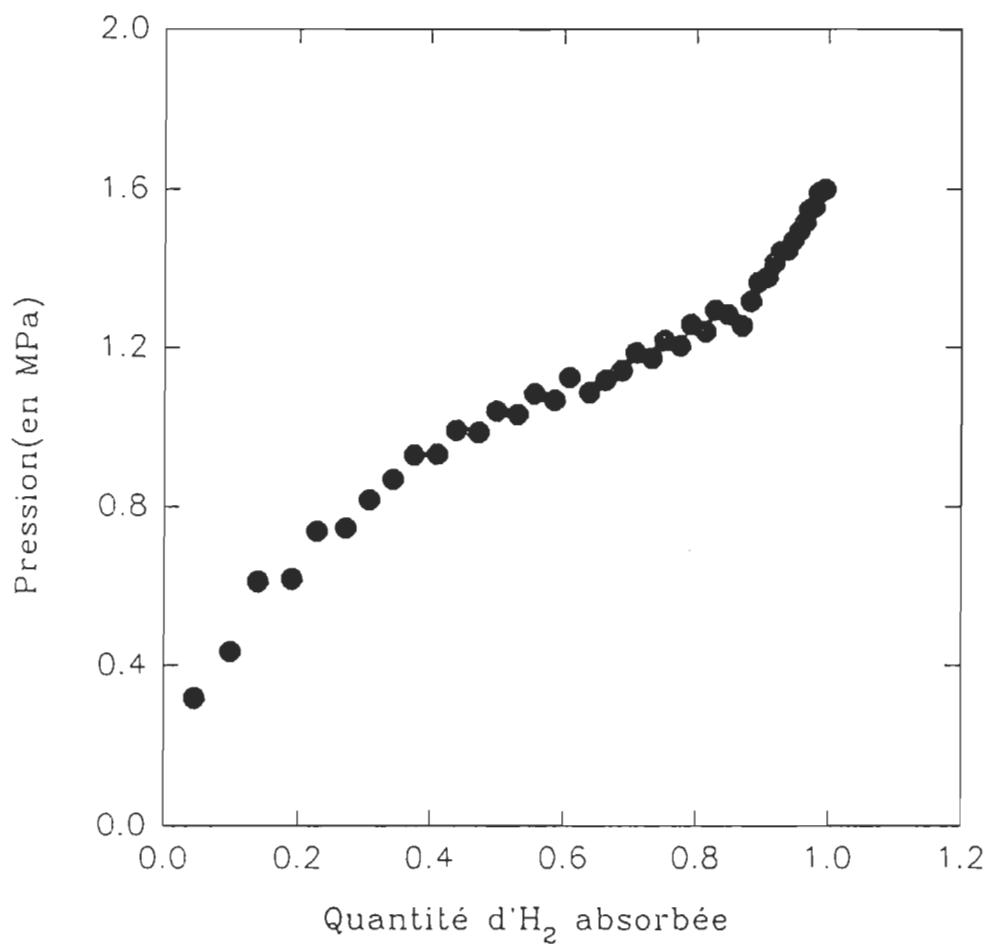


Figure. 4.12 : Isotherme d'absorption obtenue
avec un capteur de pression de
1.75 MPa (250 Psi) max

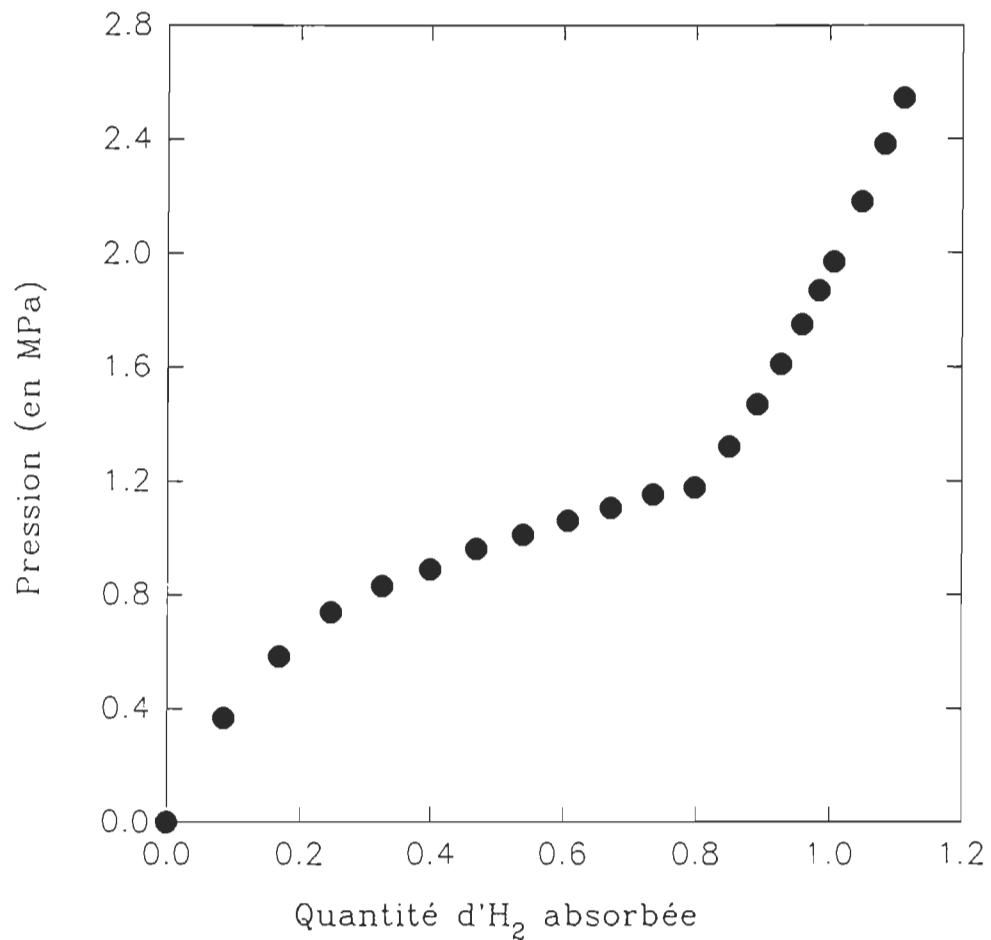


Figure 4.13 : Isotherme d'absorption obtenue avec un capteur de pression de 3.5 MPa (500 Psi) max

4.6- Influence des volumes des cellules

Le volume de la cellule A contenant la capacité doit être suffisamment plus grand que le volume V_g de l'espace vide de la cellule B contenant l'absorbant. Cela est fonction du volume V_g et de la quantité d'absorbant introduite dans la cellule B. A titre de comparaison nous avons établi deux isothermes de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, la première est réelle, les données de cette expérience sont : $V_c = 124 \text{ cm}^3$, $V_g = 142 \text{ cm}^3$ et $P_{ads} = 137 \text{ gr}$. Les résultats obtenus sont données à la figure 4.14. La deuxième est simulée avec comme seul changement proposé $V_c = 450 \text{ cm}^3$; les calculs sont faites de façon que, pour une pression donnée, la quantité d'hydrogène désorbée est supposée être de même valeur que celle de la première isotherme. Les résultats qu'on devrait obtenir sont données à la figure 4.15. Pour construire la première isotherme nous avons pris 73 mesures, tandis qu'avec le changement proposé du volume de la cellule A, on n'aurait besoin que de 20 mesures. Je pense qu'il est préférable d'utiliser des cellules et des quantités d'absorbants plus petites, de l'ordre de: $V_c = 40-50 \text{ cm}^3$, $V_b = 10-15 \text{ cm}^3$ et $P_{abs} = 5-10 \text{ g}$.

4.7- Influence de l'air ambiant

Les hydrures métalliques sont souvent attaqués par l'oxygène de l'air. Outre le fait de l'empoisonnement, une mole d'hydrure oxydée voit son poids augmenté. Il faut donc éviter l'exposition à l'air ambiant et prendre les précautions nécessaires lors de la mesure du poids de la quantité d'hydrure avec laquelle on procède à l'expérience. L'installation d'une petite chambre

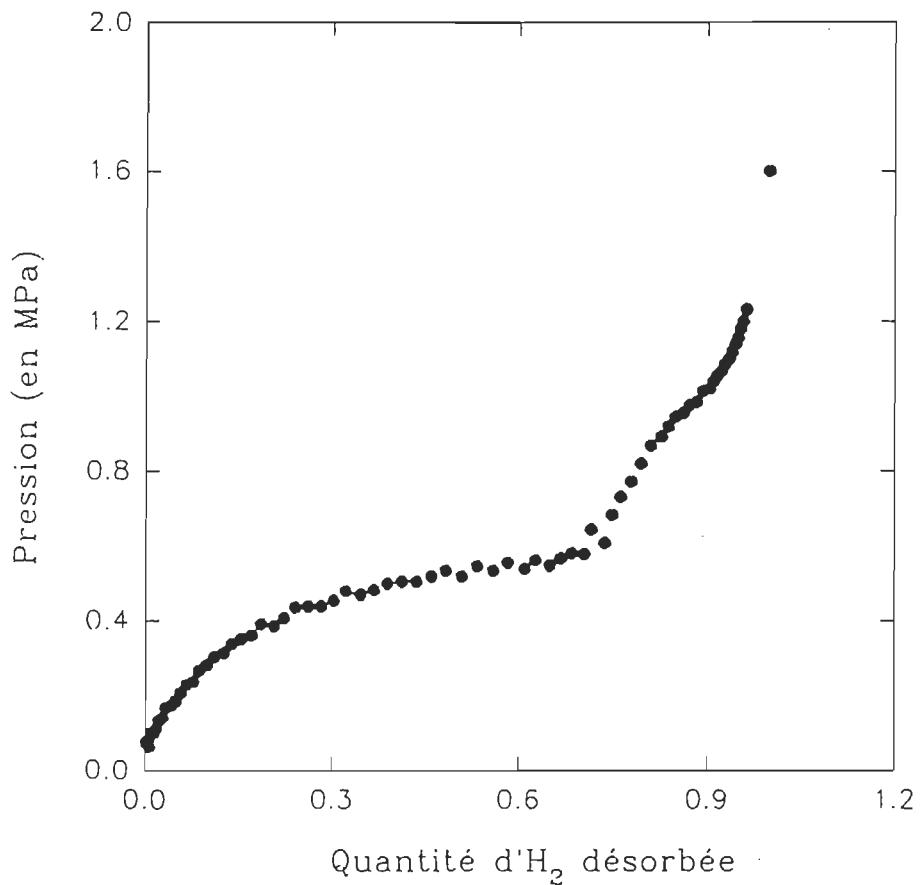


Figure 4.14: Isotherme de désorption d'hydrogène

par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ avec $V_c = 126\text{cm}^3$

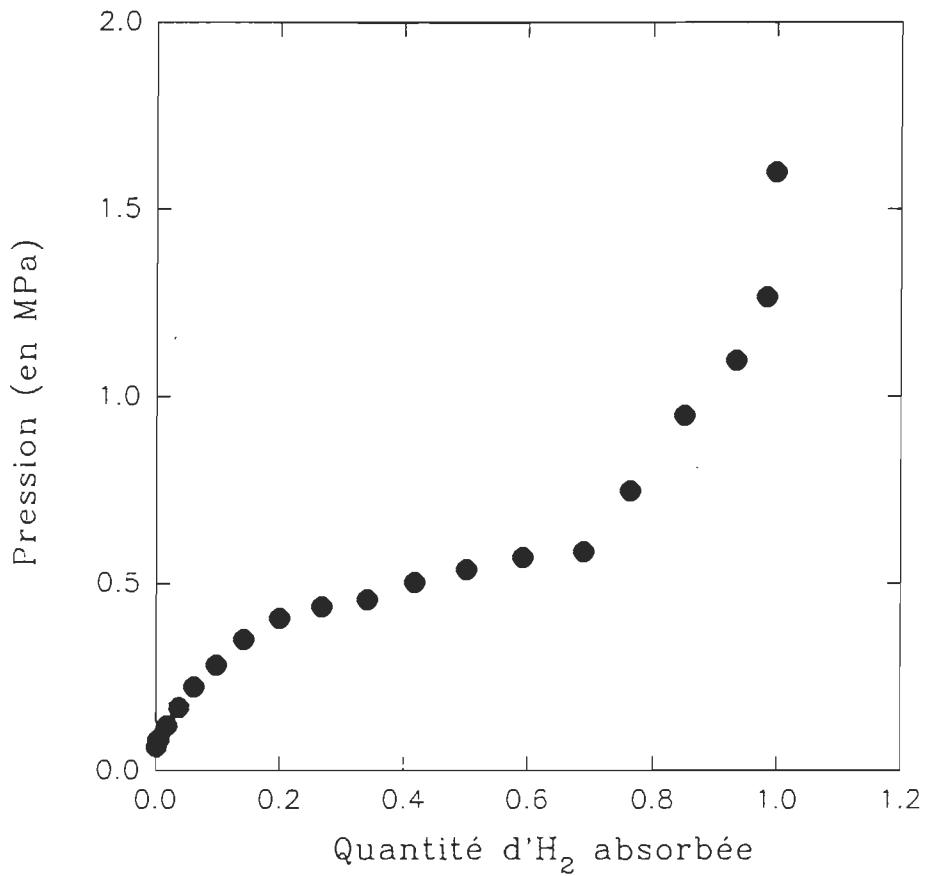


Figure 4.15: isotherme simulée de désorption d'hydrogène par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ avec $V_0=450 \text{ cm}^3$

où on peut manipuler facilement notre échantillon sous une atmosphère d'azote est nécessaire.

4.8- Le micromètre volumétrique

La comparaison entre la méthode citée au chapitre 2 pour le calcul des volumes et celle citée en annexe 2 montre bien que la détermination des volumes V_c et V_g à l'aide du micromètre volumétrique est plus efficace.

CONCLUSION

La méthode diélectrique pour la mesure des quantités de gaz absorbées par les solides a été étudiée et testée, pour la première fois, par ce qui était à l'époque le Groupe de recherche sur les diélectriques de l'U.Q.T.R et est maintenant l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Cette étude, faite sur l'adsorption du méthane par les charbons activés, a donné des résultats encourageants. Notre travail a consisté en l'extension de cette méthode à l'hydrogène. Nous avons mesuré les isothermes d'absorption de ce gaz par le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$ à des températures de 295,8 K et 313 K, et par le magnésium à température ambiante. L'analyse des résultats obtenus montre que la méthode diélectrique pour la mesure des isothermes d'absorption d'hydrogène par les hydrures métalliques est valable. En effet l'erreur sur la mesure de la quantité absorbée, égale à la somme des erreurs de mesure de la densité et du volume, est inférieure à 2%. La majeure partie de cette erreur vient de la petitesse de la constante diélectrique du gaz surtout à basse pression. De ce fait, l'avantage de cette méthode est double à haute pression car ses mesures sont indépendantes du facteur de compressibilité $Z = \frac{P}{\rho RT}$ et la constante diélectrique est grande.

Comme il fallait s'y attendre avec une méthode diélectrique la détermination exacte de la valeur c_0 de la capacité à vide de la capacitance utilisée est essentielle, surtout pour le calcul de A_ϵ . En effet, l'erreur sur la mesure de la

densité est liée directement à l'erreur sur la mesure de la capacité à vide c_0 . Quand c_0 est déterminée de façon précise, l'accord entre les mesures diélectriques et les mesures volumétriques est très bon.

Il faut cependant signaler que les métaux ou les alliages métalliques absorbants d'hydrogène et qui sont bons des points de vue qualitatif et quantitatif sont ceux qui présentent un plateau à basse pression. Or à ces pressions faibles, la méthode diélectrique ne présente pas d'avantages marqués par rapport à la méthode volumétrique.

La méthode diélectrique n'apporte pas non plus de solution au problème de la vitesse d'absorption et de la réalisation de l'équilibre thermodynamique. Afin de contourner ce problème, certains changements aux montages pourraient être envisagés tels que: (a) l'amélioration des caractéristiques de transfert de chaleur du système utilisé; dans le cas de notre système on pourrait choisir, par exemple, des cellules en cuivre conçues pour des pressions qui n'excèdent pas 5 MPa, (b) la diminution du poids de l'échantillon, (c) l'introduction de la méthode 'stepwise' qui consiste en un changement successif de la concentration H/M, qu'on peut maîtriser en contrôlant la pression d'hydrogène[26-28] et (d) l'utilisation d'un ballast thermique.

Finalement, quant au processus d'activation, remarquons que le premier échantillon sur lequel nous avons pris nos mesures, soit le $\text{Fe}_{0.9}\text{TiMn}_{0.1}$, est facile à activer par rapport au FeTi selon ce qui a été rapporté dans la littérature concernant l'activation de ce dernier.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- G. G. Libowitz, *Electrochemical Society Proceedings*, vol 92, (1992), pp. 3-22.
- 2- P. Bastien, *5^e colloque de métallurgie, Les gaz dans les métaux*, Centre d'études nucléaires de Saclay, Presses universitaires de France, (juin 1961), pp. 3-21.
- 3- T. K. Bose, R. Chahine, L. Marchildon, et J. M. St-Arnaud, *Rev. Sci. Inst.*, vol 58, (1987), pp. 2279-2283.
- 4- G. Sandrock, S. Suda et L. Schlapbach, *Topics in Applied Physics*, Vol 67, (1992), pp. 197-256.
- 5- M. Bertain, J. P. Faroux, J. Renault, *Thermodynamique*, Troisième édition, Dunod Université.
- 6- R. Kling, *Thermodynamique générale et applications*, Editions Technip, Paris, 1967, 377pages.
- 7- F. D. Manchester et D. Khatamian, *Mat. Scien. Forum*, vol.31, (1988), pp. 261-296.
- 8- L. Schlapbach, *Topics in Applied Physics*, Vol 67, (1992), pp. 15-95.
- 9- L. Zaluski, S. Hosatte, P. Tessier, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, M.L. Trudeau et R. Schulz, *Z. Phys. Chem.*, vol.183 (1994), 45.
- 10- L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, et R. Schulz., *J. Alloys and Compounds*, vol.217, (1995), pp. 295-300.
- 11- D. Richter, R. Hempelmann et R. C. Bowman, Jr., *Topics in Applied Physics*, Vol 67, (1992), pp. 97-163.
- 12- M. Mastrogiacana, J.Dubé, J. Goyette et T.K. Bose, *La maîtrise de l'énergie*, juin 1989, pp. 14-17.

- 13- B. K. Kaul, Ind. Eng. Chem. Res., vol.26, (1987). pp.928-933.
- 14- F. W. Giacobbe, Rev. Sci. Instrum., vol.62, (1991), pp.2186-2192.
- 15- P. G. Manon, Chem. Rev., vol.68, (1968), pp. 277-294.
- 16- A. D. Buckingham et J. A. Pople, Trans. Faraday Society, vol.51, (1955), pp.1029-1035.
- 17- T. K. Bose, J. Mol. Liquids, vol.36 (1987), pp. 219-236.
- 18- J. Obriot, J. Ge, T. K. Bose, et J. M. St-Arnaud, Fluid Phase Equilibria, vol.86, (1993), 315-350.
- 19- N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price and M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold, London, 1969.
- 20- R. H. Orcutt et R. H. Cole, J. Chem. Phys. vol.46, (1967), pp. 697-702.
- 21- J. H. Dymond and E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1980.
- 22- A. S. Pedersen, K. Jensen, B. Larsen et B. Vigeholm, J. Less-Common Met., vol.131, (1987), pp.31-40.
- 23- B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen et A. S. Pedersen, J. Less-Common Met., vol.131, (1987), pp.133-141.
- 24- E. Akiba, Y. Y. Ishido, H. Hayakawa, S. Shin et K. Nomura, Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 164, (1989), pp. 1319-1324.
- 25- B. Bocdanovic et B. Spliethoff, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 12, (1987), pp.863-873.
- 26- S. Suda, X. Wang et Y. Komasaki, J. Less-Common Met., 172-174, (1991), pp. 959-968.
- 27- X.L. Wang et S. Suda, J. Less-Common Met., vol.159, (1990), pp.83-90.

28- X.L. Wang et S. Suda, J. Less-Common Met., vol.159, (1990), pp.109-119.

29-T.L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, Dover Publications, New York. 1986.

ANNEXE 1

EXPANSION DU VIRIEL DE L'ÉQUATION D'ÉTAT DES GAZ

L'équation d'état des gaz parfaits est :

$$PV = NkT \quad \text{ou} \quad P = \rho kT \quad (1)$$

C'est une équation universelle valable pour tous les gaz suffisamment dilués qui vérifient les quatre conditions suivantes :

- i) La densité ρ du gaz est suffisamment petite.
- ii) Les molécules du gaz sont éloignées les unes des autres.
- iii) Le temps que deux molécules passent l'une près de l'autre est négligeable.
- iv) La répartition des molécules dans le volume considéré est uniforme.

Cependant lorsque la densité du gaz devient importante, l'équation (1) n'est plus valable, et on peut écrire d'après la formule d'expansion de Taylor :

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + \left[\frac{\partial \left(\frac{P}{\rho kT} \right)}{\partial \rho} \right]_{T, \rho=0} + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{P}{\rho kT} \right)}{\partial \rho^2} \right]_{T, \rho=0} \rho^2 + \dots \quad (2)$$

ou

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + B_p(T) \rho + C_p(T) \rho^2 + \dots \quad (3)$$

D'une façon approximative on peut dire que $B_p(T)$ devient appréciable et devrait être introduit dans les calculs dès que la densité devient suffisamment grande pour que deux molécules considérées passent un temps appréciable l'une près de l'autre. De même $C_p(T)$ devient important si l'on ne peut négliger l'interaction entre trois molécules et ainsi de suite. Un calcul élaboré de mécanique statistique[29] donne les expressions suivantes pour $B_p(T)$ et $C_p(T)$:

$$B_p(T) = -\frac{1}{2V} \int_V \partial \vec{r}_1 \int_V (e^{-u(r_{12})/kT} - 1) \partial \vec{r}_{12} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (e^{-u(r)/kT} - 1) 4\pi r^2 \partial r \quad (4)$$

et

$$C_p(T) = -\frac{1}{3V} \iiint_V (x_{12} - 1)(x_{13} - 1)(x_{23} - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (5)$$

où $x_{ij} = e^{-u(r_{ij})/kT}$.

Si on se limite dans l'équation (3) à $B_p(T)$ seulement on aura une équation du deuxième ordre en ρ :

$$B_p \rho^2 + \rho - \frac{P}{kT} = 0 \quad (6)$$

ce qui donne [29]:

$$\rho = \frac{\sqrt{1 + \frac{4B_p P}{kT}} - 1}{2B_p} \quad (7)$$

cette équation, que nous avons utilisée dans nos calculs, est généralement valable aux basses densités. Pour des hautes densités, il faut bien entendu tenir compte du facteur C_p .

ANNEXE II

CALIBRATION DES VOLUMES

Afin de déterminer le volume de la cellule A (voir figure 3.1), nous avons utilisé la méthode des volumes partagés. Pour ce faire nous avons utilisé une cellule de référence de volume connu $V_r = 151 \text{ cm}^3$.

On relie les deux cellules ensemble, puis on remplit la cellule de référence avec de l'hélium jusqu'à une pression P_1 , la cellule A est sous vide. On ouvre la valve entre les deux cellules, après que l'équilibre soit établi on prend la nouvelle mesure de pression P_2 et on calcule les coefficients :

$$K_1 = \frac{P_2 Z_1}{P_1 Z_2},$$

$$\text{et } K = \frac{1 - K_1}{K_1},$$

où Z_i est le facteur de compressibilité de l'hélium à la pression P_i .

On ferme ensuite la valve et on fait le vide dans la cellule de référence, Puis on ouvre la valve et on prend la nouvelle mesure de pression P_3 , cette fois-ci on calcule les coefficients:

$$K_2 = \frac{P_3 Z_2}{P_2 Z_3}$$

et

$$K = \frac{K_2}{1 - K_2}.$$

On refait la dernière procédure plusieurs fois jusqu'aux basses pressions et on prend à chaque fois la mesure de K. À la fin on calcule la moyenne du coefficient K et on déduit la mesure du volume V_a de la cellule A à partir de la relation :

$$V_a = V_r \times \bar{K}$$

Les résultats obtenus sont:

$$\bar{K} = 1.0664$$

et

$$V_a = 161 \text{ cm}^3$$

L'incertitude de ces mesures de volume est de 1%.