

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

2 ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

المركز الوطني للتوثيق  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**S U J E T**

CONSTRUCTION D'UN APPAREIL  
DE MESURE DE SURFACES SPÉCIFIQUES

Proposé par :

M<sup>r</sup> A. TYCZKOWSKI

Etudié par :

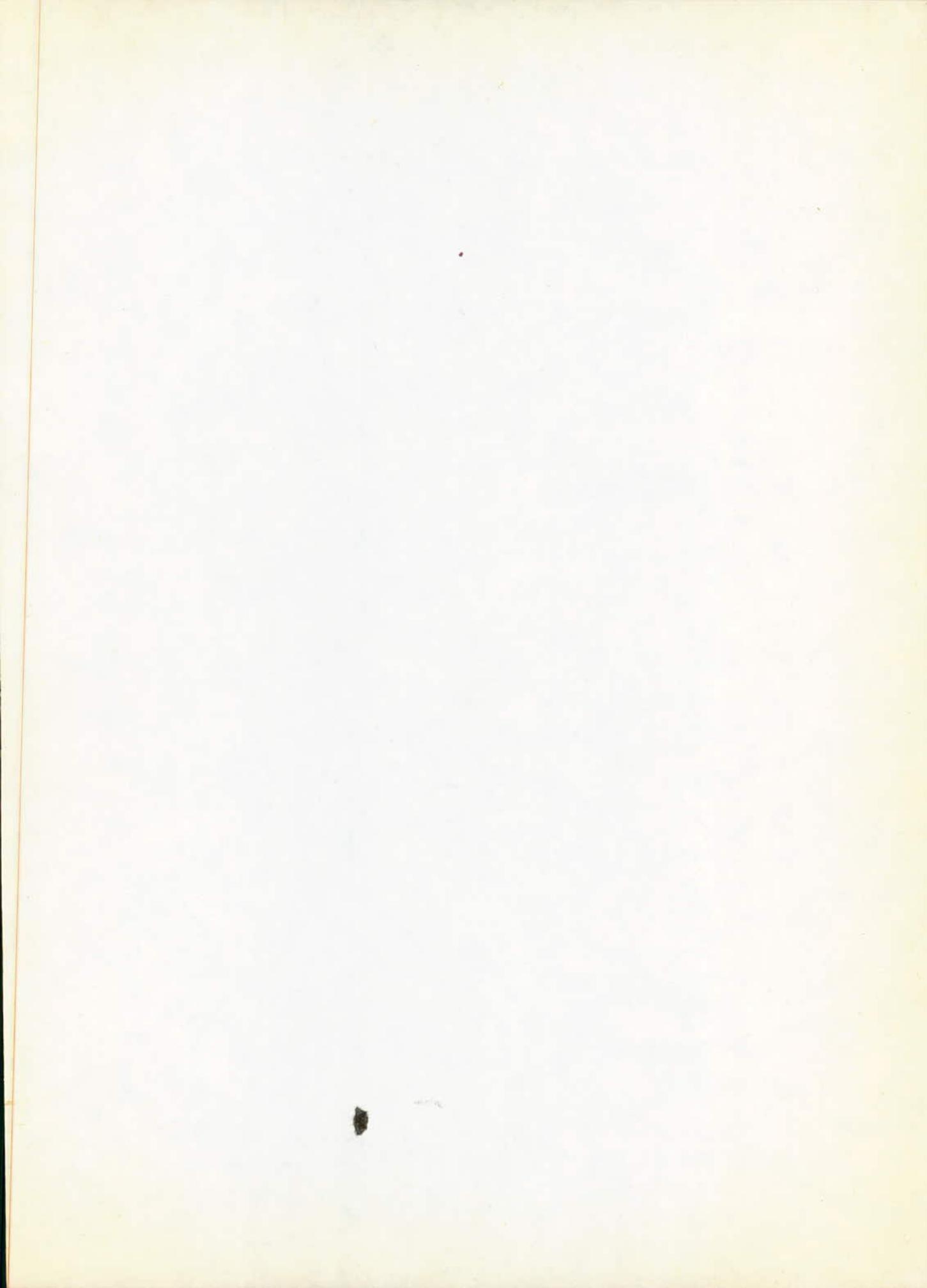
M<sup>r</sup> ACHOURI Fatah

Dirigé par :

M<sup>r</sup> A. TYCZKOWSKI

PROMOTION :

Janvier 1985



- o o o - II II II II II II II II - o o o -  
\* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \*  
-----

- II- mes parents
- II- mes frères et soeurs
- II- ma belle-soeur
- II- mes neveux et nièces
- II- tous mes amis

Je dédie ce modeste travail

\* \* \* \* \* \* \* \* \* \*  
g ----- g\*

-oOo- R \_ E \_ M \_ E \_ R \_ C \_ I \_ E \_ M \_ E \_ N \_ T \_ S -oOo-

Tout d'abord, je remercie M. T Y C Z K O W S K I pour m'avoir guidé et aidé à surmonter tous les obstacles que l'on a eu à reconstruire durant ce projet.

Je salue aussi mes plus vifs remerciements à Monsieur S.E. C H I T O U R pour l'intérêt qu'il a porté à notre sujet et pour avoir daigné assurer la présidence du Jury.

Je remercie aussi vivement les autres membres du Jury à savoir

Monsieur R. B E L A B B E S

qui nous a beaucoup aidés par ses conseils.

Monsieur A. T Y C Z K O W S K I

Mme T. D J E L L A S

Mme F. M O H E L L E B I

M. A. N A M A N E

Je salue aussi par la même toute ma gratitude envers M. M. B E N N I D I R pour sa précieuse collaboration ainsi que Messieurs T E B A N I Said et Ali.

Nom : ACHOURI

Prénom : Fatah

Promoteur : A. TWCZKOWSKI

Département : Génie Chimique.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة —  
BIBLIOTHEQUE —  
Ecole Nationale Polytechnique

العنوان : صناعة جهاز لقياس  
المساحات النوعية

المخلص : لقد صنعنا جهاز يمكن لنا قياس المساحات النوعية  
للجسام المدمصة، وتحققنا من فعاليته من خلال قياس المساحة  
النوعية للفحم المنشط الهولندي من نوع (( شتورك ))

Titre : CONSTRUCTION D'UN APPAREIL DE MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES .

Résumé :

Le but de ce travail a été de construire un appareil pouvant permettre la mesure de surface spécifique de produits adsorbants . L'efficacité de cet appareil a été testée et nous avons pu mesurer effectivement la surface spécifique d'un charbon actif hollandais de type "STORK".

Title : CONSTRUCTION OF A SPECIFIC SURFACE AREA MEASURING APPARATUS .

Summary :

The aim of this work was primarily the design of a specific surface area measuring apparatus, Application to the determination of specific surface area of "STORK" type active charcoal was made, and conclusions about the possibilities of this apparatus drawn.

\*\*\* \_/)/)\_ e m b r e s    d u    \_/u r y    \*\*\*  
-----

Président :

M.    S.E.    C H I T O U R    Professeur à l'E.N.P.A.

Examineurs :

M.    R.    B E L A B B E S    Professeur à l'E.N.P.A.

A.    T Y C Z K O W S K I    Maître de conférences à  
l'E.N.P.A.

Mme    T.    D J E L L A S    Chargée de cours à l'ENPA

Mme    F.    M O H E L L E B I    Maître assistante à " "

Invité :

M.    A.    N A H A N E    Maître assistant à " "

- I. INTRODUCTION :
- II. THEORIE :
  1. Généralités sur le phénomène d'adsorption.
  2. Méthodes de mesures.
    - 2.1. Méthode volumétrique
    - 2.2. Méthode gravimétrique
  3. isothermes d'adsorption d'une phase gazeuse.
    - 3.1. Description des isothermes d'adsorption.
    - 3.2. Représentation des isothermes.
      - 3.2.1. Equation de FREUNDLICH
      - 3.2.2. Equation de LANGMUIR.
    - 3.3 Isothermes d'adsorption en multicouches.
      - 3.3.1. Théorie de "B E T".
      - 3.3.2. Etablissement de l'équation de B E T .
  4. Methodes de détermination des surfaces spécifiques.
    - 4.1 Méthodes pour déterminer la valeur de  $V_m$  bassées sur l'équation " B.E.T".
      - 4.1.1. Methode du point "B".
      - 4.1.2. Methode de " B E T".
      - 4.1.3. Methode du point unique
      - 4.1.4. Methode de DANYANOV

III. DESCRIPTION DE QUELQUES APPAREILS DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

III.1 Appareil basé sur celui conçu et construit par EMETT (1941)

III.1.1. Principe de fonctionnement

III.2. Appareil de DAMYANOV

III.2.1. Description et mesures d'adsorption .

IV. Partie expérimentale :

1. Description de l'appareil construit.

1.1. Graduation de la burette.

1.2. Détermination des volumes libres .

2. Mesures d'adsorption

2.1 Mode opératoire.

2.2 Résultats et calculs.

V. Conclusion :

**PARTIE**

**THEORIQUE**

I

INTRODUCTION :

Notre travail a consisté en la construction d'un appareil permettant de mesurer le volume de gaz adsorbé par un solide pour déterminer la surface spécifique de ce dernier et en la vérification de l'efficacité de l'appareillage par la détermination de la surface spécifique du charbon actif.

II

THEORIE :

II.1

GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Quand un gaz réagit avec un solide, il faut bien supposer que, dans une première étape, le gaz vient sur la surface du solide et, qu'une fois arrivé, il interagit puis réagit avec lui, en effet il ne peut réagir de loin. Par ailleurs à l'intérieur, les ions, les atomes ou les molécules du réseau sont maintenues par des liaisons chimiques à des positions d'équilibre bien définies et, de ce fait, à la surface il y a des liaisons qui ne sont pas utilisées.

De ce point de vue, on peut la considérer comme un polyradical, donc les liaisons libres peuvent être saturés par des ions, des atomes ou des molécules étrangers, donc éventuellement celles d'un gaz (ou d'un liquide) le phénomène est celui de l'adsorption (not à ne pas confondre avec le mot absorption, qui suppose une pénétration dans la masse).

Le phénomène est tellement général qu'il faut réaliser des conditions draconiennes dont notamment un vide très poussé, pour débarasser la surface des impuretés qui s'y trouvent adsorbées, ou, comme on dit, les désorber, ce faisant, on a déplacé un équilibre généralement, on provoque un déplacement dans ce sens par élévation de température cela veut dire que l'enthalpie d'adsorption est négative (il arrive qu'elle soit soit positive et qu'on ait donc le sens contraire; c'est le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur le verre.)

L'adsorption, quant elle est assez prononcée, peut être facilement mise en évidence. Ainsi en mettant du charbon de bois dans un cloche à mercure contenant du gaz ammoniac ou du chlorure d'hydrogène, on peut faire disparaître presque toute la phase gazeuse.

De manière analogue, par passage sur noir animal, on peut décolorer des solutions de matières colorantes, celle-ci étant presque totalement fixées par le solide.

## II.2 METHODES DE MESURES:

Nous allons nous limiter au cas de la rétention des gaz par les solides et ne donner que le principe des deux méthodes les plus utilisés.

### II.2.1 METHODE VOLUMETRIQUE:

On fait un vide poussé sur l'échantillon étudié pour le dégager autant que faire se peut et opérer sur une surface propre. Puis on fait communiquer la cellule contenant l'échantillon avec le volume gradué contenant le gaz, la pression pouvant être lue sur un manomètre. Si le volume gradué se trouve sur une cuve à mercure on voit monter le niveau du liquide à mesure que le gaz est adsorbé. On peut évidemment connaître la quantité adsorbée dans les conditions considérés si on connaît la variation de volume du volume gradué ainsi que les pressions initiale et finale.

### II.2.2 METHODE GRAVIMETRIQUE:

On utilise très souvent un appareil appelé balance de MacBain qui est en fait un dynamomètre. La cellule contenant l'échantillon est suspendue à une spirale de silice fondue. Après dégazage du solide et sa mise en présence avec le gaz, la spirale s'allonge sous l'effet de la variation de masse due à l'adsorption. Celle-ci est

connue ~~su~~ on fait un étalonnage préliminaire de l'appareil.

La mesure est délicate, de très petites variations de température pouvant modifier la longueur de la spirale. En outre l'échantillon et la spirale ne sont en général pas à la même température, qui est celle de la mesure pour le premier est de la pièce pour la seconde, ce qui peut provoquer des courants de convection et par voie de conséquence des oscillations de tout l'équipage mobile.

### RESULTATS DES MESURES:

On constate que la quantité de gaz retenu par le solide croît de plus en plus lentement à mesure que le phénomène progresse, puis cesse de varier: il finit par ce produire un équilibre. On constate aussi que la quantité de gaz retenu dépend de la température, de la pression et naturellement de sa nature et de celle de solide .

### ISOTHERMES D'ABSORPTION D'UNE PHASE GAZEUSE:

#### DESCRIPTION DES ISOTHERMES:

Les isothermes sont les courbes qui représentent les variations de la masse  $m$  ou du volume  $v$  de gaz adsorbé, à l'équilibre, en fonction de la pression  $p$ , à une valeur donnée de la température. Comme le gaz doit se condenser quand sa pression atteint la valeur  $P_0$  de la tension de vapeur saturante à la température considérée, on trace habituellement les courbes en fonction du quotient  $P/P_0$  plutôt qu'en fonction de  $p$ . On trouve en pratique cinq possibilités principales, toutes représentées dans la figure 1 :

- dans l'isotherme de type 1 on voit que la quantité de gaz retenu par le solide atteint une valeur limite bien avant que  $P/P_0$  ait la valeur  $1$ , ce qui est le signe d'une saturation de la surface pour de faibles valeurs du quotient  $P/P_0$ . On fait l'hypothèse que s'édifie sur le solide une couche monomoléculaire de molécules du gaz et qu'une

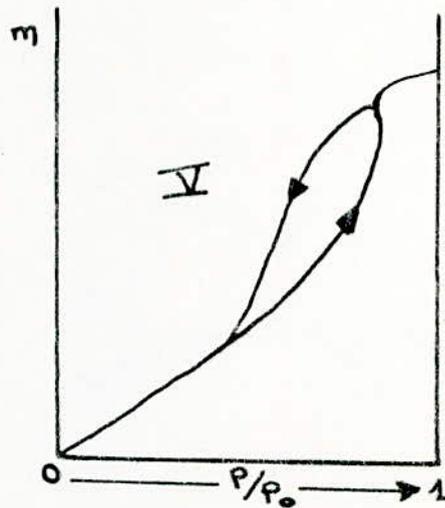
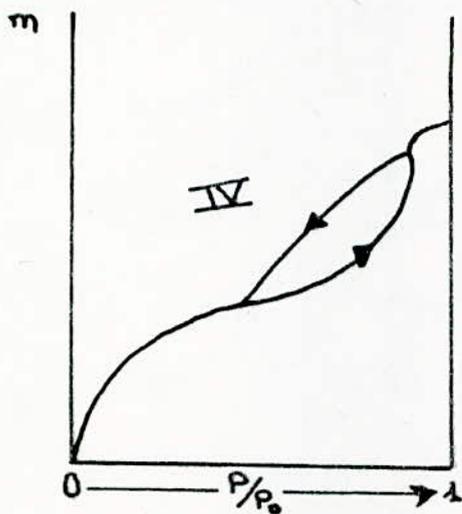
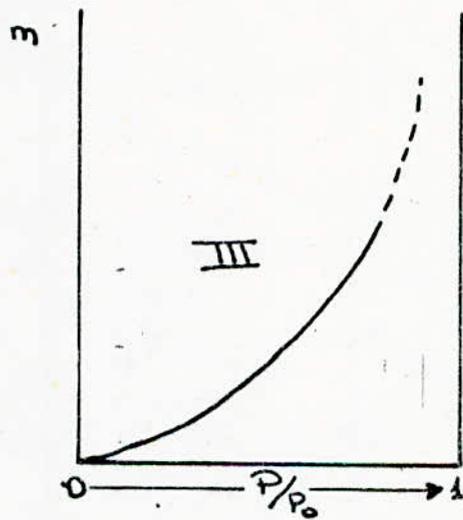
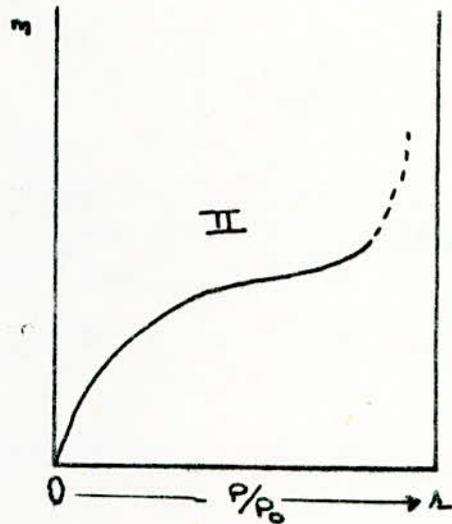
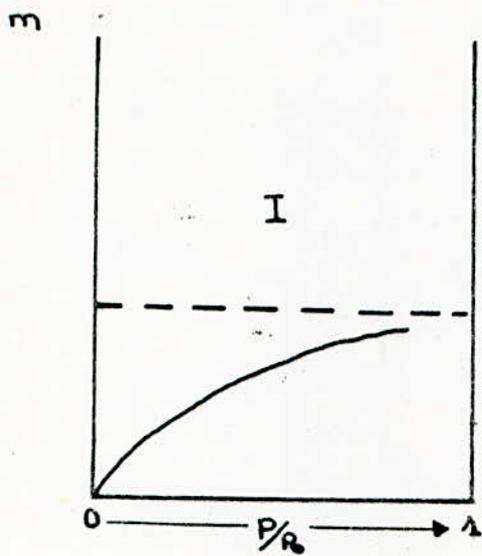


fig.1 Isothermes d'adsorption

fois cette couche complète la surface est inactive.

-Dans l'isotherme de type II, on retrouve au début une variation du type I, traduisant donc un phénomène similaire du précédent: l'édification d'une couche monomoléculaire. Après quoi la courbe présente un point d'inflexion, mais pas à tangente horizontale, et  $m$  (ou  $v$ ) continue de croître. On fait l'hypothèse que s'édifie au début une couche monomoléculaire, avec un isotherme de type I, puis avant qu'elle ne soit complète, donc avant passage par un palier à tangente horizontale, des couches polymoléculaires dont l'édification fait remonter l'isotherme.

-Dans l'isotherme de type III on ne retrouve que la seconde région de celui de type II; on en déduit qu'il ya édification de couches polymoléculaires des les faibles valeurs de  $P/P_0$

-Enfin, les isothermes IV et V sont du même type que les isothermes II et III mais avec apparition de phénomènes d'hystérésis: pour une valeur donnée de  $P/P_0$  la quantité de gaz adsorbé dépend du sens dans lequel on opère; elle est plus grande à la désorption qu'à l'adsorption, du moins au plus grandes valeurs de  $P/P_0$ . Ce phénomène paraît inexplicable sur une surface "lisse", d'où l'idée qu'on doit pouvoir le relier à la présence de cavités appelés "pores".

### II.3.2 REPRÉSENTATION DES ISOTHERMES: GÉNÉRALITÉS:

En étudiant l'allure des différentes isothermes certains savants ont poussé leurs études et ont essayé d'interpréter ces formes de courbes par des relations mathématiques.

#### II.3.2.1 EQUATION DE FRENDLICH:

Les isothermes du type I se rencontrent essentiellement en chimisorption. Dans de nombreux cas, on peut représenter ces courbes par la formule empirique suivante:

$$\frac{x}{n} = K P^n$$

Où  $x$ , est la quantité de gaz (en milligramme ou en millilitres à T.P.N) adsorbée sur  $n$  grammes de solide,  $P$  la pression à l'équilibre, et  $k$  et  $n$  des constantes expérimentales positives, fonction de la température et de la nature de la l'adsorbé et de l'adsorbant. Cette relation, proposée par BOEDECKER (1859) et KUSTER (1894) est généralement appelée équation de FREUNDLICH (1909) qui fut le premier à l'étudier à fond. La constante  $n$  est toujours inférieure à 1 ( $n = 0,3 - 0,5$ ). Cette équation est peu applicable car elle n'est valable que dans un domaine réduit de pressions.

### II.3.2.2 EQUATION DE LANGMUIR (1916)

LANGMUIR fut le premier à essayer l'interprétation des phénomènes d'adsorption, ses développements, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, permettant d'interpréter assez correctement la fixation, par adsorption chimique ou physique, des couches monomoléculaires.

La théorie de LANGMUIR repose sur l'idée que la limite d'adsorption, atteinte quand on augmente la pression, doit correspondre à la saturation de la surface du solide par une couche monomoléculaire condensée de gaz adsorbé. L'équation repose sur les hypothèses suivantes.

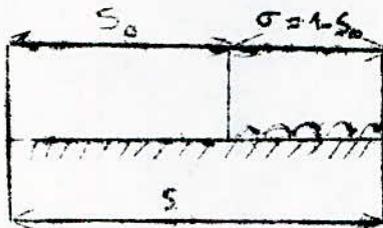
- 1) On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide
- 2) L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués à la surface du solide; chaque site ne pouvant recevoir qu'une seule particule de gaz.
- 3) Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ce qui implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface

Il est évident que l'équation proposée et qui a la forme ci-dessous est relative à l'isotherme de type I.

$$\frac{X}{m} = \frac{aP}{1+bP}$$

LANGMUIR partit du raisonnement cinétique suivant:

Il considéra que l'adsorption résulte d'un équilibre dynamique entre la vitesse de condensation des molécules de la phase gazeuse frappant la surface libre du solide et la vitesse d'évaporation des molécules condensées de la surface occupée



soit

$S_0$  = fraction de surface non recouverte

$\sigma = 1 - S_0$  = fraction de surface

recouverte

S = SURFACE UNITAIRE

La vitesse d'adsorption  $V_a$  ( ou condensation ) est proportionnelle au nombre de molécules incidentes donc à la pression P ainsi qu'à l'aire disponible  $S_0$

Donc 
$$\vec{V}_a = \vec{K} P S_0 \quad (1)$$

La vitesse de désorption ( ou d'évaporation ) est proportionnelle au nombre de molécules fixées donc à la fraction de surface recouverte.

$$\vec{V}_d = \overleftarrow{K} ( 1 - S_0 ) \quad (2)$$

L'équilibre dynamique entraîne l'égalité

$$\vec{V}_d = \vec{V}_a \quad \overleftarrow{K} P S_0 = \overleftarrow{K} ( 1 - S_0 )$$

$$\implies S_0 ( \overleftarrow{K} P + \overleftarrow{K} ) = \overleftarrow{K}$$

$$\implies S_0 = \frac{\overleftarrow{K}}{\overleftarrow{K} + \overleftarrow{K} P}$$

d'où 
$$1 - S_0 = \frac{\overleftarrow{K} P}{\overleftarrow{K} P + \overleftarrow{K}}$$

et  $1 - S_0 = \sigma \implies \boxed{ \sigma = \frac{\overleftarrow{K} P}{\overleftarrow{K} P + \overleftarrow{K}} = \frac{b P}{1 + b P} } \quad (3)$

avec  $b = \frac{K}{k}$  = coefficient d'adsorption

b est donc un coefficient d'adsorption propre à la nature du gaz et à la surface du solide, il dépend de la température.

Si l'on appelle "m<sub>0</sub>", la masse de gaz fixée quand toute la surface du solide est recouverte.

on a donc  $\frac{m}{m_0} = \frac{b p}{1 + b p}$  = 1 - So

et en définitive

$$m = m_0 \frac{b p}{1 + b p}$$

Cette expression est appelée formule de Langmuir et représente l'équation d'état de l'isotherme ( 1 )

- Pour un gaz très dilué ou présentant un coefficient d'adsorption (b) faible. ( 1 >> b p , soit parce p est faible, soit parce que  $\frac{k}{K}$  est très petit ), seule une faible fraction de la surface sera couverte et la quantité de gaz fixé : ( m = m<sub>0</sub> b p ) croît proportionnellement à la pression.

Aux hautes pressions ou pour des gaz fortement adsorbés ( 1 << b p ) la surface sera complètement saturée, une augmentation de la pression n'augmentera plus la quantité fixée puisque  $m \neq m_0 \frac{b p}{b p} = m_0$ ,

D'où l'allure presque horizontale de l'isotherme aux pressions élevées - ( fig -2)

Dans le domaine intermédiaire l'isotherme doit être traduit par la formule générale, ou plus

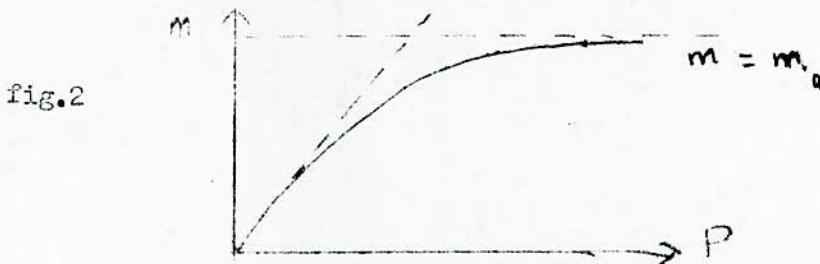
généralement d'une autre manière :

- Sachant qu'aux faibles pressions m varie proportionnellement à p, comme p, et qu'aux fortes pressions elle en est indépendante donc varie comme p<sup>0</sup>, on peut admettre qu'aux valeurs intermédiaires m varie comme p; 1/m ( m > m<sub>0</sub> )

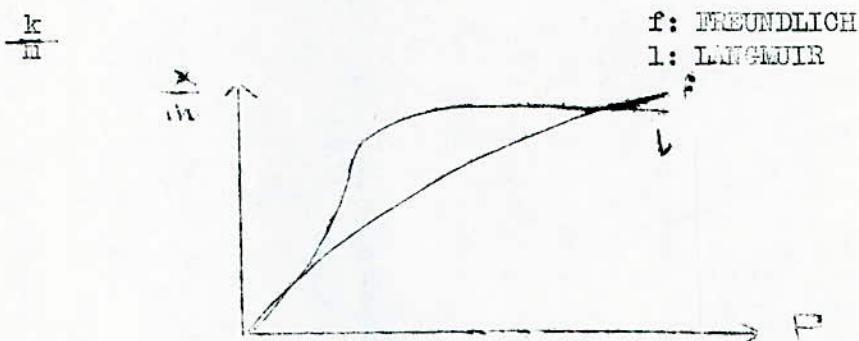
et donc  $m = m_0^2 b p / m$

Cette expression rappelle la représentation de FREUNDLICH et, est

applicable dans un large domaine de pressions



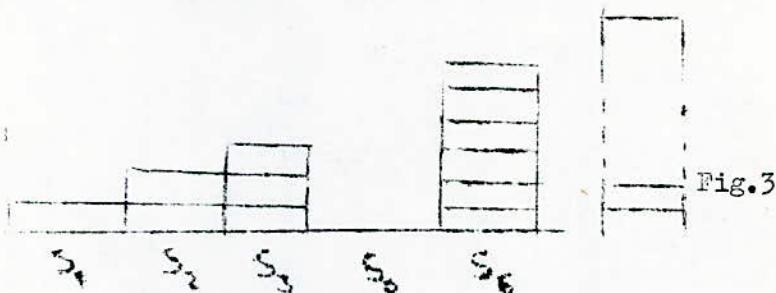
FORMULATION DE L'ISOTHERME MONOCOUCHE DE LANGMUIR



III.3.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN MULTICOUCHE :

III.3.5.1 THEORIE DE BET ( 1938 )

Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs - monocouche, bicouche, etc...) la polycouche sera d'autant épaisse que l'affinité adsorbat-adsorbant est plus importante. (fis-3)



En 1938 BRUNAUER, EMMETT ET TELLER

développèrent la théorie de LANGMUIR pour permettre son application dans le cas d'adsorption polymoléculaire une des hypothèses supplémentaire fut la possibilité de coexistence de couches superposées des différentes épaisseurs l'équation obtenue, dite de " BET" est comme suit :

$$V = \frac{V_m C_p}{(P^0_p) (1 + (c-1) P/P^0)} \quad (1)$$

Où  $v$  est le volume (à TPN) de gaz adsorbé à la pression  $P$  sur le solide donné,  $v_m$  le volume (à TPN) nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat,  $p^0$  la tension de vapeur de l'adsorbate liquide, et  $c$  une constante, que nous définirons plus loin.

### III.3.32. ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DE BET

Désignons par  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$  l'aire de la surface recouverte par 0, 1, 2, ...  $i$  couches de molécules adsorbées sans interactions. puisqu'à l'équilibre,  $S_0$  doit rester constante, la vitesse de condensation (adsorption) sur la surface nue et la vitesse d'évaporation (désorption) dans la première couche doivent être égales :

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp(-E_1/RT) \quad (2)$$

Où  $a_1$  et  $b_1$  sont des constantes  $P$  la pression d'équilibre de l'adsorbate et  $E_1$  LA CHALEUR molaire d'adsorption de la 1<sup>ère</sup> couche à l'équilibre  $S_1$  doit aussi demeurer constante  $S_1$  peut être modifiée de quatre manières différentes par condensation sur la surface nue par évaporation dans la première couche, par condensation sur la première couche et par évaporation dans la seconde couche.

Nous obtenons alors :

$$a_2 P S_1 + b_1 S_1 e^{-E_1/RT} = b_2 S_2 e^{-E_2/RT} + a_1 P S_0 \quad (3)$$

Où les constantes  $a_2, b_2$  et  $E_2$  sont définies de la même manière que  $a_1, b_1$  et  $E_1$ . de (2) et (3) on en déduit :

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{-E_2/RT} \quad (4)$$

La vitesse de condensation sur la première couche est égale à la vitesse d'évaporation dans la deuxième couche.

En faisant le même raisonnement pour la deuxième et les autres couches consécutives, on obtient :

$$\begin{aligned} a_3 P S_2 &= b_3 S_3 e^{-E_3/RT} \\ a_4 P S_3 &= b_4 S_4 e^{-E_4/RT} \\ \vdots & \\ a_i P S_{i-1} &= b_i S_i e^{-E_i/RT} \end{aligned} \quad (5)$$

La surface totale du solide est donnée par :

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (6)$$

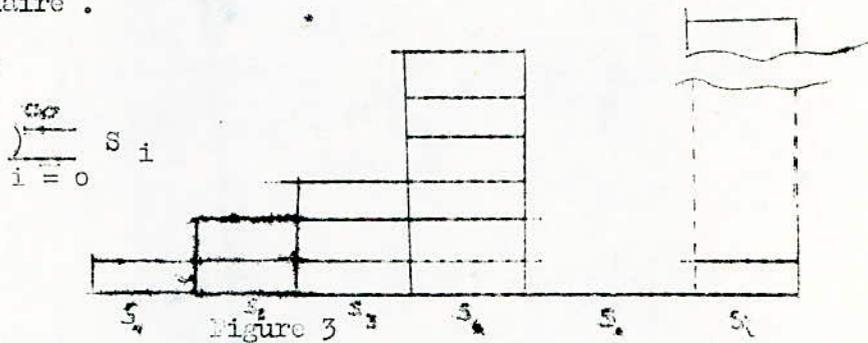
et  $V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$  (7)

ou  $V_0$  est le volume de gaz adsorbé par  $\text{cm}^2$  de surface adsorbante lorsque celle-ci est complètement recouverte d'une couche monomoléculaire de gaz adsorbé. Il s'ensuit que :

$$\frac{V}{A V_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i}$$

ou  $V_m$  est le volume de gaz adsorbé lorsque toute la surface adsorbante (solide) est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire.

aire totale



La sommation de l'équation (3) peut être effectuée si nous faisons les hypothèses simplificatrices suivantes :

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$$

ou  $E_L$  est la chaleur latente de liquéfaction et

$$\frac{b}{a} = \frac{b_i}{a_i} = \frac{b_L}{a_L}$$

Ceci revient à dire que les propriétés des molécules vis à vis de l'évaporation et la condensation dans la deuxième couche et les suivantes, sont les mêmes que celles qui seraient à l'état liquide.

Nous pouvons exprimer maintenant  $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$  en fonction de  $S_0$

Posons 
$$Y = \frac{a_1}{b_1} P e^{-E_1/RT} \quad (11)$$

et 
$$X = \frac{F}{U} e^{E_L/RT} \quad (12)$$

il vient que 
$$S_1 = Y S_0 \quad (13)$$

et 
$$S_2 = X S_1 \quad (14)$$

$$S_3 = X S_2 = X^2 S_1 \quad (15)$$

$$S_i = X S_{i-1} = X^{i-1} S_1 = Y X^{i-1} S_0 = C X^i S_0 \quad (16)$$

ou 
$$C = \frac{Y}{X} = \frac{a_1 U}{b_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (17)$$

et en remplaçant dans l'équation (8), nous obtenons :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=0}^{\infty} i X^i}{S_0 (1 + C \sum_{i=1}^{\infty} X^i)} \quad (18)$$

$\sum_{i=1}^{\infty} X^i$  est une progression géométrique dont la somme vaut  $\frac{X}{1-X}$ , et si on remarque que

$$\sum_{i=1}^{\infty} i X^i = X \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} X^i = \frac{X}{(1-X)^2} \quad (19)$$

il s'ensuit que :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \frac{X}{(1-X)^2}}{S_0 (1 + \frac{C X}{1-X})}$$

$$\frac{V}{V_M} = \frac{C \frac{X}{(1-X)^2}}{(1-X + C X) \frac{1}{(1-X)}}$$

d'ou finalement

$$\frac{V}{V_M} = \frac{C X}{(1-X)(1-X + C X)} \quad (20)$$

Sur une surface libre, quand la pression du gaz est égale à sa tension de vapeur, un nombre infini de couches peuvent s'empiler sur l'adsorbant rendant ainsi  $V$  infini.

Pour faire  $V =$  infini, quand  $P = P_0$ ,  $X$  dans l'équation (20) doit être égal à l'unité; la relation (12) s'écrit alors :

$$X = \frac{P_0}{U} e^{E_{EL}/RT} \quad (21)$$

Il vient que  $X = P/P_0$

En substituant dans l'équation (20), nous obtenons l'équation de l'isotherme :

$$V = \frac{V_M C P}{(P - P_0) (1 + (C - 1) P/P_0)} \quad (1)$$

Les considérations suivantes montrent que l'équation (18) donne vraiment, un isotherme en forme de S.

La constante  $C$ , en règle générale sera grande comparée à l'unité et, par conséquent l'isotherme consistera en deux régions ;

La région à basse pression sera concave, vis à vis de l'axe des pressions et pour  $P \ll P_0$ , l'équation se traduit à

$$V = \left( \frac{V_m C}{P_0} P \right) / \left( 1 + \frac{C}{P_0} P \right) \quad (22)$$

qui rappelle l'isotherme de LANGMUIR.

Aux pressions élevées, quand  $P$  tend vers  $P_0$ ,  $V$  devient grand, et la courbe devient convexe vis à vis de l'axe des pressions.

## II

### 4 METHODES DE DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

L'adsorption physique a pour application principale les déterminations des aires superficielles des solides poreux finement divisés

L'aire spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse : elle est exprimée en  $m^2/g$

Nous définissons la capacité de monocouche  $V_m$  d'un solide par rapport à un gaz comme étant la quantité de gaz qui serait nécessaire pour couvrir le solide d'une couche monomoléculaire complète à l'adsorption ; lorsque la quantité  $V_m$  est adsorbée, cela signifie qu'il y a assez de molécules adsorbées, serrées les unes contre les autres ( adsorption physique ) pour saturer totalement la surface du solide .

La capacité de monocouche  $V_m$  est exprimée le plus souvent en  $cm^3$  de gaz par gramme de solide, ce volume étant ramené dans les conditions normales de pression et de température (  $cm^3$  à T. P. N )

Désignons par  $q_m$  le nombre de molécules de gaz adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche complète et par  $\sigma$  la surface de gaz en  $\overset{O_2}{\text{Å}^2}$  (  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$  )

La surface spécifique s'écrit :

$$S = \sum ( \frac{m^2}{g} ) = q_m \cdot 6_m \cdot 10^{-20} \quad ( 1 )$$

$q_m$  est relié à  $V_m$  par :

$$q_m = \frac{V_m}{22400} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,269 \cdot 10^{20} \cdot V_m \quad ( 2 )$$

d'où  $S = 0,269 \cdot V_m \cdot ( \frac{cm^3}{g} \text{ T. P. N. } ) \cdot 6_m \cdot ( \text{\AA}^2 )$

Remarque ( 1 ) :

Si nous connaissons la quantité adsorbée  $X_m$  masse de gaz nécessaire pour avoir une monocouche , la surface spécifique s'écrit :

$$S = \frac{X_m}{M} \cdot N \cdot a_m$$

avec  $M$  : masse moléculaire de l'adsorbat

$N$  : nombre d'AVOGADRO

Remarque ( 2 ) :

Il est à signaler que la plupart des isothermes de type I résultent d'une chimisorption , elles ne sont pas utilisées pour la détermination des aires spécifiques sauf dans certains cas exceptionnels , l'équation de LANGMUIR est alors utilisée pour déterminer  $V_m$  .

II. 4 . 1

METHODES POUR DETERMINER LA VALEUR DE  $V_m$  BASEES SUR L'EQUATION BET .

Plusieurs méthodes sont utilisées pour tenter de calculer le volume nécessaire  $V_m$  pour avoir une couche monomoléculaire .

II. 4 . 1 . 1 METHODES DU POINT " B " .

BRUNNER et EMMET en considérant les isothermes de type II ont pensé que  $V_m$  devrait correspondre à un point remarquable de l'isotherme .

D'après ces auteurs un isotherme de type II comprend cinq points remarquables dénommés A , B , C , D , et E (Figure 4 )

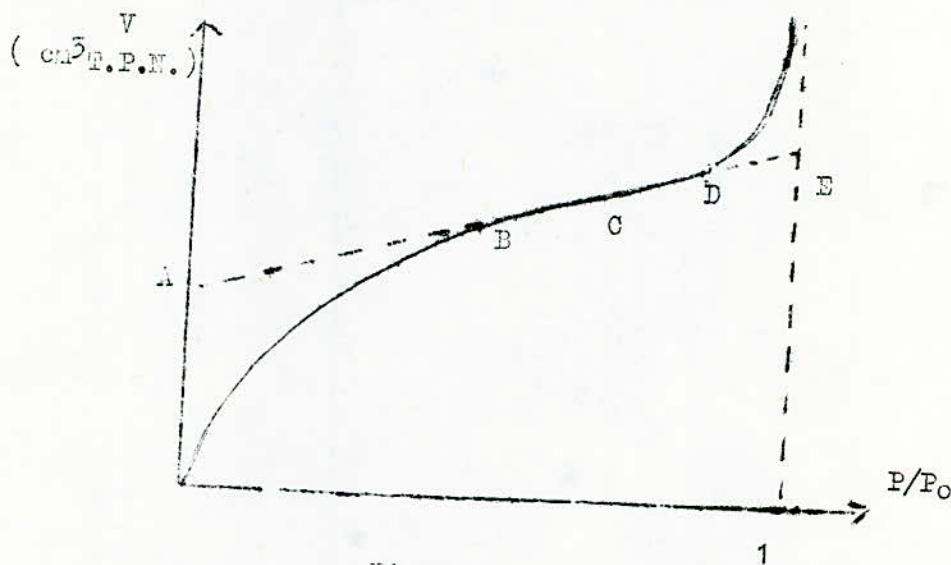


Figure 4

Chacun des cinq points manifeste un écart plus ou moins important avec la valeur vraie ( Tableau ci-dessous )

Point choisi	Ecart mesuré
A	7 à 28%
B	3 à 12%
C	5 à 17%
D	7 à 20%
E	4 à 27%

Nous constatons que le point B donne l'écart le plus faible .  
 Ce résultat a été confirmé par BRUNAUER et EMMET qui ont remar-  
 qué que la courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction du  
 volume adsorbé présentait le plus souvent un maximum pour la valeur  
 de l'ordonnée du point B de l'isotherme . Par contre l'inconvénient  
 de cette méthode est de nécessiter de nombreuses mesures pour l'ob-  
 tention de la courbe d'adsorption . De plus , il arrive que le point  
 B soit difficile à repérer avec précision . Enfin , cette méthode  
 du point B n'est applicable que pour l'isotherme de type II ,  
 et pas pour l'isotherme de type III ou le point B est inexistant .

II 4. 1. 2 LA METHODE B . E . T .

Comme nous l'avons déjà vu l'équation B . E . T . peut se mettre  
 sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V ( P_0 - P )} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

En traçant  $\frac{P}{V ( P_0 - P )}$  en fonction de  $P/P_0$  on obtient une droite  
 de pente  $( C - 1 ) / ( C V_m )$  et d'ordonnée à l'origine  $1 / ( V_m C )$

( Voir figure 5 )

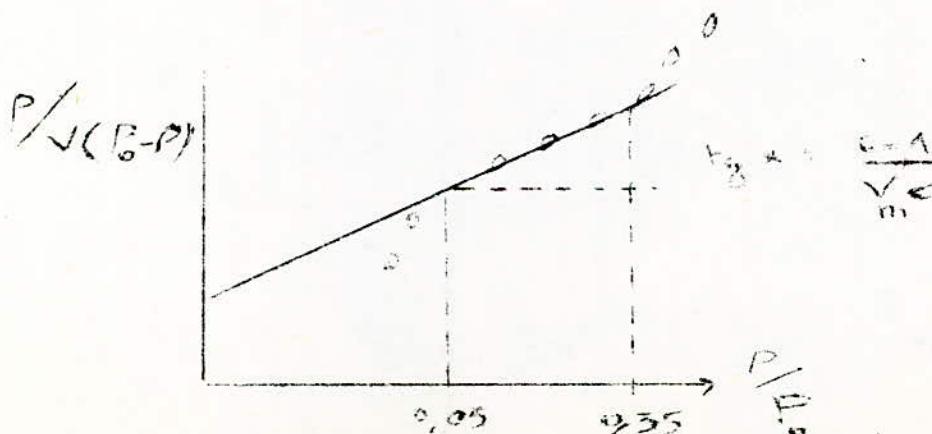


Figure 5

La pente et l'ordonnée permettent de calculer les valeurs de  $V_m$  et  $C$   
Désignons la pente par  $P = \frac{C - 1}{V_m C}$  et l'ordonnée à l'origine par

$$D = \frac{1}{V_m C}$$

Il vient que  $P = (C - 1) D$

d'où  $C = \frac{P + D}{D}$

et  $V_m = \frac{1}{P + D}$

Cette méthode donne des résultats en accord avec l'expérience dans  
l'intervalle  $0,05 < P/P_0 < 0,35$

II. 4. 1. 3 METHODE DU POINT ULTIME:

Il est intéressant dans les mesures expérimentales de choisir un gaz  
qui conduit à un coefficient  $C$  très grand. En effet :

Plus  $C$  est grand plus le rapport  $P / P_0$  est petit ; l'emploi de  
l'azote à la température de l'air liquide donne des valeurs de  $C$   
élevées

Dans ce cas  $C \gg 1 \rightarrow \frac{C - 1}{C} = 1$  et  $\frac{1}{V_m C} \neq 0$

L'équation B. E. T transformée devient :

$$\frac{P}{V (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} - \frac{P}{P_0}$$

La droite passe par l'origine et un seul point est nécessaire pour  
mesurer  $V_m$  ( Figure 6 )

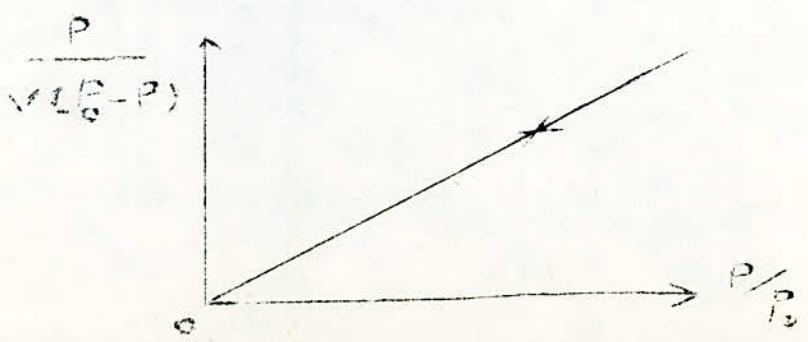


Fig. 6

II. 4 . 1 . 4 . METHODE DE DAMYANOV .

En utilisant l'équation de B . E . 9 . , on peut écrire pour le volume d'une monocouche  $V_M$  :

$$V_M = V_a (1 - X) \left( 1 + \frac{1 - X}{C X} \right) = V_a (1 - X) + \frac{V_a (1 - X)^2}{C X}$$

ou  $V_a$  est le volume de gaz adsorbé à une certaine pression relative donnée  $X = P / P_0$  dans l'intervalle de 0,05 à 0,35 , et  $C$  une constante

En posant

$$V_a (1 - X) = A \quad \text{et} \quad \frac{V_a (1 - X)^2}{X} = B$$

on a alors , pour deux pressions relatives différentes

$$V_M = A_1 + B_1 / C \quad \text{et} \quad V_M = A_2 + B_2 / C$$

En éliminant dans les équations ci-dessus la constante  $C$  on obtient finalement

$$V_M = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{B_2 - B_1}$$

III DESCRIPTION DE QUELQUES APPAREILS VOLUMETRIQUES

DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

III 1 APPAREIL BASE SUR CELUI CONÇU ET CONSTRUIT PAR EMMET ( 1941 )

III 1-1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

On détend une quantité connue de gaz adsorbé et une fois l'équilibre entre la phase adsorbée sur le solide et la phase gazeuse, atteint, en mesure la pression dont la valeur permet de calculer la quantité de gaz adsorbé. La différence entre le volume d'azote disparu du ballon et celui retrouvé dans l'ampoule à l'état gazeux, représente la quantité d'azote adsorbé sur le solide.

Avant de faire l'adsorption, il est indispensable de procéder à quelques opérations et mesures préliminaires :

Mise sous vide de l'appareil :

a/ En ouvrant I, II, et III étant fermé, on met l'appareil sous vide primaire à l'aide de la pompe à palettes.

b/ Une fois le vide primaire établi, on met en marche le chauffage du mercure et la pompe secondaire à diffusion tout en fermant I avec II et III ouverts.

Afin de faire le vide dans toutes les parties de l'appareil, on ouvrira les robinets reliés à la pompe R1.

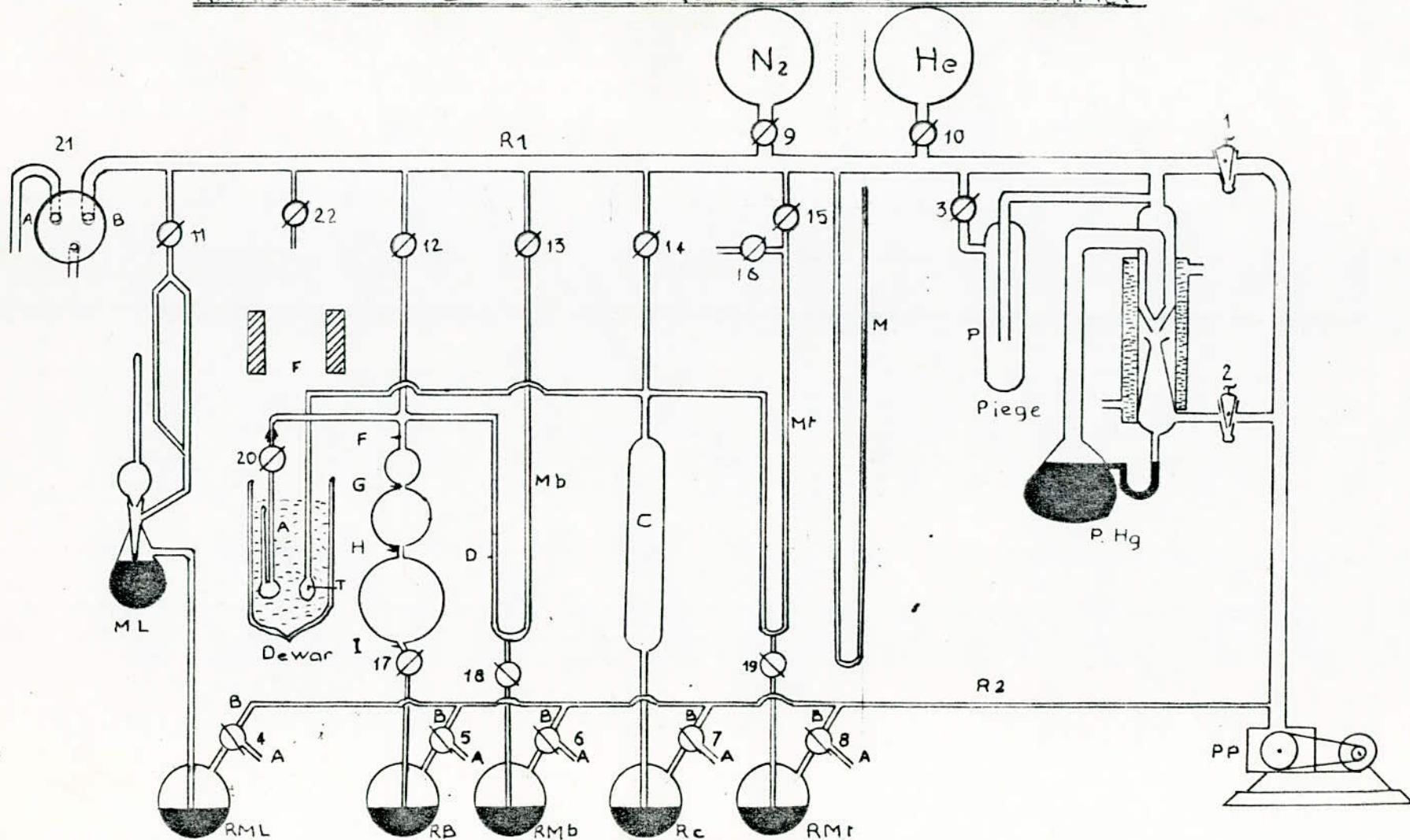
Désorption du solide :

On introduit l'ampoule contenant l'adsorbant dans le four tout en mettant sous vide et en augmentant progressivement la température jusqu'à une certaine valeur donnée ;

Mesure du volume libre et du volume mort :

SCHEMA DE L'APPAREIL VOLUMETRIQUE

APPAREIL BASÉ SUR CELUI CONÇU ET CONSTRUIT PAR EMMET



A: Ampoule échantillon  
 B: Burette  
 C: Réservoir compression pour thermometre  
 M: Barometre  
 D: Repere des volumes  
 Mb: Mano burette

Mt: Mano température  
 Mc: Jauge Mac Lead  
 P: Pieu  
 PP: Pompe primaire  
 PHg: Pompe secondaire  
 RML: Réservoir Mc Lead

RB: Réservoir burette  
 RMB: // mano burette  
 RMr: // mano température  
 Rc: // compression  
 F: Four

Une mesure d'adsorption doit être nécessairement précédée de la détermination du volume libre (  $V_c$  ) de l'appareil et du volume mort (  $V_a$  ) de l'ampoule.

Le volume libre (  $V_c$  ) est l'espace compris entre  $r_{20}$  ,  $r_{12}$  le trait supérieur ( F ) de la burette et la pointe repère ( E ) du manomètre ( Mb ) .

Par remplissage de cette partie de l'appareil d'un gaz non adsorbable ( He ), on introduit une quantité d'hélium que nous mesurons, dans la burette ou le mercure est au niveau du trait de repère F et au niveau de ( E ) dans la branche gauche du manomètre ( Mb ).

On détent l'hélium dans la burette en y abaissant le niveau de mercure successivement aux traits G, H et I et en lisant la pression correspondante à chaque détente.

La température du gaz étant constante pendant les détentes en appliquant la loi de BOYLE-MARIOTTE relative aux gaz parfaits, on écrit :

$$P_c V_c = K \quad V_c : \text{volume libre}$$

$$P_g ( V_c + V_{bg} ) = K \quad V_{bg} : \text{volume de la 1ère boule}$$

$$P_h ( V_c + V_{bh} ) = K \quad V_{bh} : \text{volume de la 2ème boule}$$

$$P_g ( V_c + V_{bg} ) = P_h ( V_c + V_{bh} )$$

d'où

$$V_c = \frac{P_h V_{bh} - P_g V_{bg}}{P_g - P_h}$$

On procède aussi par des détentes successives dans la burette de la même manière que précédemment pour déterminer le volume mort de l'ampoule en prenant soin de mettre cette dernière dans un cu-jostat rempli d'azote liquide dont le niveau sera maintenu constant.

Une fois les volumes libre et mort mesurés, l'hélium est chassé de la burette et de la burette et de l'ampoule qui sont mis sous vide pendant quelques instants. Ainsi l'appareil est prêt pour les mesures d'adsorption

#### ADSORPTIONS :

Le robinet  $r_{20}$  étant fermé, on introduit l'ampoule dans un cryostat rempli d'azote liquide dont le niveau sera maintenu constant.

Après introduction d'une certaine quantité d'azote mesurée et après ouverture et compression de l'azote contenu dans la burette en mesurant la pression d'équilibre pour chaque compression, on peut facilement calculer le volume d'azote adsorbé qui leur correspond.

Les compressions se font successivement aux traits de repère

I, II, G et F

Les trois boules de volumes connus permettent d'avoir quatre points d'équilibre

### III. 2. APPAREIL DE DAMYANOV ( voir fig 3 ).

#### III. 2. 1. DESCRIPTION ET MESURES D'ADSORPTION .

L'appareil utilisé est montré dans la figure

C'est une variante de modèle proposé par KLYACHKO - GURVICH ;

Ses nouveaux éléments sont :

- La burette à gaz 2 qui joue aussi le rôle de la 2<sup>ème</sup> branche d'un manomètre en U
- L'ampoule à gaz 3 et le réservoir à mesure 5: Ce dernier, relie au robinet 10 par un tuyau en caoutchouc , n'est utilisé que pour l'étalonnage de l'appareil.
- L'ampoule 4 dans laquelle se trouve l'adsorbant et qui placée dans un vase de DEWAR .

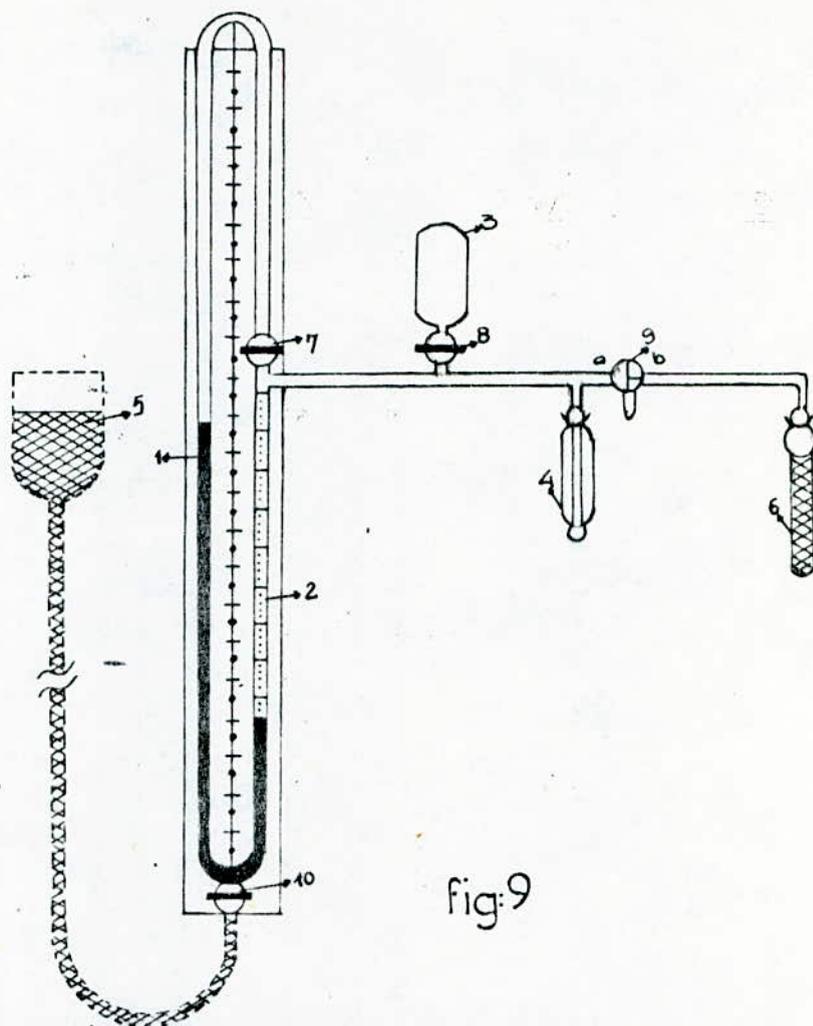


fig:9

APPAREIL POUR UNE DETERMINATION RAPIDE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

- 1\_ Manomètre à mercure
- 2\_ Burette à gaz
- 3\_ Ampoule à gaz
- 4\_ Ampoule contenant l'adsorbant
- 5\_ Reservoir à mercure
- 6\_ Ampoule contenant les tamis moléculaires pour la désorption
- 7,8,9\_ Robinets à une voie
- 10\_ Robinet à trois voies

La pompe à vide est remplacée par l'ampoule 6 plongée dans de l'azote liquide et dans laquelle on met du charbon actif ou des tamis moléculaires.

Le but de la calibration est la détermination du "volume mort"  $V_0$  compris entre la plus haute division de la burette à gaz et les robinets 7, 8 et 9, du volume  $V_g$  de l'ampoule 3 contenant le gaz, et enfin du volume de l'adsorbant dont la température est égale à celle de l'azote liquide.

Les volumes  $V_0$  et  $V_g$  sont déterminés après avoir fait le vide dans l'appareil et après avoir introduit une certaine quantité d'azote et ceci par désorption du gaz adsorbé dans l'ampoule 6. En faisant varier la position du réservoir à mercure, la pression du gaz adsorbé est changée plusieurs fois tout en lisant à chaque fois le volume  $V_x$  de gaz adsorbé correspondant.

Une certaine quantité d'adsorbant est placée dans l'ampoule 4. L'ampoule 6 est placée dans de l'azote liquide et les robinets 8 et 9 sont ouverts (position a - b pour 9). Le robinet 8 est ensuite fermé après que le niveau de mercure ait atteint un même niveau dans les deux branches du manomètre.

Du gaz est ensuite injecté dans l'appareil jusqu'à atteindre une pression relative d'environ 0,33 à 0,55; Le robinet 9 est alors tourné dans la position b - c.

La pression  $P_1$  et le volume  $V_1$  sont lus pour pouvoir déterminer le nombre de moles de gaz dans l'appareil.

L'ampoule 4 est ensuite plongée dans l'azote liquide et après environ 15 mn, quand l'équilibre d'adsorption est atteint, on lit la pression d'équilibre et le volume  $V_1$ . Le nombre de

moles de gaz non adsorbées  $n'_0$  est alors calculé

La différence  $n_0 - n'_0$  donne le nombre de moles de gaz adsorbées correspondantes à la première pression relative ; les constantes  $A_1$  et  $B_1$  sont alors déterminées ( voir page 18 )

Par ouverture du robinet 8 , la pression relative décroît et après avoir atteint l'équilibre d'adsorption , les constantes  $A_2$  et  $B_2$  sont déterminées comme précédemment .

Si la capacité d'une monocouche  $V_m$  est exprimée par le volume de gaz (  $\text{cm}^3$  T. P. N./g d'adsorbant ) et si la surface moléculaire du  $\text{N}_2$  est supposée être  $6 \text{ N}_2 = 16,25 \text{ \AA}^2$  et si par ailleurs  $N_A$  est le nombre de molécules de  $\text{N}_2$  dans  $1 \text{ cm}^3$  T.P.N., alors la surface spécifique s'écrit /

$$S = 6 N_A V_m = 4,37 V_m \quad \text{en } \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

IV. 1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL CONSTRUIT :

Notre appareil se compose des parties suivantes :

( voir fig 7 ).

1°) - Le Manomètre en U ( I ).

Comme notre vide n'est pas parfait ( nous avons utilisé une pompe primaire qui nous donne un vide de l'ordre de 6 à 10 mm Hg ), ce manomètre nous permet de rectifier la pression <sup>sur</sup> la burette ( III ).

Détail de la lecture des pressions : ( voir fig 8 ).

Soit à lire la pression  $P_0$ .

Dans la burette, nous avons :

$$P_0 = P_k + \Delta b$$

Dans le tube en U :

$$P_k = P_{atm} - \Delta a$$

$$\text{d'où } P_0 = P_{atm} - \Delta a + \Delta b$$

2°) - Réserveur à mercure ( II ).

Ce réservoir permet d'alimenter notre burette en mercure; de plus, il nous permet soit de comprimer soit de détendre le gaz à l'intérieur de l'appareillage simplement en élevant ou en abaissant sa position.

3°) - Burette ( III ).

Ses deux branches graduées en mm nous permettent de lire la pression comme indiqué sur la fig 8 alors que sa partie inférieure droite étalonnée nous permet la lecture des volumes.

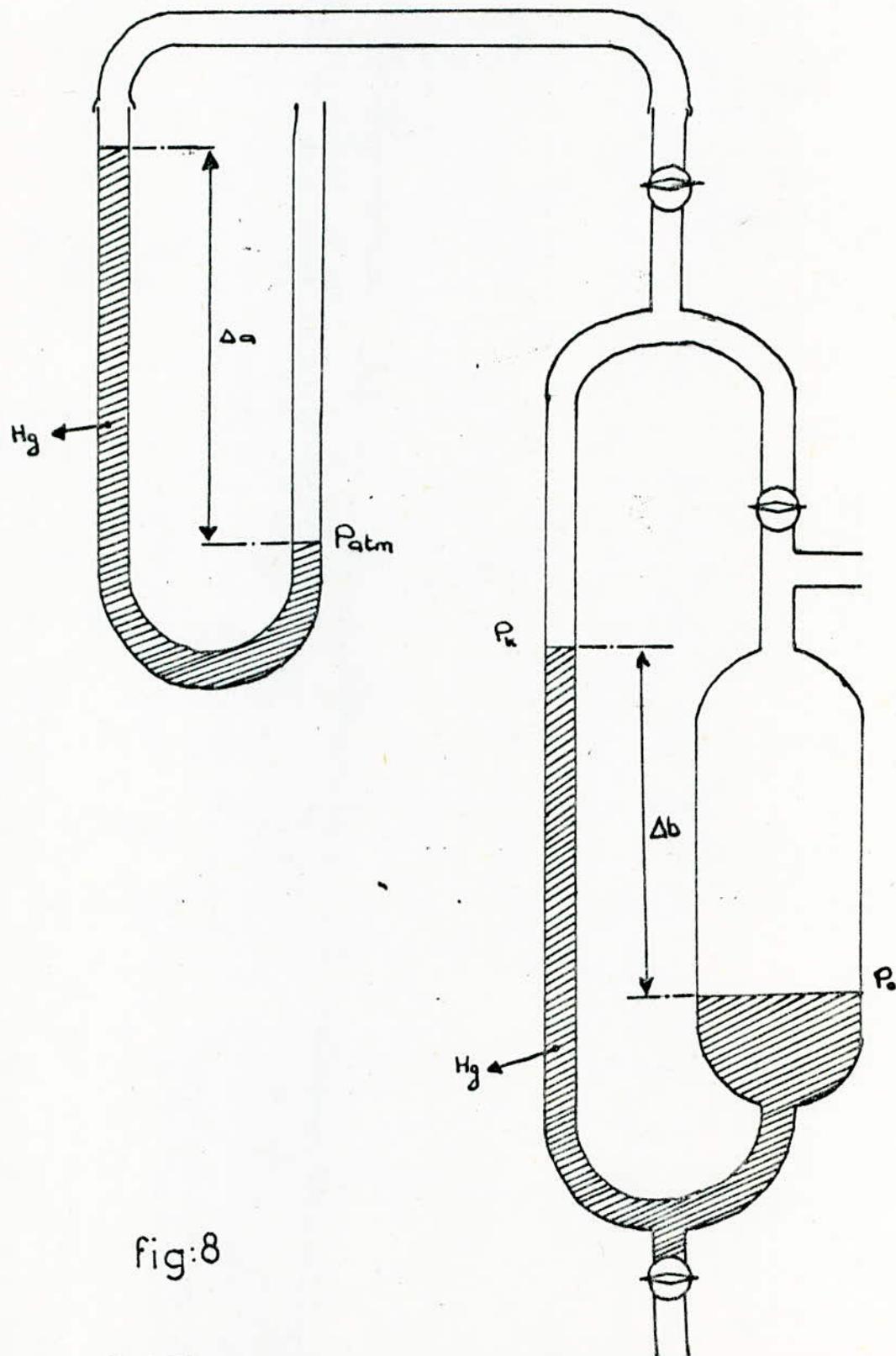


fig:8

DETAIL DE LA LECTURE DES PRESSIONS

4°) Ampoule IV .

Dans le cadre de l'étalonnage de la burette nous avons utilisé une ampoule dont le volume additionné à celui du bec du robinet 5 est égal à  $29,015 \text{ cm}^3$  (détermination par étalonnage au mercure) et qui nous servait pour détendre le gaz (azote) contenu dans l'appareillage. Par contre pour la détermination des volumes libres  $V_L$  et  $V_C$  ( voir paragraphe IV. 1 - 2) nous avons utilisé une ampoule plus grande dont la connaissance du volume n'est pas nécessaire et dont le rôle est de piéger l'azote que l'on va injecter dans une opération ultérieure.

5°) - Ampoule V .

C'est une ampoule à deux cols dont l'un est relié au robinet 6 alors que l'autre est fermé par un bouchon rodé.

C'est à partir de ce deuxième que l'on introduira le tuyau d'alimentation en gaz (azote).

6°) - Ampoule VI .

C'est elle qui va contenir l'adsorbant et c'est à l'intérieur que se déroulera l'opération adsorption entre le gaz et le solide. Son volume plus celui de la partie qui la prolonge jusqu'au robinet 7 n'est autre que le volume libre  $V_C$  et qui a fait l'objet d'une détermination (paragraphe IV. 1 - 2).

7°) - Pompe à vide primaire .

Avec laquelle nous obtenons un vide de l'ordre de 6 à 10mm Hg. Elle est reliée au robinet 7 par un tuyau spécialement conçu pour vide.

8) - Mauchon chauffant.

Il fonctionne électriquement sous une tension de 110V. L'ampoule VI y sera placée à l'intérieur dans le cadre de la description du solide ainsi qu'un thermomètre allant jusqu'à 350 °C pour le contrôle de la température.

IV. 1. 1 ÉTALONNAGE DE LA BURETTE .

Comme la partie A de notre burette n'était pas graduée et comme de plus nous ne connaissions pas son diamètre intérieur, il nous était très difficile d'accéder à la mesure directe des volumes. Pour cela, nous allons décrire la méthode que nous avons utilisé pour étalonner notre burette .

Pour une meilleure compréhension des opérations, on notera les différentes positions du robinet 7 ( trois voies ) par :

$\perp : \alpha$        $\text{—} : B$        $\text{—} : \delta$        $\text{—} : \delta$

1°) On ouvre les robinets 1, 3, 4, 5 et 7 dans la position  $\alpha$  . Les robinets 2 et 6 étant fermés .

2°) On met en marche la pompe à vide et on attend un moment jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse dans le manomètre en U

3°) On met le robinet 7 dans la position B et on injecte de l'azote dans l'ampoule V par son deuxième col que l'on bouchera une fois le remplissage terminé . Puis on ferme le manotendeur de la bouteille à gaz

4°) On ferme tout d'abord le robinet 5 de l'ampoule IV sous vide et ensuite le robinet 3 tout en vérifiant que le mercure est au même niveau dans les deux branches de la burette ( dans le cas échéant cela voudra dire qu'il n'y a pas une bonne étanchéité dans l'appareil ) .

5°) On ouvre doucement le robinet 6 pour envoyer une certaine quantité d'azote dans l'appareil et on a ainsi un état d'équilibre que l'on note 0-0 ( voir fig 11 ) défini par une pression  $P_0$  , un volume  $V_0$  et un nombre de moles d'azote  $n_0$  .

6°) On ouvre ensuite le robinet 5 ( détente de l'azote ) et on obtient un état d'équilibre noté 1-1 et défini par les paramètres  $P_1$ ,  $V_0+V_1-X_1$ , une hauteur d'élévation  $h_1$  et un nombre de moles  $n$  égal au précédent ( voir fig 11 )

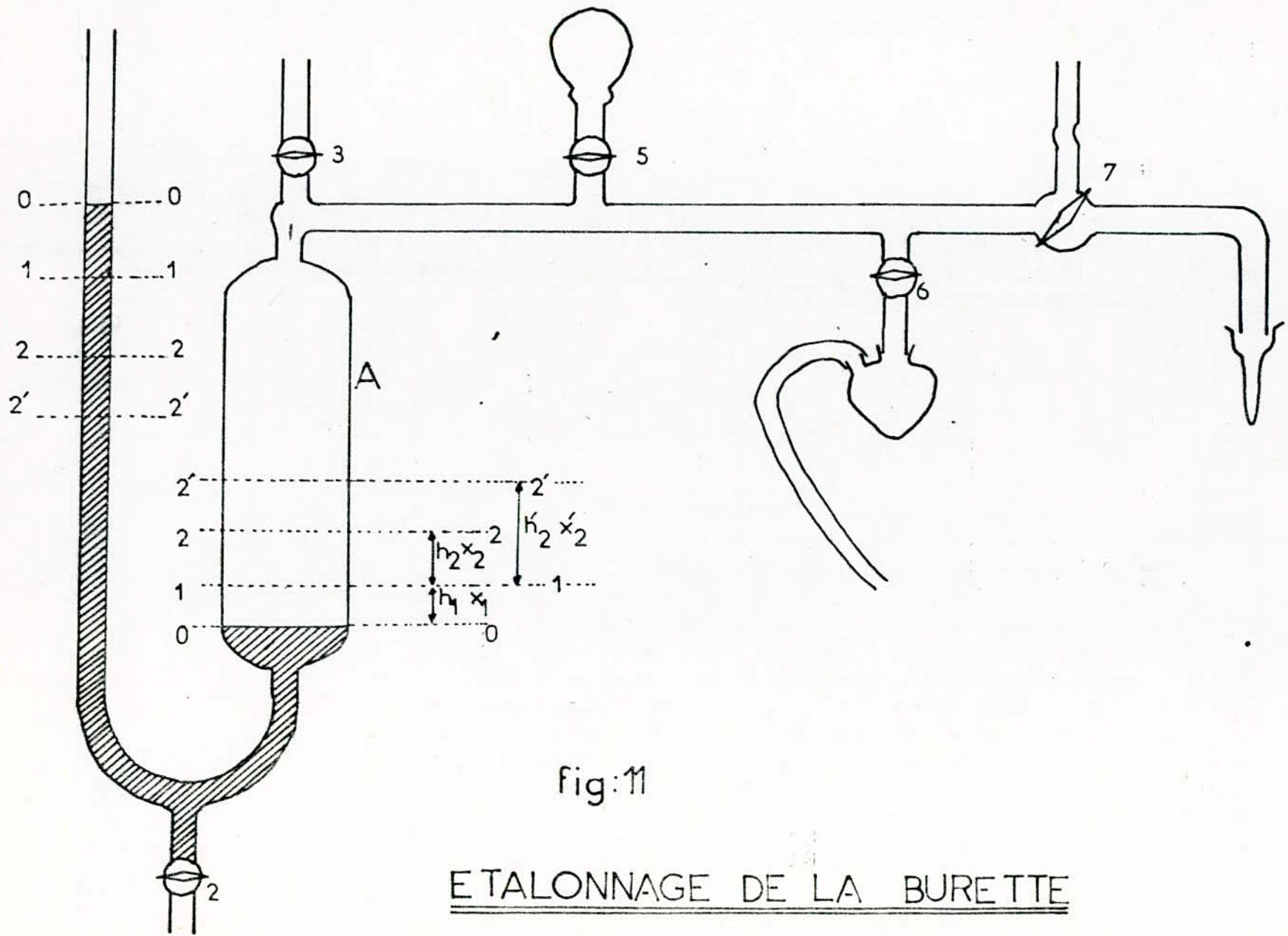


fig:11

ETALONNAGE DE LA BURETTE

7°) On ouvre le robinet d'arrivée de mercure 2 et on laisse le niveau dans la burette remonter d'une certaine hauteur arbitraire (compression de l'azote) puis on ferme ce même robinet. On obtient ainsi un autre état d'équilibre caractérisé par  $P_2$ ,  $V_0 + V_1 - X_1 - X_2$  et  $n$  (voir fig 1/1)

8°) On procède quatre fois de la même façon qu'en 7 pour obtenir les états 2', 2'', 2''', 2''''.

On répète l'opération globale plusieurs fois pour avoir le maximum de valeurs qui nous permettront après calcul de graduer notre burette.

Méthode de calcul :

La méthode de calcul est basée sur la relation de BOYLE-MARIOTTE soit  $PV = nRT = c$  puisque le nombre de moles d'azote reste inchangé et la température aussi demeurant constante.

En considérant les états 0-0 et 1-1 on a :

$$P_0 V_0 = P_1 (V_0 + V_1 - X_1) \quad (1)$$

Avec les états 0-0 et 2-2 :

$$P_0 V_0 = P_2 (V_0 + V_1 - X_1 - X_2) \quad (2)$$

de (1) on tire

$$V_0 = \frac{P_1}{P_0 - P_1} (V_1 - X_1)$$

de (2)

$$V_0 = \frac{P_2}{P_0 - P_2} (V_1 - X_1 - X_2)$$

et en posant

$$\frac{P_1}{P_0 - P_1} = A \quad \text{et} \quad \frac{P_2}{P_0 - P_2} = B$$

$$\implies A (V_1 - X_1) = B (V_1 - X_1 - X_2)$$

$$\text{d'où } (A - B) X_1 - B X_2 = (A - B) V_1 \quad (1)$$

Cette équation a deux inconnues  $X_1$  et  $X_2$  ; il faut ~~une~~<sup>une</sup> seconde équation pour tirer  $X_1$  et  $X_2$  :

Sachant que le diamètre intérieur de la partie A de la burette est constant on a :

$$X_1 = \pi \frac{d^2}{4} h_1$$

$$X_2 = \pi \frac{d^2}{4} h_2$$

$$\implies \frac{X_1}{X_2} = \frac{h_1}{h_2}$$

$$\text{ou } X_2 = \frac{h_2}{h_1} X_1$$

En remplaçant  $X$  dans (1), on obtient :

$$(A - B) X_1 - B \frac{h_2}{h_1} X_1 = (A - B) V_1$$

d'où

$$X = \frac{(A - B) V_1}{A - B \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right)}$$

et

$$X_2 = \frac{h_2}{h_1} X_1$$

====

$$X_2 = \frac{\frac{h_1}{h_1} (A - B) V_1}{A - B \left( 1 + \frac{h_2}{h_1} \right)}$$

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus ( voir tableaux ci-après ), nous avons utilisé les grandeurs  $\frac{\bar{X}_1}{h_1}$  et  $\frac{\bar{X}_2}{h_2}$  ,  
Sur une série de trente résultats , nous en avons sélectionné les plus reproductibles .

Nous obtenons finalement :

$$\left( \frac{X}{h} \right)_{moy} = 0,2614 \text{ cm}^3 / \text{mm}$$

# ETALONNAGE DE LA BURETTE (à $P_{atm} = 758 \text{ mm.Hg}$ )

Essai	$P_0$ (mmHg)	$P_1$ (mmHg)	$P_2$ (mmHg)	$H_1$ (mm)	$H_2$ (mm)	A	B	$H_2/H_1$	$X_1$ (cm <sup>3</sup> )	$X_2$ (cm <sup>3</sup> )	$X_1/H_1$ (cm <sup>3</sup> /mm)	$X_2/H_2$ (cm <sup>3</sup> /mm)
1	492	329	345	14	18	2,018	2,347	1,286	0,855	4,932	0,2739	0,2740
	492	329	356	14	32	2,018	2,618	2,286	3,555	8,127	0,2539	0,2540
	492	329	371	14	47	2,018	3,066	3,357	3,605	12,103	0,2575	0,2575
	492	329	385	14	62	2,018	3,598	4,429	3,519	15,587	0,2514	0,2514
	492	329	400	14	77	2,018	4,348	5,500	3,464	19,051	0,2474	0,2474
2	555	375	388	16	17	2,083	2,323	1,063	3,456	3,674	0,2160	0,2161
	555	375	405	16	34	2,083	2,700	2,125	3,788	8,050	0,2368	0,2368
	555	375	424	16	51	2,083	3,237	3,188	3,924	12,510	0,2453	0,2453
	555	375	440	16	66	2,083	3,826	4,125	3,880	16,006	0,2425	0,2425
	555	375	463	16	87	2,083	5,033	5,438	3,796	20,643	0,2373	0,2373

# ETALONNAGE DE LA BURETTE (à $P_{atm} = 758 \text{ mmHg}$ ) (suite).

Essai	$P_0$ (mmHg)	$P_1$ (mmHg)	$P_2$ (mmHg)	$H_1$ (mm)	$H_2$ (mm)	A	B	$H_2/H_1$	$X_1$ (cm <sup>3</sup> )	$X_2$ (cm <sup>3</sup> )	$X_1/H_1$ (cm <sup>3</sup> /mm)	$X_2/H_2$ (cm <sup>3</sup> /mm)
3	462	396	401	6	15	6,000	6,574	2,500	1,317	3,292	0,2195	0,2195
	462	396	410	6	30	6,000	7,885	5,000	1,780	8,907	0,2967	0,2967
	462	396	417	6	44	6,000	9,267	7,333	1,790	13,123	0,2983	0,2983
	462	396	423	6	59	6,000	10,846	9,833	1,696	16,674	0,2827	0,2827
	462	396	434	6	73	6,000	15,500	13,167	1,735	22,849	0,2891	0,2892
4	487	421	426	6	15	6,379	6,984	2,500	1,307	3,267	0,2178	0,2178
	487	421	434	6	31	6,379	8,189	5,167	1,600	8,270	0,2667	0,2667
	487	421	445	6	50	6,379	10,595	8,333	1,778	14,817	0,2963	0,2963
	487	421	456	6	70	6,379	14,710	11,667	1,806	21,073	0,3010	0,3010
	487	421	467	6	91	6,379	23,350	15,167	1,784	27,060	0,2973	0,2973

IV. 1.2. DETERMINATION DES VOLUMES LIBRES  $V_L$  ET  $V_C$ .

Mode Opératoire.

Avant d'aborder les mesures d'absorption, il est nécessaire de déterminer les volumes libres  $V_L$  et  $V_C$  que l'on définit comme suit :

$V_L$  : Volume compris entre la plus haute division de la burette et les robinets 3, 5, 6 et 7 (voir fig n°).

$V_C$  : Volume de la partie qui se trouve à droite du robinet 7.

On procédera comme suit :

- 1°) - On ouvre les robinets 1, 3, 4, 5 et 7 ( 7 en position  $\times$  ), on fait le vide dans l'appareil puis on met le 7 en position  $\mathcal{B}$  .
- 2°) - Après un moment, on injecte de l'azote dans l'ampoule V en laissant le robinet 6 fermé afin de chasser l'air qui se trouve dans l'ampoule. Une minute environ après, on ouvre le robinet 6; dès que la pression atmosphérique se rétablit dans le manomètre en U , on ferme le robinet 5 (on a ainsi piégé. Une certaine quantité d'azote dans l'ampoule IV), ainsi que le robinet 6.  
On retire le tuyau de gaz de l'ampoule V que l'on prendra soin de boucher.  
(on a ainsi piégé une autre quantité d'azote dans l'ampoule V ).
- 3°) On rémet le robinet 7 dans la position  $\times$  et on fait le vide une seconde fois.
- 4°) - Dès qu'un équilibre s'établit dans le manomètre en U , on met le robinet 7 dans la position  $\mathcal{B}$  , et on ferme le 3 en vérifiant que le mercure est au même niveau dans les 2 branches de la burette.

(C'est - à - dire que l'on n'a pas de fuites).

- 5°) - On injecte un certain volume d'azote dans la burette en ouvrant lentement le robinet 5 pour avoir un état d'équilibre 0 - 0 défini par les paramètres  $P_0$ ,  $V_0 + V_L$  et  $\mu$  (nb de moles d'azote) puis on referme ensuite le robinet 5.
- 6°) - En mettant le réservoir à mercure II dans une haute position et en ouvrant le robinet 2, on comprime l'azote jusqu'à un certain état 1 - 1 arbitraire de paramètres  $V_1 + V_L$ ,  $P_1$  et  $\mu$ , et on referme aussitôt ce même robinet pour pouvoir lire les paramètres  $V_1$  et  $P_1$ .
- 7°) - On opère de la même manière qu'en 6, pour obtenir les états 2 - 2 et 3 - 3 dont on notera les paramètres P et V.
- 8) - Le robinet 2 étant maintenant fermé, on passe de l'état 3 - 3 à l'état 4 - 4 et ceci au moyen du robinet 7 que l'on met dans la position 3 (détente de l'azote) et l'état d'équilibre 4 - 4 sera caractérisé par les paramètres  $P_4$ ,  $V_4 + V_L + V_C$  et  $\mu$ .
- On répète l'opération globale ( C - a - d ) à partir de 1) au moins deux fois pour avoir plusieurs résultats.

R e m a r q u e :

Pour repasser de l'étape 8 à l'étape 1 ( C - a - d pour recommencer à nouveau), on prendra soin d'évacuer du mercure et de rétablir une même pression dans les 2 branches de la burette et ceci en abaissant le réservoir à mercure II, en ouvrant le robinet

2 jusqu'à ce que le mercure atteigne la dernière division du bas dans la branche droite de la burette, en reformant ce même robinet et en ouvrant le 3.

Méthode de calcul :

En considérant les états 0 - 0, 1 - 1, 2 - 2 et 3 - 3 deux à deux et en se basant toujours sur la loi de BOYLE - MARIOTTE ( $PV = Cte$ ) puisque le nombre de moles d'azote et la température demeurent constants durant une opération.

On a donc :

$$P_x (V_x + V_L) = P_y (V_y + V_L)$$

où  $X = 0, 1, 2, 3$  et  $Y = 1, 2, 3$  avec  $X \neq Y$ .

$$\longrightarrow V_L (P_y - P_x) = P_x V_x - P_y V_y$$

d'où

$$V_L = \frac{P_x V_x - P_y V_y}{P_y - P_x}$$

Après ouverture du robinet de l'ampoule vide (détente de l'azote) on a

$$P_x (V_x + V_L) = P_4 (V_4 + V_L + V_C)$$

d'où

$$V_C = \frac{P_x (V_x + V_L) - P_4 (V_4 + V_L)}{P_4}$$

Exemple de calcul :

Détermination de  $V_L$  :

Soit à considérer le deuxième essai où l'on a obtenu les résultats suivants :

Etat	0 - 0	1 - 1 (1ere comp.)	2 - 2 2 <sup>ème</sup> comp.	3 - 3 3 <sup>ème</sup> comp.	4 - 4 (Détente)
Pression (mmHg)	146	162	180	200	197
Volume	68,487	60,122	52,280	44,438	35,550

Avec les états 0 - 0 et 1 - 1 on a

$$V_L = \frac{146 \cdot 68,487 - 162 \cdot 60,122}{60,122 - 68,487} = 16,209 \text{ cm}^3$$

Avec 0 - 0 et 2 - 2

$$V_L = \frac{146 \cdot 68,487 - 180 \cdot 52,880}{52,880 - 68,487} = 17,315 \text{ cm}^3$$

On fait les calculs de la même manière pour les états 0 - 0 et 3 - 3, 1 - 1 et 2 - 2, 1 - 1 et 3 - 3, et 2 - 2 et 3 - 3.

Détermination de  $V_C$  :

Une fois les calculs terminés pour la détermination de  $V_L$  et ceci pour tous les essais, on détermine le volume libre moyen  $V_L$  qu'on trouve égal à  $19,432 \text{ cm}^3$  et on peut ainsi à partir de ce résultat déterminer le volume libre  $V_C$ .

En considérant les états 0 - 0 et 4 - 4 on a :

$$V_C = \frac{146 (68,487 + 19,432) - 197 (35,550 + 19,432)}{197}$$

$$= 10,927 \text{ cm}^3$$

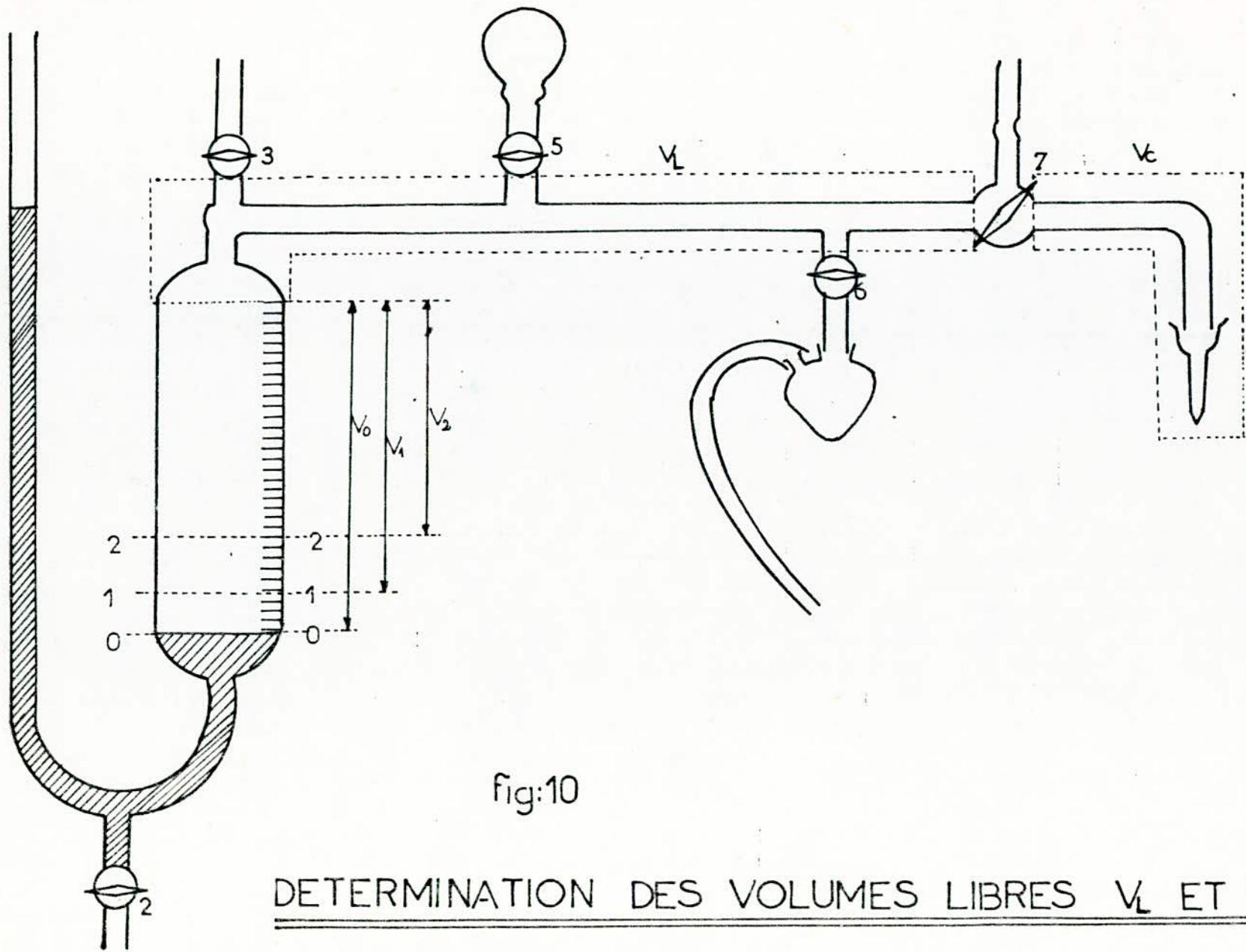


fig:10

DETERMINATION DES VOLUMES LIBRES  $V_L$  ET  $V_c$

On opère de la même manière avec les états 1 - 1 et 4 - 4, 2 - 2 et 4 - 4 et, 3 - 3 et 4 - 4.

Les résultats des différents essais se retrouvent résumés dans les tableaux ci-après, et on arrive finalement à :

$$V_L = 19,432 \text{ cm}^3$$

et  $V_C = 10,011 \text{ cm}^3$

# DETERMINATION DES VOLUMES LIBRES $V_L$ ET $V_c$ .

		$P_{atm} = 758 \text{ mm Hg}$			$T_{amb} = 13^\circ C$	
Etat		0-0	1-1	2-2	3-3	4-4
Essai 1	P	146	162	180	200	197
	V	68,487	60,122	52,280	44,438	35,550
Essai 2	P	139	155	174	208	
	V	66,918	57,508	49,143	38,949	
Essai 3	P	158	178	206	254	220
	V	70,055	59,861	49,405	39,596	35,550
Essai 4	P	186	201	221	259	226
	V	69,194	62,475	54,633	44,177	43,131

# CALCUL DES VOLUMES LIBRES VL ET Vc

		VALEURS DE VL			VALEURS DE Vc
		1-1	2-2	3-3	4-4
1 <sup>er</sup> ESSAI	ETAT / ETAT	1-1	2-2	3-3	4-4
	0-0	16,209	17,315	20,583	10,297
	1-1		18,298	22,425	10,521
	2-2			26,140	10,582
	3-3				9,851
2 <sup>eme</sup> ESSAI	ETAT / ETAT	1-1	2-2	3-3	4-4
	0-0	24,241	21,449	17,394	
	1-1		19,098	15,327	
	2-2			13,220	
	3-3				
3 <sup>eme</sup> ESSAI	ETAT / ETAT	1-1	2-2	3-3	4-4
	0-0	20,068	18,568	18,472	9,575
	1-1		17,065	17,893	9,369
	2-2			18,375	9,540
	3-3				9,546
4 <sup>eme</sup> ESSAI	ETAT / ETAT	1-1	2-2	3-3	4-4
	0-0	28,281	25,937	21,094	10,318
	1-1		24,179	19,235	9,938
	2-2			16,633	9,794
	3-3				10,790

IV. 2. MESURES D'ADSORPTION :

IV. 2.1. MODE OPERATOIRE :

On procédera comme suit :

1°/ Déscription du solide . (charbon actif) :

- On introduit une certaine masse d'adsorbant dans l'ampoule (VI) et on la met sous vide (ceci en mettant le robinet 7 dans la position tel qu'il est indiqué en figure 12), puis on la chauffe à 110°C environ pendant 10mn.

2°/ Injection du gaz (Azote) dans l'appareil :

- On fait le vide dans tout l'appareillage et ceci en ouvrant les robinets 3, 4, 5 et 7 en position  $\alpha$  ; le 6 étant fermé.
- On remet le robinet 7 en position  $\beta$  et on injecte de l'azote à l'intérieur de l'ampoule (V) pour chasse l'air qui s'y trouve.
- On ouvre ensuite le robinet 6 pour envoyer situde à droite du robinet 7.
- Une fois que la pression atmosphérique est rétablie dans le manomètre en U , on ferme les robinets 5 et 6, on enlève le tuyau d'alimentation en gaz de l'ampoule (V) et on bouche cette dernière.
- On met le robinet 7 en position  $\alpha$  et on fait le vide dans l'appareil pour ne laisser de l'azote que dans les ampoules I V et V.
- On remet une nouvelle fois le robinet 7 en position  $\beta$  , on ferme le 3, puis on ouvre lentement le 5 pour avoir un état d'équilibre 0-0 que l'on désire et qui sera caractérisé par les paramètres  $P_0, V_0 + V_L$  et  $\theta_0$ .

$V_0$  est le volume compris entre le niveau de mercure dans la branche inférieure droite de la burette et la dernière division supérieure des volume.)

$V_L$  est le volume libre déterminé en IV.1.2.).

### 3°/ Détermination du volume d'adsorbant :

- A partir de l'état 0 - 0, on met le robinet 7 en position  $\gamma$  pour passer à un état d'équilibre 1 - 1 (Détente du gaz) caractérisé par les paramètres  $P_2$ ,  $V_1 + V_L + V_C$  (où  $V_C$  est le deuxième volume libre déterminé au paragraphe IV.1.2) et  $n_0$  (  $n_0$  de moles de gaz).

Avec les états 0 - 0 et 1 - 1, on détermine le volume d'adsorbant qui nous conduira à la détermination du volume mort  $V_m$ .

### 4°/ - Adsorption :

L'adsorption étant favorisée par les basses températures, on immerge une partie de l'ampoule (dont le volume, préalablement déterminé par étalonnage au mercure, est supérieur à celui de l'adsorbant.) <sup>dans de l'azote liquide</sup> et on attend environ 10mn. Pour noter les paramètres de l'équilibre d'adsorption soit  $P_a$  et  $V_a$  ( $V_a$  étant le volume compris entre le niveau de mercure dans la branche inférieure droite de la burette et la plus haute division de cette même branche).

- On élève ensuite la position du réservoir à mercure (I) aussi haut que possible et on comprime l'azote jusqu'à un état arbitraire que l'on choisit nous - mêmes au moyen du robinet 2 que l'on ferme juste après avoir obtenu l'état désiré.

Dix minutes après, on note les paramètres du nouvel équilibre d'adsorption

$P_a$  et  $V_a$  .

- On répète l'étape sus - citée (c. a. d qu'on fait d'autres compressions) pour avoir plusieurs points d'équilibre d'adsorption.

IV.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX ETCALCULS.

En un premier lieu, nous avons pris une masse de 118mg de charbon actif hollandais de type "STORK" et nous avons fait essais en faisant varier à chaque fois la pression d'introduction dans le volume libre  $V_L$  et la branche inférieure droite de la burette.

Ensuite, nous avons fait la même chose mais avec une masse différente (  $m = 208mg$  ) du même charbon actif.

Les résultats obtenus se retrouvent résumés dans les tableaux ci-après.

METHODE DE CALCUL :

Détermination du nombre de moles d'azote initial  $n_0$  :

( Avant adsorption )

En considérant l'état 0 - 0 , on a par application de la relation de

BOYLE - MARIOTTE  $PV = nRT$

d'où :

$$P_0 (V_0 + V_L) = n_0 R T_a .$$

⇒

$$n_0 = \frac{P_0 (V_0 + V_L)}{R T_a}$$

où

R : constante des gaz parfaits = 0,082 l atm/°=K. mole.

$T_a$  : temperature ambiante en °=K.

$V_0$  et  $V_L$  sont exprimés en litres.

nombre de moles d'azote  $n_L$  dans le volume  $V = V_L + V_C - V_N$   
(après adsorption).

$$n_L = \frac{P_a (V_a + V_L + V_C - V_N)}{R T_a}$$

où  $V_N$  est le volume de la partie de l'ampoule VI qui est immergée dans l'azote liquide.

Détermination du volume mort  $V_m$  :

$$V_m = V_N - V_S$$

où  $V_S$  est le volume du solide.

Nombre de moles d'azote  $n_m$  dans le volume mort  $V_m$  :

$$n_m = \frac{P_a V_m}{R T_{N_2}}$$

$T_{N_2}$  est la température de l'azote liquide.

Nombre de moles d'azote adsorbées  $n_A$  :

Il est donné par :

$$n_A = n_0 - n_L - n_m$$

Détermination du volume  $V_{ads}$  adsorbé par le solide dans les conditions normales de pression et de température .

$$P_N V_{ads} (TPN) = n_A \cdot R T_N$$

où  $P_N$  et  $T_N$  sont respectivement la pression et la température normales.

d'où

$$V_{\text{ads}} (\text{TPN}) = \frac{n_{\Lambda} \cdot R \cdot T_N}{P_N} \quad \text{en litre.}$$

ou

encore

$$V_{\text{ads}} (\text{TPN}) = \frac{n_{\Lambda} \cdot R \cdot T_N}{P_N} \cdot 1000 \quad \text{en cm}^3$$

Si  $m$  est la masse du solide, la capacité d'une monocouche par unité de masse d'adsorbant sera :

$$V_m = \frac{v_m}{m} \cdot \quad \text{En cm}^3 / \text{g. d'adsorbant.}$$

Détermination de la surface spécifique :

$$S = \sigma_{N_2} \cdot \frac{N}{22400} \cdot V$$

où  $N$  est le nombre d'AVOGADRO

$$\Rightarrow \sigma_{N_2} : \text{La section d'encombrement de l'azote} = 16,25 \text{ \AA}^2$$
$$\Rightarrow S = 16,25 \cdot 10^{-10} \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22400} V_m$$

d'où

$$S = 4,37 V_m$$

Exemple de calcul :

Soit à considérer le premier point d'équilibre du 1<sup>o</sup> essai fait

avec la masse  $m = 118 \text{ mg}$

on a

$$P_0 = 274 \text{ mm Hg} \quad V_0 = 70,578 \text{ cm}^3$$

$$P_1 = 244 \text{ mm Hg} \quad V_1 = 69,532 \text{ cm}^3$$

$$P_a = 56 \text{ mm Hg} \quad V_a = 64,566 \text{ cm}^3$$

$$P_{\text{atm}} = 759 \text{ mm Hg} \quad t_a = 12^\circ \text{ C}$$

$$P_0 = 770 \text{ mm Hg}$$

$$V_L = 19,432 \text{ cm}^3 \quad V_C = 10,011$$

nb de moles d'azote initial ( avant adsorption )

$$\begin{aligned}
 n_0 &= \frac{P_0 (V_0 + V_L)}{R T_a} \\
 &= \frac{274}{760} (70,578 + 19,432) 10^{-3} \\
 &\quad 0,082 \quad 285 \\
 &= 13,904 \cdot 10^{-4} \text{ moles}
 \end{aligned}$$

nb de moles d'azote dans le volume  $V = V_L + V_N - V_M$  ( après adsorption )

$$\begin{aligned}
 n_L &= \frac{P_a (V_a + V_L + V_c + V_M)}{R T_a} \\
 &= \frac{56}{760} (64,566 + 19,432 + 10,011 - 0,9301) 10^{-3} \\
 &\quad 0,082 \quad 285 \\
 &= 2,968 \cdot 10^{-4} \text{ moles}
 \end{aligned}$$

Volume mort :

$$\begin{aligned}
 V_M &= V_N - V_S \\
 &= 0,9301 - 0,1000 \\
 \implies V_M &= 0,8 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Nombre de moles d'azote dans le volume mort

$$\begin{aligned}
 n_m &= \frac{P_a \cdot V_M}{R T_{N_2}} \\
 &= \frac{56}{760} \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} \\
 &\quad 0,082 \quad 78 \\
 &= 0,092 \cdot 10^{-4} \text{ moles}
 \end{aligned}$$

Nombre de moles d'azote adsorbées

$$\begin{aligned}
 n_A &= n_0 - n_L - n_m \\
 &= 13,904 - 2,968 - 0,092 \\
 &= 10,844 \cdot 10^{-4} \text{ moles}
 \end{aligned}$$

Volume adsorbé par le solide  $V_{ads}$  dans les conditions normales .

$$\begin{aligned} V_{ads} (TPN) &= \frac{n_A R T_N}{P_N} \cdot 1000 \\ &= \frac{10,844 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 273 \cdot 1000}{1} \\ &= 24,275 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Calcul des coefficients A et B :

$$A = (1 - P/P_0) V_{ads}$$

$$B = \frac{(1 - P/P_0)^2}{P/P_0} V_{ads}$$

$$\Rightarrow A \left(1 - \frac{56}{770}\right) 24,275$$

$$= 22,510$$

$$B = \frac{\left(1 - \frac{56}{770}\right)^2}{56/770} 24,275$$

$$= 286,997$$

Enfin pour tous les essais ,les résultats expérimentaux et calculs sont regroupés dans les tableaux qui suivent :

RESULTATS EXPERIMENTAUX  
DES ESSAIS D'ADSORPTION.

CHARBON ACTIF DE TYPE "STORK"

$m = 118 \text{ mg}$

$t_a = 12^\circ \text{C} \cdot P_{atm} = 759 \text{ mmHg} \cdot V_L = 49,432 \cdot V_c = 10,011 \cdot V_N = 0,9301$

1 <sup>er</sup> ESSAI	$P_0 = 274 \quad V_0 = 70,578 \quad V_1 = 69,532 \quad P_1 = 224$					
	$P_a$ (mmHg)	56	65	126		
	$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	64,566	38,164	1,568		
2 <sup>em</sup> ESSAI	$P_0 = 415 \text{ mm Hg.} \quad V_0 = 70,578 \text{ cm}^3 \quad P_1 = 372 \text{ mmHg.} \quad V_1 = 69,532 \text{ cm}^3$					
	$P_a$ (mmHg)	163	179	198	235	268
	$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	70,578	64,043	50,189	35,812	27,447
3 <sup>em</sup> ESSAI	$P_0 = 447 \text{ mmHg,} \quad V_0 = 70,578 \text{ cm}^3 \cdot P_1 = 395 \text{ mmHg} \quad V_1 = 69,432$					
	$P_a$	201	222	256		
	$V_a$	64,043	55,940	48,405		

RESULTATS EXPERIMENTAUX  
DES ESSAIS D'ADSORPTION

CHARBON ACTIF DE TYPE "STORK"

$m = 209 \text{ mg}$

$t_a = 11^\circ\text{C} - P_{\text{atm}} = 759 \text{ mmHg} - V_L = 19,432 - V_C = 10,01 - V_N = 0,9301$   
( $\text{cm}^3$ ) ( $\text{cm}^3$ ) ( $\text{cm}^3$ )

1 <sup>er</sup> ESSAI	$P_0 = 403$ ( $\text{mmHg}$ ) $V_0 = 70,578$ ( $\text{cm}^3$ ) $V_1 = 69,271$ ( $\text{cm}^3$ ) $P_1 = 361$ ( $\text{mmHg}$ )						
	$P_a$ ( $\text{mmHg}$ )	78	87	101	113	140	170
	$V_a$ ( $\text{cm}^3$ )	61,690	49,143	36,335	26,140	13,331	3,137
2 <sup>ème</sup> ESSAI	$P_0 = 473$ ( $\text{mmHg}$ ) $V_0 = 70,578$ ( $\text{cm}^3$ ) $P_1 = 423$ ( $\text{mmHg}$ ) $V_1 = 69,271$ ( $\text{cm}^3$ )						
	$P_a$ ( $\text{mmHg}$ )	128	137	155	180		
	$V_a$ ( $\text{cm}^3$ )	60,906	52,049	39,210	29,015		

CHARBON ACTIF " STORK "  
( m = 118 mg )

$t_a = 12^{\circ}C$

$P_{atm} = 759 \text{ mmHg}$

$V_L = 19,432 \text{ cm}^3$

$V_C = 19,011 \text{ cm}^3$

$V_N = 0,8307 \text{ cm}^3$

$P_a$ (mmHg)	56	65	126	163	179	198	201	222	235	256	268
$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	65,601	43,744	13,448	70,578	64,043	50,189	64,043	55,940	35,812	49,405	27,447
$n_o \cdot 10^4$ (moles)	13,886	18,886	13,886	21,059	21,059	21,059	22,683	22,683	21,059	22,683	21,059
$n_L \cdot 10^4$ (moles)	2,964	2,678	3,043	9,191	9,434	8,889	10,594	10,686	8,645	11,380	8,595
$n_m \cdot 10^4$ (moles)	0,092	0,107	0,207	0,269	0,295	0,326	0,331	0,366	0,387	0,422	0,442
$n_N \cdot 10^4$ (moles)	10,830	11,101	10,636	11,599	11,330	11,844	11,758	11,631	12,027	10,881	12,022
$V_{ads} (mm)$ (cm <sup>3</sup> )	24,244	24,851	23,810	25,966	25,363	26,514	26,321	26,037	26,984	24,358	26,912
$\frac{P_a}{P_o}$	0,072	0,084	0,164	0,212	0,232	0,257	0,261	0,289	0,305	0,332	0,348
$\frac{P_a}{V_{ads} (P_o - P_a)}$ (cm <sup>3</sup> )	32,310	36,384	76,046	103,417	119,470	130,555	134,209	155,590	163,145	204,473	198,378

ESSAIS D'ADSORPTION (CALCULS)

# CHARBON ACTIF "STORK"

( m = 209 mg )

$t_a = 12^\circ c$

$P_{atm} = 759 \text{ mm-Hg}$

$V_L = 19,432 \text{ cm}^3$

$V_c = 10,011 \text{ cm}^3$

$V_H = 0,3301 \text{ cm}^3$

$P_a$ (mm Hg)	78	87	101	113	128	137	140	155	170	180
$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	61,630	49,143	36,335	26,140	60,906	58,013	13,331	39,210	3,137	29,015
$n_a \cdot 10^4$ (moles)	20,522	20,522	20,522	20,522	24,087	24,087	20,522	24,087	20,522	24,087
$n_L \cdot 10^4$ (moles)	4,022	3,268	3,759	3,553	6,543	6,314	3,388	6,020	3,150	5,953
$n_H \cdot 10^4$ (moles)	0,112	0,125	0,146	0,163	0,185	0,198	0,202	0,224	0,245	0,260
$n_A \cdot 10^4$ (moles)	16,388	16,529	16,617	16,806	17,359	17,575	16,932	17,843	17,127	17,874
$V_{ads}$ (mm) (cm <sup>3</sup> )	36,636	37,002	37,199	37,622	38,860	39,343	37,304	39,543	38,341	40,013
$P/P_0$	0,101	0,113	0,131	0,147	0,166	0,178	0,182	0,201	0,221	0,234
$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)} \cdot 10^4$ (cm <sup>-3</sup> )	30,725	34,425	40,585	45,716	51,306	55,911	58,628	63,098	73,898	76,246

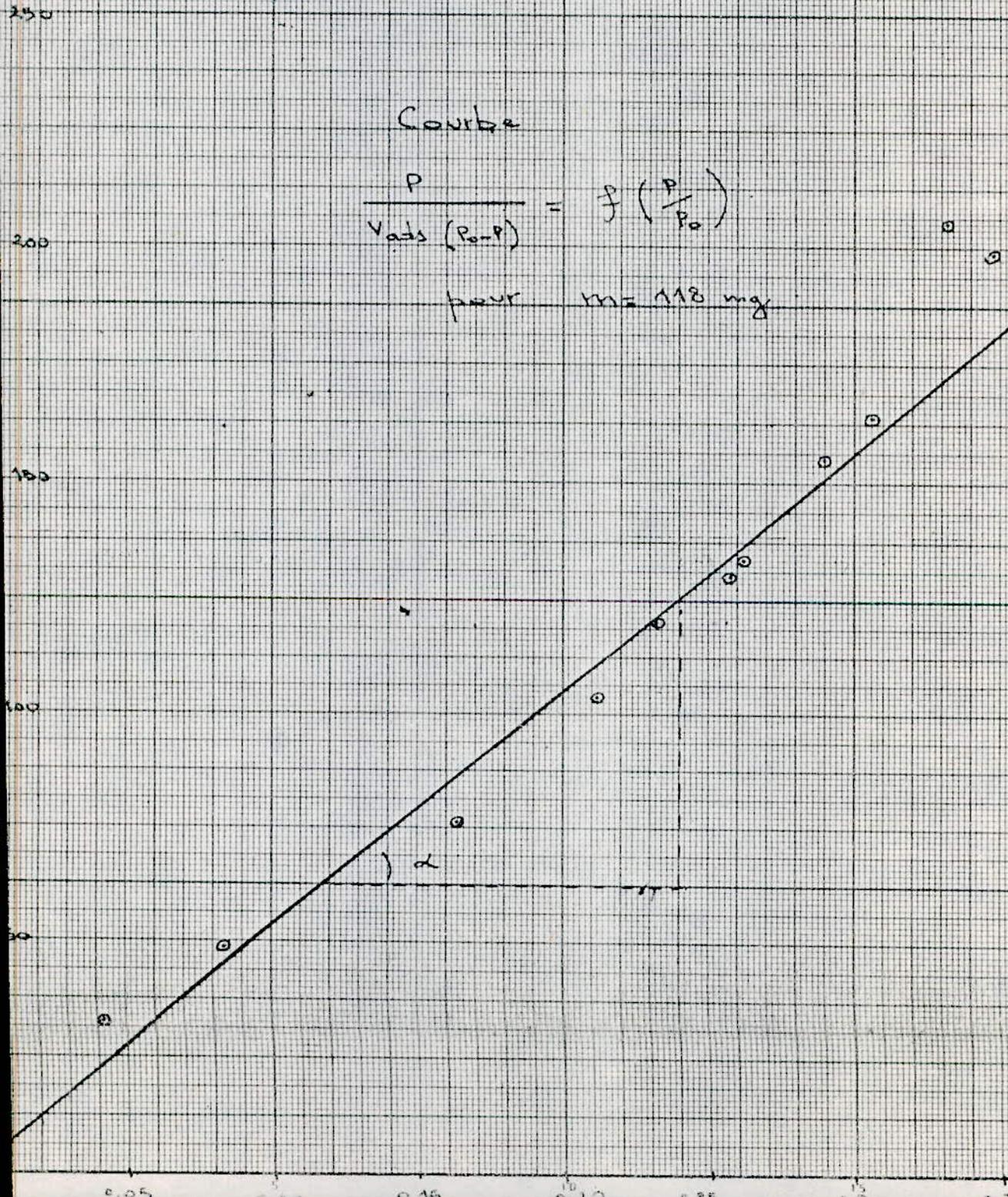
ESSAIS D'ADSORPTION . ( CALCULS )

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} \cdot 10^4$$

Courbe

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

pour  $m = 118 \text{ mg}$

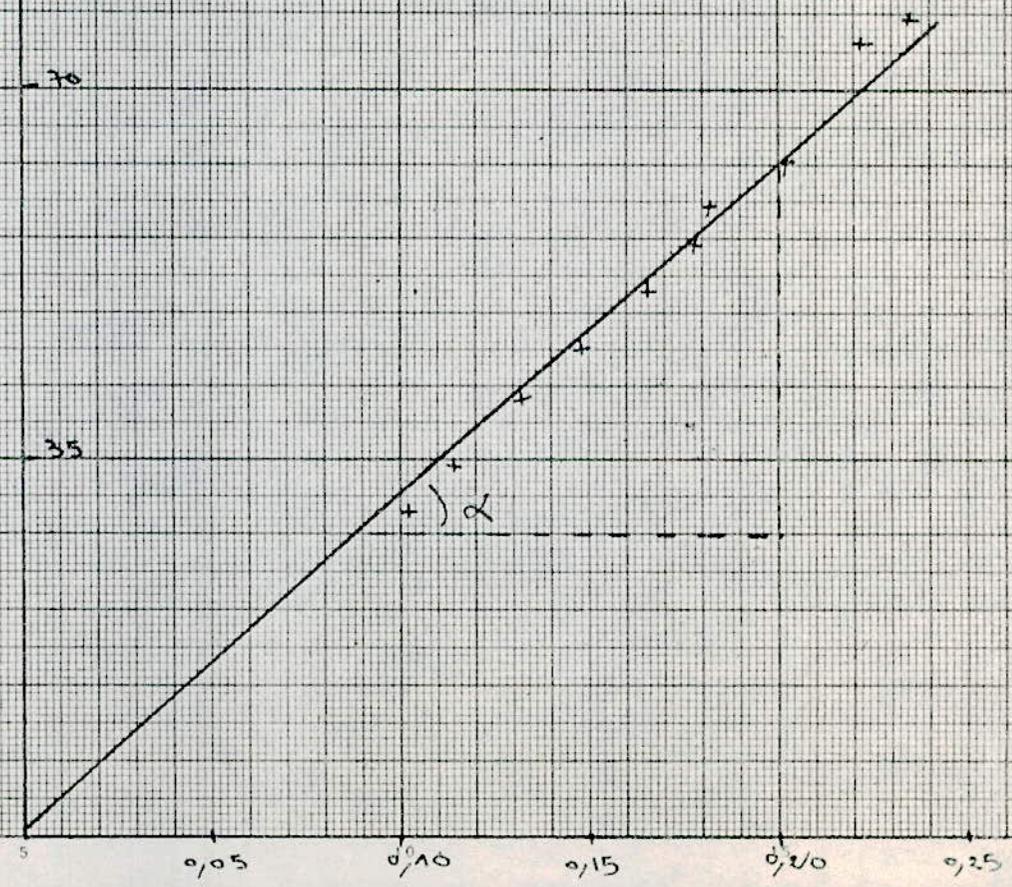


$$\frac{P}{V_{achs}(P_0 - P)} \cdot 10^4$$

Courbe

$$P \cdot V_{achs}(P_0 - P) = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

pour  $m = 209 \text{ mg}$



Pour les résultats des trois essais avec la masse  $m = 118$  mg ,

la courbe  $\frac{P}{V (P_0 - P)} = f ( P/P_0 )$

on a une pente : ( voir paragraphe II . 4. 1. 2 )

$$\frac{1}{V_m C} = D$$

et une ordonnée à l'origine :

$$\frac{C - 1}{V_m C} = P$$

$$C = \frac{P + D}{D}$$

$$\text{et } V_m = \frac{1}{P + D}$$

Pour la 1<sup>o</sup> masse  $m = 118$  mg

$$\text{tg } \alpha = P = \frac{5,1 \cdot 12,500 \cdot 10^{-4}}{6,1 \cdot 0,02} = 0,0523 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } V_m &= \frac{1}{0,0523 + 0,00025} \\ &= 19,029 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Le volume de la monocouche expérimenté en  $\text{m}^2/\text{g}$  d'adsorbant est

$$\begin{aligned} V_m &= \bar{V}_m \frac{1000}{118} \\ &= 19,029 \frac{1000}{118} \end{aligned}$$

$$V_m = 161,3 \text{ cm}^3/\text{g}$$

d'où la surface spécifique

$$\begin{aligned} S &= 4,37 V_m \\ &= 4,37 \cdot 161,3 \end{aligned}$$

et enfin

$$S = 704,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

Avec la seconde masse (  $m = 209 \text{ mg}$  ), on a d'après le graphe

$$\frac{P}{V_{\text{ads}} (P_0 - P)} = f \left( p / P_0 \right)$$

$$\text{tg } \alpha = P = \frac{5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{5,6 \cdot 0,02} = 0,0312$$

et une ordonnée à l'origine :

$$D = 7 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow v_n = \frac{1}{P + D} = \frac{1}{0,0312 + 1,7 \cdot 10^{-4}}$$

$$= 31,980 \text{ cm}^3$$

d'où

$$V_m = v_n \frac{1000}{209}$$

$$= 31,980 \frac{1000}{209}$$

$$V_m = 153,014 \text{ cm}^3/\text{g}$$

on tire la surface spécifique

$$S = 4,37 V_m$$

$$= 4,37 \cdot 153,014$$

$$S = 668,7 \text{ m}^2/\text{g}$$

## CONCLUSION :

Des deux surfaces spécifiques du charbon actif que nous avons, nous remarquons que l'écart entre elles n'est pas très grand puisqu'il n'est jugé comme tel que lorsqu'il dépasse la valeur de  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$

Ainsi les résultats sont jugés très satisfaisants, surtout si l'on sait que nous avons travaillé avec un vide pas très parfait ( 7 à 10 mm Hg ), et que pour les pressions et volumes que l'on relèvait, nous commettions des erreurs de lecture qui influent considérablement sur les résultats finaux puisque pour notre méthode de calcul, ces erreurs sont cumulatives .

Par ailleurs, pour un essai d'adsorption à blanc avec du gel de silice qui contenait encore beaucoup d'eau et ce malgré la désorption, nous avons remarqué que les variations de volume dans la partie droite de la burette sont très petites à cause du l'important diamètre de celle-ci; c'est pourquoi nous suggérons l'emploi de la burette à petit diamètre que nous avons fait faire.

De plus, l'appareil étant fait entièrement en verre et l'utilisation d'une quantité importante de mercure nous incite à recommander aux futurs utilisateurs de cet appareil de le manipuler avec d'innombrables précautions, car il suffit d'un robinet mis dans une position anormale pour entraîner une casse.

Enfin, nous espérons que cette réalisation servira non seulement aux étudiants qui seront appelés à manipuler dessus mais aussi aux gens qui recherchent dans le cadre de leurs analyses à déterminer une surface spécifique.

-oOo- B \_ I \_ B \_ L \_ I \_ O \_ G \_ R \_ A \_ P \_ H \_ I \_ E -oOo-

S.E. CHITOUR

Chemie des surfaces.

Introduction à la catalyse .

O P U 1981

H. DESTRIAU.

G. DORTHE

Cinétique et dynamique chimiques

R. BEN - AÏM

Technip 1981

HENRI GUERIN

Traité de manipulation et d'analyse des  
gaz.

MASSIN 1952

SJ. GREGG et K S W Sing

ADSORPTION,

SURFACE area and Porosity  
Academic Press

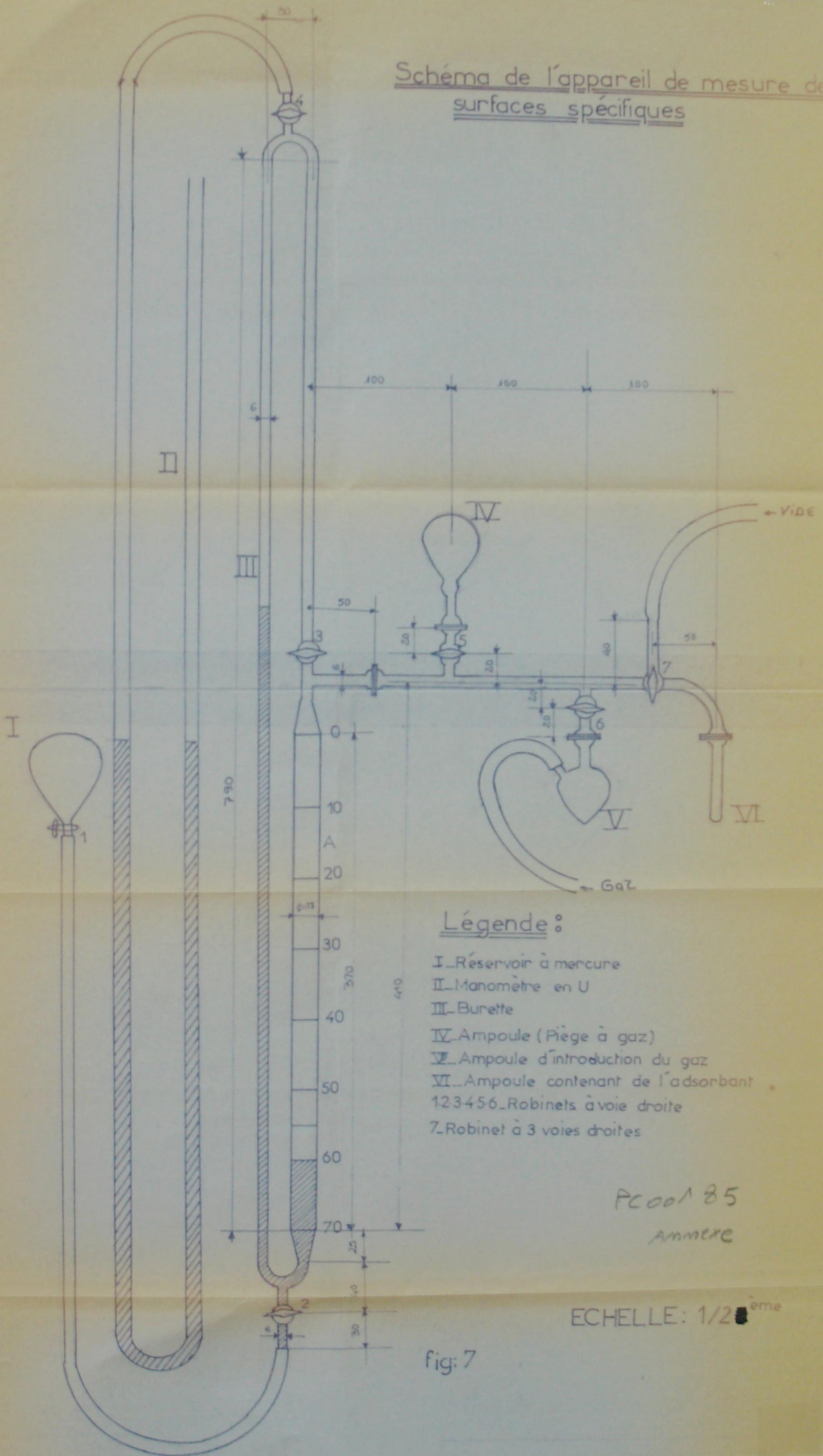
London 1967

D.M Young et A.D GROWELL

Physical adsorption of gases Butterworth and CO PO

Limited 1962

Schéma de l'appareil de mesure des surfaces spécifiques



Légende :

- I - Réservoir à mercure
- II - Manomètre en U
- III - Burette
- IV - Ampoule (Piège à gaz)
- V - Ampoule d'introduction du gaz
- VI - Ampoule contenant de l'adsorbant
- 1, 2, 3, 4, 5, 6 - Robinets à voie droite
- 7 - Robinet à 3 voies droites

PC00185  
Annexe

ECHELLE: 1/2<sup>ème</sup>

fig: 7

