

18/89

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1EX

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

### PROJET DE FIN D'ETUDE

#### S U J E T

CONCEPTION ET REALISATION D'UN  
APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE  
DE SURFACES SPECIFIQUES

Propose par :

Etudie par :

Dirige par :

Mr le Pr .S.E CHITOUR

T.MOKRANE

Mr le Pr .S.E CHITOUR

PROMOTION : JUIN 1989



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

**PROJET DE FIN D'ETUDE**

**S U J E T**

**APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE  
DE SURFACES SPECIFIQUES**

Propose par :

Etudie par :

Dirige par :

Mr le Pr .S.E CHITOUR

T.MOKRANE

Mr le Pr .S.E CHITOUR

**PROMOTION : JUIN 1939**

MEMBRES DU JURY

PRESIDENTE DU JURY :

M<sup>me</sup> N.MESBOUA

(MAITRE DE CONFERENCE)

JURY :

M<sup>r</sup> BELABBES

(PROFESSEUR)

M<sup>r</sup> CIESLAK

(MAITRE ASSISTANT)

M<sup>r</sup> KESSATSSIA

(PROFESSEUR)

M<sup>r</sup> CHITOUR

(PROFESSEUR)

DEDICACES

- A MES PARENTS
- A MES FRERES ET SOEURS
- A (MOHAMED ET TOUTE SA FAMILLE)
- A (FAYCAL ET TOUTE SA FAMILLE)

JE DEDIE CE TRAVAIL.

## REMERCIEMENTS

Ce travail à été effectué au département de Genie chimique de l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'ALGER, sous la direction de M<sup>eur</sup> S.E.CHITOUR, professeur a l'ENPA. Qu'il trouve, ici, l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils avisés qu'il ma prodigués, pour l'aide constant qu'il m'a apportée.

J'adresse mes remerciements à M<sup>me</sup> N.MESBOUA, MAITRE DE CONFERENCE a l'ENPA pour les conseils qu'elle m'a prodigués et pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie M<sup>eur</sup> R.BELABBES, Professeur a l'ENPA pour l'intéret qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également a M<sup>eur</sup> CIESLAK, MAITRE ASSISTANT a l'ENPA et a M<sup>eur</sup> KESSAISSA, Professeur à l'USTHB pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à :

- M<sup>eur</sup> OULD KADOUR
- M<sup>eur</sup> BOUAMOUD
- M<sup>eur</sup> SERIR Fayçal
- M<sup>eur</sup> OUAZIA Mohamed

## APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Le but de ce travail, est la réalisation d'un appareil gravimétrique, pouvant permettre l'établissement des équilibres d'adsorption de gaz sur des solides adsorbants ainsi que la détermination de leurs surfaces spécifiques.

## THE GRAVIMETER SET FOR SPECIFIC SURFACE MEASURE

The aim of this work, is the achievement of the gravimeter set which can help to establish the equilibrium of gas adsorption on adsorbat solids, and to determine their specific surfaces.

## SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

I. INTRODUCTION .....	1
II. ADSORPTION .....	2
II.1. DEFINITION .....	2
1. PHYSISORPTION .....	3
2. CHIMISORPTION .....	3
II.2. APPLICATION DE L'ADSORPTION .....	4
II.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	5
1. ISOTHERME TYPE I .....	5
2. ISOTHERME TYPE II .....	7
3. ISOTHERME TYPE III .....	7
4. ISOTHERME TYPE IV .....	7
5. ISOTHERME TYPE V .....	7
6. ISOTHERME TYPE VI .....	8
II.4. REPRESENTATION DES ISOTHERMES .....	9
1.1. EQUATION DE FREUNDLICH .....	9
1.2. EQUATION DE LANGMUIR .....	9
1.3. ISOTHERME D'ADSORPTION MONOCOUCHE MOBILE .....	11
1.3.1. MODELE DE HILL-EVERETT .....	11
1.3.2. EQUATION DE VOLMER .....	12
2.1. EQUATION DE B.E.T (multicouches) .....	13
2.2. EQUATION DE F.H.H (FRENKEL-HALSEY-HILL) .....	13
2.3. THEORIE DU POTENTIEL DE POLANYI .....	14
III. METHODES DE MESURES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	15
III.1. METHODES VOLUMETRIQUE .....	15
III.2. METHODES DYNAMIQUE (NELSON ET EGGERTSEN) .....	19
III.3. METHODES GRAVIMETRIQUES .....	21
1. BALANCES A RESSORT .....	21
2. MICROBALANCES ELECTRONIQUE .....	25
3. EFFET DE LA POUSSEE .....	27
4. EFFET DE LA TRANSPIRATION THERMIQUE .....	27

IV. METHODES DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES .....	28
1. METHODE B.E.T .....	28
2. METHODE POINT B .....	29
3. METHODE POINT UNIQUE .....	29
4. METHODE ABSOLUE DE HARKINS ET JURA .....	31
5. METHODE RELATIVE DE HARKINS ET JURA .....	32
PARTIE EXPERIMENTALE .....	33
V. CONSTRUCTION D'UN APPAREIL GRAVIMETRIQUE .....	35
V.1. APPAREILLAGE .....	35
V.2. DESCRIPTION DE CHAQUE PARTIE .....	36
V.2.1. RAMPE A VIDE .....	36
V.2.2. BALLONS .....	36
V.3. MESURE DE PRESSION .....	38
V.4. MESURE DU VIDE .....	38
1. VIDE PRIMAIRE .....	38
2. VIDE SECONDAIRE .....	39
V.5. RESSORT .....	41
V.6. REALISATION DU VIDE .....	41
V.6.1. POMPE PRIMAIRE .....	43
V.6.2. POMPE SECONDAIRE .....	45
V.7. ROBINETS A VIDE .....	45
V.8. FOUR .....	48
V.9. CATHETOMETRE .....	49
V.10. SUPPORT .....	49
V.11. SECURITE .....	49
- PROTOCOLE OPERATOIRE POUR UNE MANIPULATION D'ADSORPTION .....	51
- RESULTATS ET CALCULS .....	53

SYMBOLES

- $\Gamma$  : Concentration superficielle
- $A_S$  : Surface molaire
- $a_S$  : Surface moléculaire
- $P$  : Pression à l'équilibre
- $P_0$  : Pression de saturation
- $\mathcal{E}$  : Différence du potentiel chimique
- $\gamma_0$  : Distance entre les molécules à l'équilibre
- $N$  : Nombre d'avogadro
- $Z$  : Distance entre la molécule adsorbée et la surface
- $\mu$  : Potentiel chimique
- $R$  : Constante des gaz parfaits
- $T$  : Température
- $K$  : Constante
- $\varphi$  : Potentiel d'adsorption (interaction)

## I. INTRODUCTION

Nous savons que l'état d'un système est déterminé par la température, la pression et la concentration.

En fait dans les systèmes hétérogènes ce qui se passe aux interfaces de séparation des phases constitue un quatrième élément de détermination de cet état; Dans cette région, se développent des actions qui confèrent, à l'ensemble du système, des propriétés et une réactivité qui ne se rencontrent pas dans les phases solides, liquides ou gazeuses, isolées.

Cette réactivité particulière reste en général localisée dans une couche mince "entourant" le solide sans se propager à l'intérieur de celui-ci.

Lorsque les interactions entre les deux phases, solide et gaz ou solide et liquide, sont fortes, la phase superficielle peut induire des modifications chimiques qui sont à la base des processus catalytiques, lorsque les interactions sont faibles, le solide peut agir comme desséchant ou comme décolorant, et d'importants procédés de technologie chimique font intervenir ces actions.

Depuis que les chimistes et physiciens ont pressenti l'importance des propriétés de surface, ils se sont efforcés de déterminer la valeur absolue de la surface développée par le solide pulvérulent.

De nombreuses techniques furent proposées, et il s'avéra que l'adsorption physique à basse température de gaz relativement inertes tels que l'azote, l'argon, le krypton présentaient des possibilités intéressantes.

## ADSORPTION

### II. L'ADSORPTION

II.1. L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des solides pulvérulents ou poreux, des solutions, appelées "adsorbants" retiennent à leurs surfaces des molécules, ions en phase gazeuse ou liquides appelés "adsorbats".

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux de nature différentes

- Solide plongé dans une solution ou entouré d'un gaz
- Surface de contact de deux liquides non miscibles ou d'un liquide et d'un gaz

Et qui se caractérisent par une différence de concentration entre celle de l'interface des deux phases et celle des phases volumiques.

Nous nous limiterons au cas de l'adsorption des gaz par les solides.

Du point de vue thermodynamique l'adsorption d'un gaz par un solide s'effectue à température constantes.

Il lui correspond généralement une diminution d'entropie et d'enthalpie libre, elle s'accompagne donc d'un certain dégagement de chaleur (énergie) c'est la chaleur d'adsorption.

La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux classes différentes d'adsorption :

- 1- La physisorption
- 2- La chimisorption

## ADSORPTION

### II.1.1. LA PHYSISORPTION

C'est le cas de l'adsorption où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant sont des forces de types "VAN DER WAALS" du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides, donc c'est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilo-calories par môle généralement inférieures à dix (10) kilo-calories par mole (Kcal/môle).

La physisorption consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de température.

Dans ce cas la réversibilité de l'opération est totale, c'est-à-dire par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées (dégazage, ou désorption).

L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise instantanément dès la mise en contact du gaz sur le solide, par augmentation de la pression de l'adsorbat on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées. L'adsorption physique n'a généralement pas de spécificité.

### II.1.2. LA CHIMISORPTION

La chimisorption met en jeu des énergies en général supérieure à dix (10) kilo-calories par mole, elle se traduit par la formation de véritable liens chimique entre la surface du solide et les molécules adsorbées.

L'adsorption chimique est donc spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les molécules en présence peuvent contracté avec le solide.

Dans ce cas, la surface de l'adsorption se garnit au maximum d'une couche monomoléculaire d'adsorbat chimisorbée.

## ADSORPTION

### II.2. APPLICATION DE L'ADSORPTION

L'adsorption a de nombreuses applications :

- En physisorption
  - Purification et séparation des gaz
  - Mesure des aires spécifiques

La chimisorption phénomène essentielle de la catalyse hétérogène intervient dans la grande industrie chimique notamment en synthèse chimique et pétrochimique (synthèse de l'ammoniac, du méthanol, synthèse de Fischer Tropsh).

L'adsorption peut expliquer certains phénomènes rencontrés en chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide.

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser au phénomène de l'adsorption physique et plus précisément aux méthodes permettant d'évaluer les surfaces spécifiques.

L'aire spécifique est la surface réelle externe du solide adsorbant par unité de masse de celui-ci exprimé en général en mètre-carré par gramme ( $m^2/g$ ).

Les principales méthodes de mesure de la surface spécifique de solides sont fondées sur la détermination expérimentale des courbes d'adsorption physique d'un gaz, les molécules de ce gaz ont une surface connue.

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

### II.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption est l'équation qui établit une relation entre la quantité de gaz adsorbée en masse ou en volume et la pression du gaz à température constante correspondant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé à la surface du solide et celui en phase gazeuse.

Les isothermes d'adsorption sont en général représentées sous forme de courbes, en ordonnée la quantité de gaz absorbée et en abscisse la pression relative.

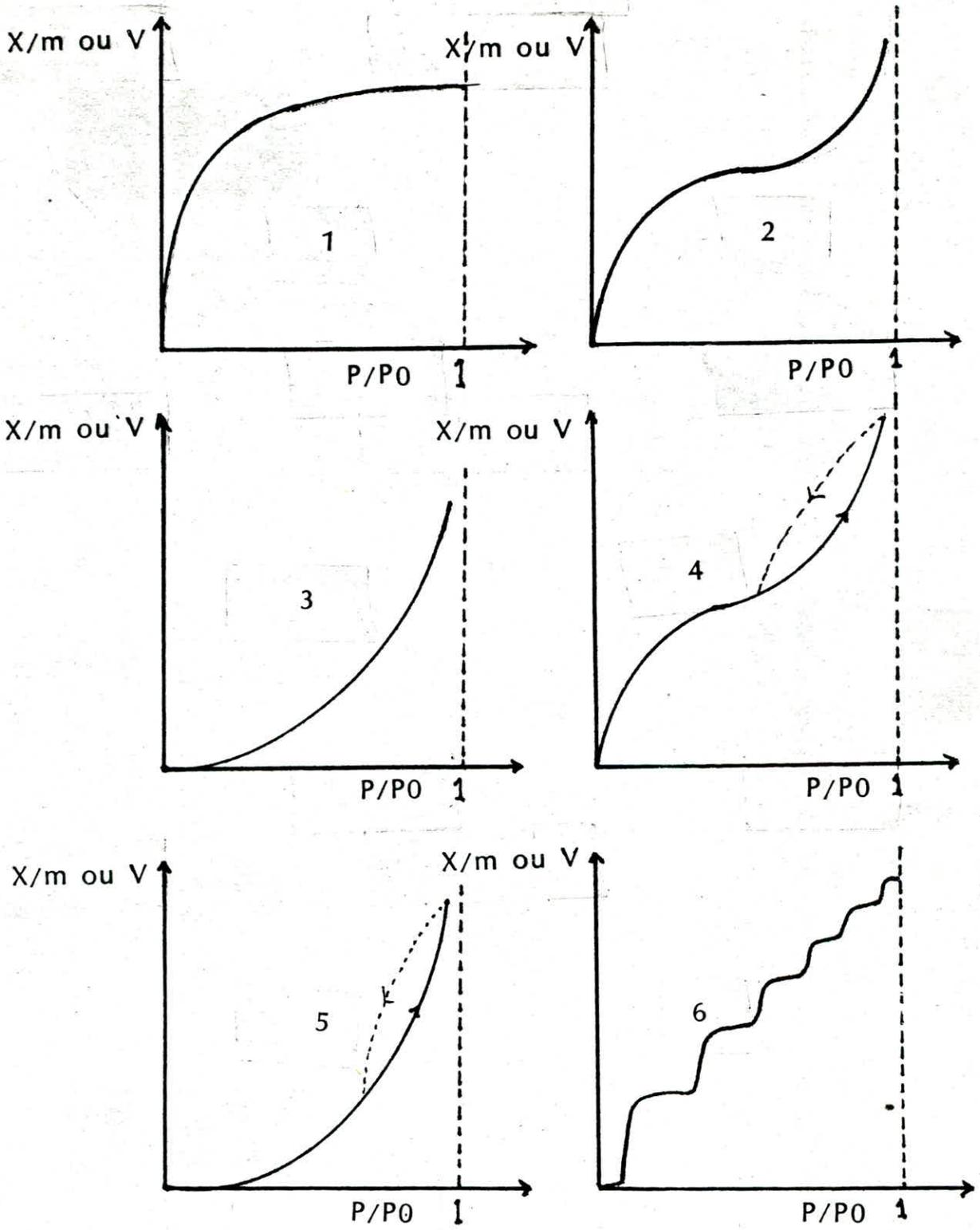
Brunauer, Deming, Deming et Teller [1], trouvent que toutes les isothermes d'adsorption sont en accord avec un des cinq (5) types d'isothermes suivants.

#### II.3.1. ISOTHERME DU TYPE I (figure II.3.1)

Ce type d'isotherme se rencontre lorsque l'adsorption est limitée à une seule couche monomoléculaire, cette isotherme est rencontrée aussi bien en adsorption physique qu'en adsorption chimique où l'asymptote à la quantité limite indique que toute la surface offerte par l'adsorbant est occupée.

Dans le cas de l'adsorption physique, l'isotherme du type I a lieu dans le cas d'une poudre possédant des micropores dont la taille n'excède pas de beaucoup le diamètre moléculaire de l'adsorbat.

FIGURE 2.3



## ISOTHERMES D'ADSORPTION

### II.3.2. ISOTHERME DU TYPE II (figure II.3.2)

Ce type d'isotherme est fréquemment rencontré lorsque l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuse ou sur des poudres dont le diamètre des pores est beaucoup plus grand que celui des micropores.

Le point d'inflexion de cette isotherme donne généralement le point le plus proche de la première monocouche adsorbée.

### II.3.3. ISOTHERME DU TYPE III (figure II.3.3)

Ce type est caractérisé principalement par la chaleur d'adsorption qui est plus faible que la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat et qui indique la formation d'une couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption avant que la première couche ne soit complètement recouverte, ceci est dû à la non homogénéité de la surface et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attractions sont les plus intenses.

### II.3.4. ISOTHERME DU TYPE IV (figure II.3.4)

Ce type d'isotherme a lieu sur les adsorbants poreux dont le diamètre des pores est compris entre 15 - 1000 Angstrom ( $\text{A}^\circ$ ).

La pente de la courbe augmente avec la pression indiquant que les pores sont complètement remplis par l'adsorbant.

La courbe représentant cette isotherme est similaire à celle du type II et le point d'inflexion indique aussi que la monocouche est complète en ce point.

### II.3.5. ISOTHERME DU TYPE V (figure II.3.5)

Ce type d'isotherme résulte lors des faibles interactions entre adsorbat-adsorbant, il est similaire à l'isotherme du type III.

Cependant l'isotherme du type V a lieu sur des adsorbants poreux dont le diamètre des pores est le même que celui du type IV.

ISOTHERMES D'ADSORPTION

**II.3.6. ISOTHERME DU TYPE VI (figure II.3.6)**

Il y a lieu de citer l'isotherme "type VI" cité par SING et par DUVAL et THOMY, qui est le résultat de l'adsorption de gaz rares sur une surface uniforme (face cristallographique parfaite), il consiste en une série de "marches" chacune d'elles correspond à la formation d'une couche d'épaisseur monomoléculaire.

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

### II.4. REPRESENTATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

#### II.4.1. LES ISOTHERMES DE TYPE I (les 4 modèles)

Les isothermes d'adsorption peuvent être représentés sous forme d'équations mathématiques, pour cela de nombreux chercheurs ont proposé des équations empiriques en tenant compte d'un certain nombre d'hypothèses.

##### II.4.1.1. EQUATION DE FREUNDLICH [2] (Equation de la monocouche)

FREUNDLICH a proposé l'équation empirique suivante pour l'adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées.  $X/m = K.P^n$  2.4.1.1 (figure 4.1).

où X : La quantité de gaz adsorbée en (mg) ou en ml (TPN)\*

m : La masse de l'échantillon solide sur lequel l'adsorption a lieu

P : La pression à l'équilibre

K et n sont deux constantes expérimentales positives dépendantes de la température et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé, la constante n est toujours inférieure à un (01) ( $0,3 \leq n \leq 0,5$ ).

Cette équation représente bien les isothermes du type I, mais elle est très peu applicable car elle n'est valable que pour un domaine réduit de pression.

##### II.4.1.2. EQUATION DE LANGMUIR [2] (Equation de la monocouche)

La théorie de LANGMUIR est basée sur les hypothèses suivantes :

1/ L'adsorption se produit sur des Centres d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique, et que chaque centre d'adsorption ne peut fixer seulement une molécule de gaz.

On suppose de plus que la surface est énergétiquement uniforme.

(\*) : Température et Pression normales.

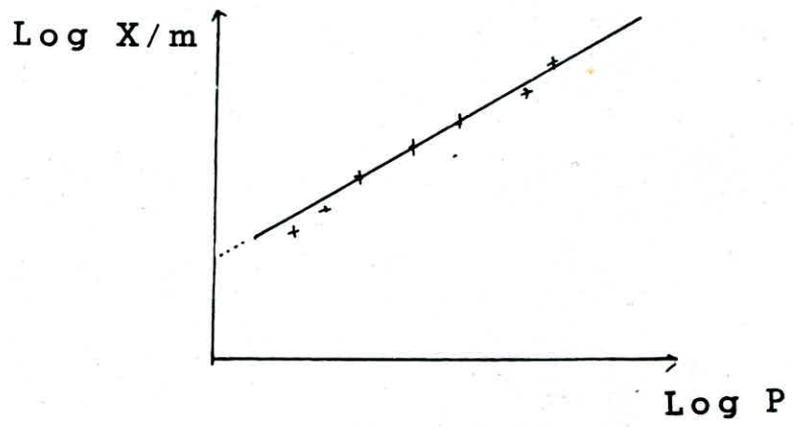


FIGURE 4.1

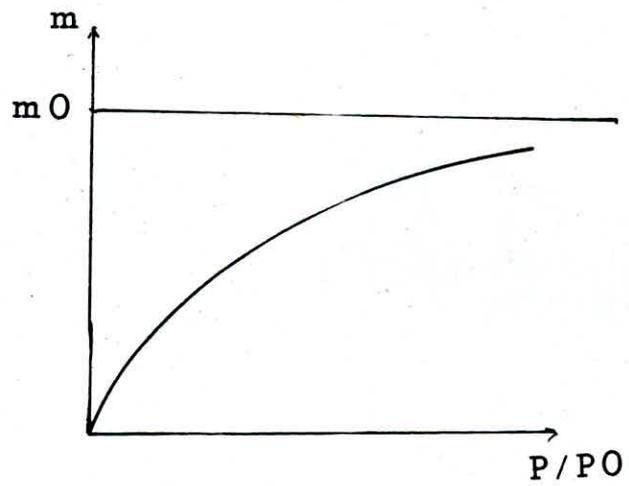


FIGURE 4.2

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

2/ Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

3/ Le nombre des centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface donnée.

Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

4/ Chaque centre d'adsorption peut se lier à chaque molécule d'une seule façon, de sorte que l'énergie de liaison présente une valeur caractéristique d'un centre donné pendant le temps d'existence d'une molécule en état adsorbé, le caractère et la solidité de son lien avec le centre d'adsorption ne change pas.

L'équation proposée est la suivante :  $m = m_0 \frac{b \cdot P}{1 + bP}$  2.4.2.2

où  $b = \frac{\alpha}{\beta} \sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot K T}$  avec  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes et  $K$  la constante de BOLTZMAN

$m_0$  : La masse de gaz de la monocouche complète.

**II.4.1.3. ISOTHERME D'ADSORPTION MONOCOUCHE MOBILE****II.4.1.3.1. MODELE DE HILL-EVERETT**

Ce modèle s'applique lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

- Soit l'équation de Gibbs qui s'écrit dans le modèle présent

$$d\varphi = R \cdot T \cdot \Gamma \cdot d \ln(P) \quad (1)$$

- Si nous considérons ce système comme un gaz parfait

$$\varphi \cdot A_S = n_S \cdot RT \quad (2)$$

Pour une (1) mole l'équation s'écrit

$$\varphi \cdot d_S = RT \quad (3)$$

$$\varphi = 1/a_S \cdot RT = \Gamma \cdot RT \quad (4)$$

$$d\varphi = RT \cdot d\Gamma \quad (5)$$

$$L'identification RT \cdot \Gamma \cdot d \ln P = RT \cdot d\Gamma \quad (6)$$

$$\implies d \ln P = d \ln \Gamma \quad (7)$$

$$\implies \Gamma = KP \quad (8)$$

C'est l'isotherme d'HENRY.

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.4.1.3.2. EQUATION DE VOLMER

L'équation de VOLMER s'applique pour le cas de l'adsorption avec interaction des molécules adsorbées, le modèle HILL.EVERET est adopté sauf que l'interaction des molécules obéissant à une équation d'état de VAN DER WAALS à deux dimensions.

$$(\psi + \alpha/a^2)(a - a_\infty) = R.T$$

$a$  : Surface couverte par mole

$\alpha$  : Constante de VAN DER WAALS

$a_\infty$  : " Cosurface "

On pose  $\Gamma = 1/a$                        $\Gamma_\infty = 1/a_\infty$

L'équation (8) devient

$$\psi = RT / (a - a_\infty) - \alpha/a^2 = (RT / (1/\Gamma - 1/\Gamma_\infty)) - (\alpha / (1/\Gamma^2)) \quad (10)$$

En dérivant l'équation (10) et en l'identifiant avec l'équation (1), en posant

$$\Gamma / \Gamma_\infty = \theta \text{ avec } 0 \leq \theta \leq 1 *$$

L'expression de l'isotherme s'écrit

$$P = K.\theta / (1-\theta) \exp(\theta / (1-\theta) - (2.\alpha.\Gamma.\theta / RT))$$

Si  $\alpha = 0$  alors  $P = K.(\theta / (1-\theta)) \exp(\theta / (1-\theta))$

C'est l'expression de l'isotherme de VOLMER.

(\*)  $\leq$  : Inférieur ou égal

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.4.2.1. EQUATION DE B.E.T (Equation en multicouches)(2)

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une équation applicable dans le cas de l'adsorption polymoléculaire en développant la théorie de Langmuir avec une hypothèse supplémentaire qui est la possibilité d'existence de couches superposées de différentes épaisseurs.

L'équation proposée est

$$V = ( V_m \cdot C \cdot P ) / ( ( P_0 - P ) ( 1 + ( C - 1 ) P / P_0 ) ) \quad 2.4.3.1.$$

où  $V$  : Le volume de gaz adsorbée à la pression  $P$  sur le solide ramené aux conditions normales de température et de pression ( C.N.T.P )

$V_m$  : le volume nécessaire pour former la première monocouche ramené aux ( C.N.T.P )

$C$  : est une constante.

L'équation de B.E.T est toujours applicable mais dans un domaine réduit de pression  $0,05 < P/P_0 < 0,35$

II.4.2.2. EQUATION F.H.H (FRENKEL-HALSEY-HILL)(2)

Le système étudié est constitué par une lame de liquide adsorbée sur une épaisseur  $h$  à la surface d'un solide semi-infini.

Ce film contient  $(\Gamma)$  (mole/cm<sup>2</sup>) et a une densité  $N_L = \Gamma/h$ .

L'adhérence des molécules est due aux forces de VAN DER WAALS dérivant d'un potentiel.

$$\varphi = (\mathcal{E} \cdot r_0^6 \cdot N \cdot \pi / 3 \cdot Z^3) - (\mathcal{E} \cdot r_0^{12} \cdot N \cdot \pi / 45 \cdot Z^9)$$

La différence de potentiel chimique entre une molécule adsorbée et une mole de liquide s'écrit  $\mu - \mu_L = RT \cdot \ln(P/P_0)$

## ISOTHERMES D'ADSORPTION

Qui est due à une différence d'énergie interne

$$\mu - \mu_L = \bar{U}_S - \bar{U}_L = \Psi_S - \Psi_L$$

$$\Psi_S - \Psi_L = (\mathcal{E} \cdot r_0^6 \cdot N \cdot \pi / 3 \cdot h^3) - (\mathcal{E} \cdot r_0^6 \cdot N_L \cdot \pi / 3 \cdot h^3)$$

$$\ln(P/P_0) = -A/r^3$$

avec  $A = (\mathcal{E} \cdot r_0^6 \cdot N \cdot \pi - \mathcal{E} \cdot r_0^6 \cdot N_L \cdot \pi) / 3 RT$

II.4.2.3. THEORIE DU POTENTIEL DE POLANYI [2]

Nous savons que les forces s'exerçant sur une molécule gazeuse au voisinage d'un solide diminue lorsque la distance augmente. Cette force peut être mesurée en un point (B) par un potentiel d'adsorption défini comme étant le travail de cette force lorsque la molécule est amenée depuis la phase gazeuse au point (B).

On admet que la couche est liquide

Soit  $\mu_s$ : Le potentiel chimique de référence du gaz à la pression de vapeur saturante ( $P_0$ ).

$\mu$ : Le potentiel chimique du gaz adsorbé à la pression (P).

$$\mu = \mu_G^0 + RT \ln P_0$$

$$\mu = \mu_G^0 + RT \ln P$$

La différence  $\mu_s - \mu = RT \ln(P_0/P)$  et soit  $\phi_0 = X / \rho$

$\phi_0$ : Le volume adsorbé à l'équilibre

X: La masse adsorbée à l'équilibre

$\rho$ : La densité du liquide à la température T de l'adsorption.

Nous définissons donc une courbe équipotentielle  $\mathcal{E}_x = RT \cdot \ln P_0 / P$

La couche adsorbée peut être représentée par une courbe appelée caractéristique  $\mathcal{E} = f(\phi)$ .

Cette courbe peut être tracée à partir d'un isotherme expérimental.

METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

**III METHODES DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Il existe en fait plusieurs méthodes qui nous permettent d'établir les isothermes d'adsorption, parmi ces méthodes nous distinguons

- 1/ Les méthodes volumétriques
- 2/ Les méthodes dynamiques
- 3/ Les méthodes gravimétriques
- 4/ Les méthodes d'adsorption en solution
- 5/ Les méthodes de perméamétrie.

Toutes ces méthodes ont un même but qui est la détermination de la quantité de gaz adsorbée, mais chacune d'elles diffère par sa technique de mesure.

Le principe de la mesure des isothermes d'adsorption est de relier un signal à la quantité adsorbée.

Nous allons traiter dans ce qui suit les trois premières méthodes car elles sont les plus utilisées.

**III.1. METHODE VOLUMETRIQUES**

Ces méthodes consistent à relier un signal à une quantité volumique de gaz adsorbée, donc c'est la mesure du volume adsorbé en  $\text{cm}^3$ , le principe de la mesure est le suivant :

- Soit que l'on parte d'une quantité de gaz, c'est-à-dire d'un volume connu à une pression et une température données, puis agir sur le volume de l'enceinte à l'aide d'un piston de manière à faire varier la pression et donc la pression relative, chaque déplacement du piston correspond à une variation chiffrée de volume et chaque quantité d'adsorbat disparue correspond à une quantité adsorbée.

METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

- Ou soit que l'on injecte dans l'enceinte de volume étalonné contenant l'échantillon des quantités connues de gaz, la différence d'évolution de pression entre l'enceinte avec et sans échantillon correspond à la quantité adsorbée.

Plusieurs types d'appareils volumétrique ont été élaborés pour des mesures d'adsorption dont la variation est limitée, cependant tout système d'adsorption sous vide est composé des éléments principaux suivants :

- Un groupe de pompage (primaire et secondaire) pouvant donner un vide d'au moins  $10^{-6}$  mm Hg\*\*
- Deux ou plusieurs enceintes contenant les gaz différents à adsorber
- Une chambre à échantillon où se fait l'adsorption
- Des volumes calibrés
- Des manomètres et des jauges à vide (Pirani; Mc Leods)
- Un bain thermostaté pour l'adsorption d'échantillon liquide
- Un Dewar pour faire les adsorptions à basses températures

La figure (3.1) nous montre un appareil volumétrique d'adsorption sous vide, classique pour l'adsorption de l'azote. Les volumes  $V_a$ ,  $V_b$ ,  $V_c$  sont soigneusement calibrés avant leurs misent en place, l'ensemble de ces trois volumes constituent la burette à gaz qui est généralement thermostatisée.

Avant chaque essai le volume mort de la cellule contenant l'échantillon ( $V_v$ ) doit être déterminé à l'aide de l'hélium, gaz non condensable dans les conditions expérimentales, de même pour le volume mort de la tubulure ( $V_m$ ) qui est un volume constant est déterminé par l'introduction de l'hélium à travers la vanne (2) dans la tubulure de transport qui correspond à la tubulure hachurée dans la figure (3.1).

L'ajustement du mercure par la vanne (8) se fait avant et après l'introduction de l'hélium.

(\*\*) : Millimètre de mercure

# APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES ADSORPTION

FIGURE 3-1

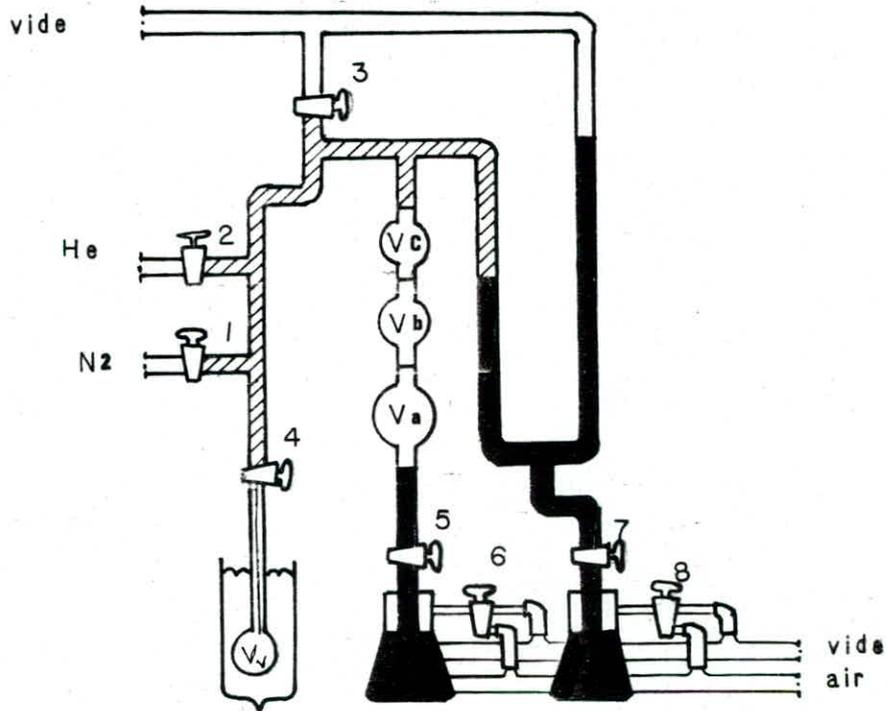
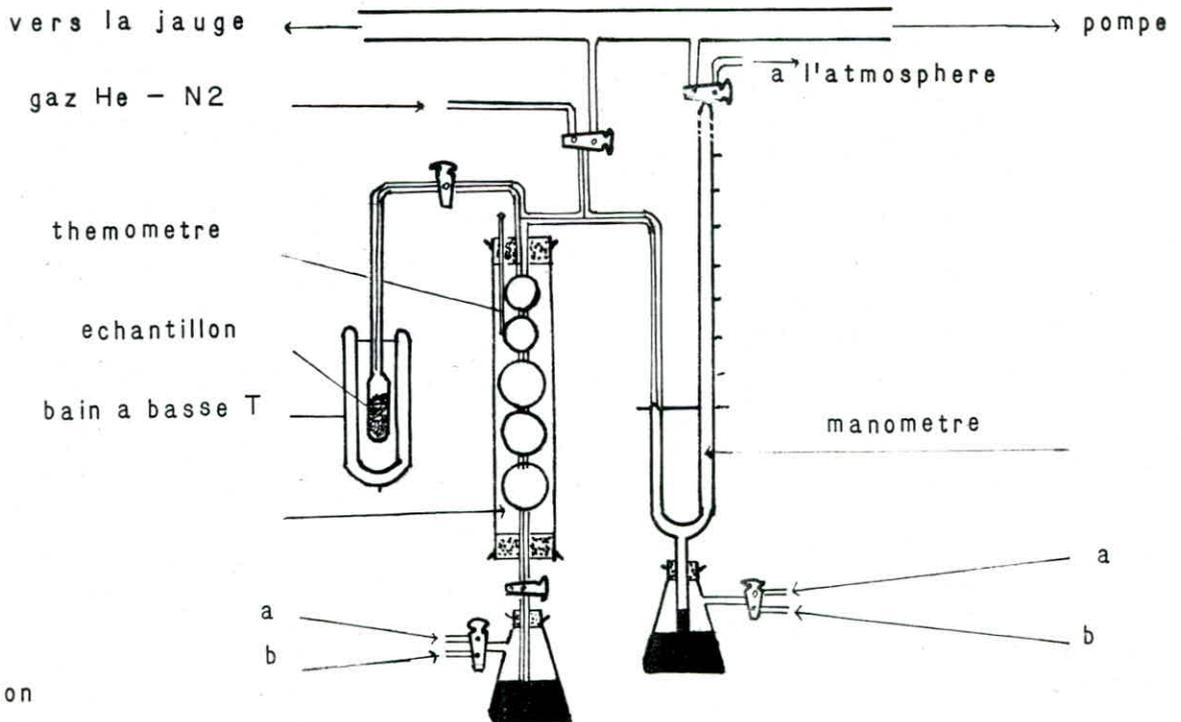


FIGURE 3-2



a: Pression

b: Vide

## METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.1.1. CALCUL DE LA QUANTITE ADSORBEE

Après l'introduction de l'hélium la pression est lue comme étant la différence de niveau du mercure des branches du manomètre. puis lorsque la vanne (5) est ouverte le niveau de mercure passe jusqu'au premier trait au dessus du volume  $V_a$  entraînant ainsi une variation de pression, soit  $P'$  la nouvelle pression.

Pour un gaz idéal nous avons :

$$\begin{aligned} P(V_m+V_a+V_b+V_c) &= P'(V_m+V_b+V_c) \\ \text{d'où } V_m &= (PV_a - (P-P')(V_b+V_c)) / (P'-P) \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

Il en est de même pour le calcul du volume de la cellule ( $V_V$ ), volume non occupé par l'adsorbant.

Une fois le dégazage effectuée par l'action de la température pendant une dizaine d'heures, les mesures d'adsorption peuvent commencer en admettant le gaz adsorbable jusqu'au niveau inférieur du volume  $V_a$ , la vanne (5) étant ouverte et en ramenant le niveau du mercure du manomètre jusqu'au trait de référence.

Le volume initial du gaz dans l'appareillage est alors ( $V_a+V_b+V_c+V_m$ ) comme la burette et la tubulure de transport ne sont pas à la même température, il est donc nécessaire de ramener tous les volumes aux conditions normales de température et de pression, il en est de même pour le volume libre ( $V_V$ ) de la cellule qui est sous un bain d'azote liquide à (-196°C).

En ouvrant la vanne (4) le volume devient ( $V_a+V_b+V_c+V_m+V_V$ ) après établissement de l'équilibre à une pression  $P'$  indiquée par le manomètre, le volume de gaz adsorbé est donné par la différence entre le volume initial et le volume final, pour avoir d'autres volumes adsorbés à d'autres pressions il suffit d'admettre le mercure dans la burette par la vanne (5) jusqu'aux traits aux dessus des volumes  $V_b$  et  $V_c$ .

Comme les volumes des ampoules  $V_b$  et  $V_c$  sont connus. Nous pouvons déterminer le volume adsorbé par la relation (3.1.1).

La figure 3.2 nous montre un schéma de l'appareil volumétrique d'adsorption d'EMMETT [3].

METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.2. METHODES DYNAMIQUES

Les méthodes dynamiques sont des méthodes particulières de détermination des isothermes d'adsorption qui ne nécessitent pas un vide dans l'appareillage. On peut donc doser le gaz adsorbé en utilisant un système de détection emprunté à la chromatographie en phase gazeuse (4).

**METHODE DE NELSON ET EGGERTSEN [1]**

Soit un écoulement continue d'un flux de gaz généralement constitué d'un gaz porteur telque l'hélium (He) et d'azote (N<sub>2</sub>) dont les proportions sont bien connues à travers un lit d'adsorbant sous forme de poudre immergé dans un bain d'azote liquide.

Moyennant un détecteur approprié, les variations de la composition de l'effluent gazeux sont ainsi détectées et enregistrées par un enregistreur lors de l'adsorption et la désorption lorsque la cellule est immergée dans le bain ou mise hors du bain respectivement, les surfaces des pics ainsi obtenus sont proportionnelles à la quantité d'azote adsorbé ou désorbé.

La figure (3.3) nous montre l'allure du chromatogramme obtenue lors de cette experience.

où  $t_0$  : temps correspondant à la mise de la cellule dans un bain d'azote liquide.

$t_1$  : le temps de retrait du bain.

La figure (3.4) nous montre un schéma simplifié d'un appareil utilisant la méthode dynamique.

Dés que la cellule à échantillon est mise dans un bain d'azote liquide l'adsorption commence, le détecteur (D<sub>2</sub>) capte l'augmentation de la concentration de l'hélium, une fois l'adsorption est complète on atteint l'équilibre, le détecteur (D<sub>2</sub>) détecte la même concentration que celle détectée par le détecteur (D<sub>1</sub>) et le signal retourne à zéro. Lorsque le bain est retiré, la désorption commence le détecteur D<sub>2</sub> capte l'augmentation de la concentration de l'azote (N<sub>2</sub>), en fin de désorption le détecteur (D<sub>2</sub>) capte la même concentration que celle détectée par le détecteur (D<sub>1</sub>) le signal retourne à zéro.

APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES  
ADSORPTION

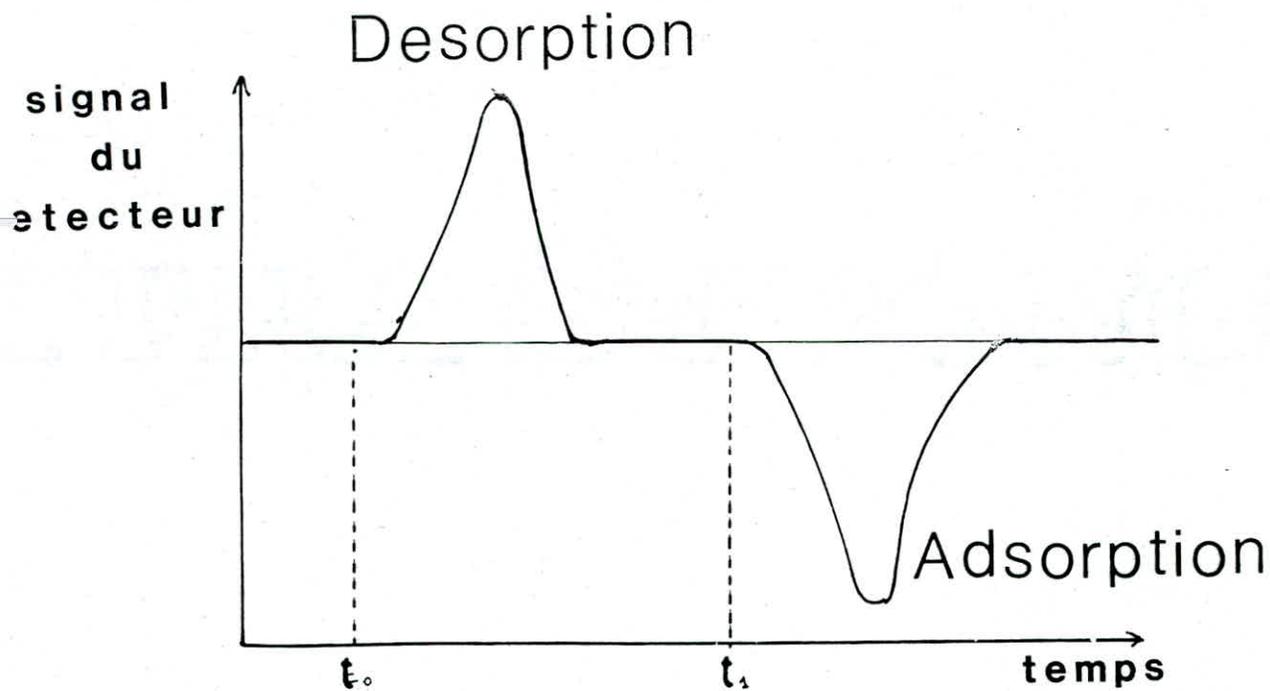


Figure 3-3

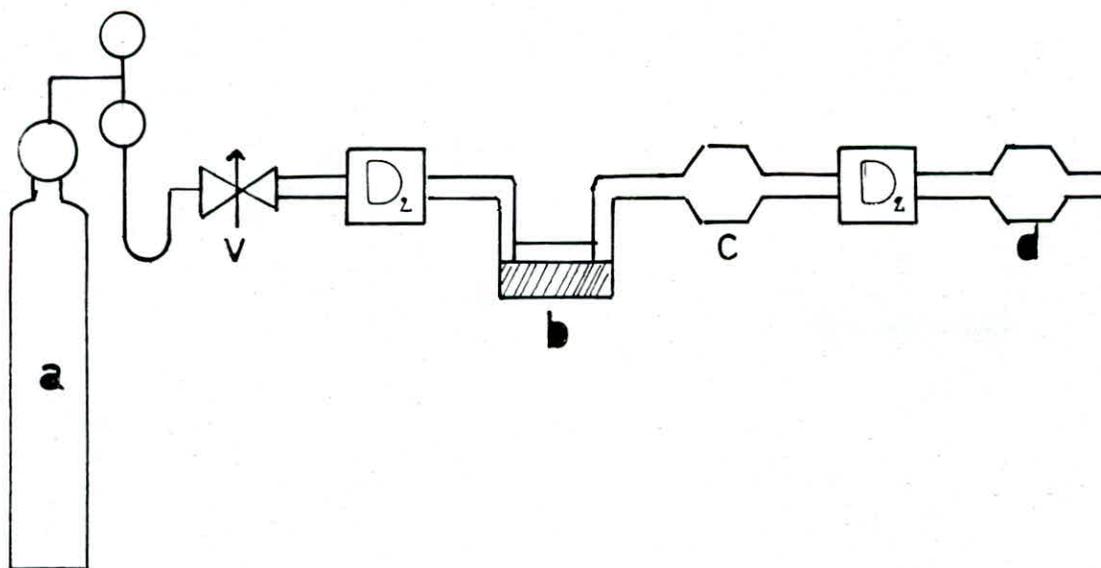


Figure 3-4

## METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le volume C est un segment de tube large utilisé pour diminuer la vitesse d'écoulement linéaire du gaz pour assurer le retour à la température ambiante avant d'arrivée au détecteur ( $D_2$ ), le même volume (d) est placé après le détecteur ( $D_2$ ) afin d'éviter l'aspiration de l'air dans le détecteur.

### III.3.METHODES GRAVIMETRIQUES

Les méthodes gravimétriques sont les méthodes qui relèvent à la gravimétrie qui est une mesure pondérale de la quantité adsorbée.

Les méthodes gravimétriques sont parmi les méthodes les plus précises et les plus employées, mais elles ont des inconvénients qui résident dans la lenteur des opérations et leur multiplicité. Nous allons nous intéresser aux méthodes gravimétriques associées à l'adsorption pour la détermination des isothermes d'adsorption.

Les méthodes gravimétriques consistent à mesurer le signal d'augmentation de masse de l'échantillon qui représente la quantité adsorbée à une pression et une température connues. Les gaz adsorbables utilisées par cette méthodes sont l'azote ( $N_2$ ), L'argon (Ar) et l'hélium (He) à basse température.

Les méthodes gravimétriques sont bien adaptées pour l'adsorption de vapeurs tels que l'eau, le benzène, les alcools, les cétones, ...etc, et ces méthodes conviennent d'autant mieux que les masses molaires des adsorbats sont élevées.

Il existe cependant plusieurs types d'appareils gravimétriques associées à l'adsorption qui diffèrent par la technique de pesée.

#### III.3.1.METHODES UTILISANT LES BALANCES A RESSORT (spring-balance)

C'est une ancienne méthode, dont l'appareillage à été conçu pour la première fois par Mc BAIN et BAKR en 1926 représenté dans la figure (3.5). [5]

La pièce essentielle de cet appareil est un ressort hélicoidale en quartz formé par plusieurs fibres identiques, appelé généralement "peson", ce peson est librement fixé à sa partie superieure et à sa partie inférieure est (fixé) suspendue une légère nacelle en platine contenant l'adsorbant.

# APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES

## ADSORPTION

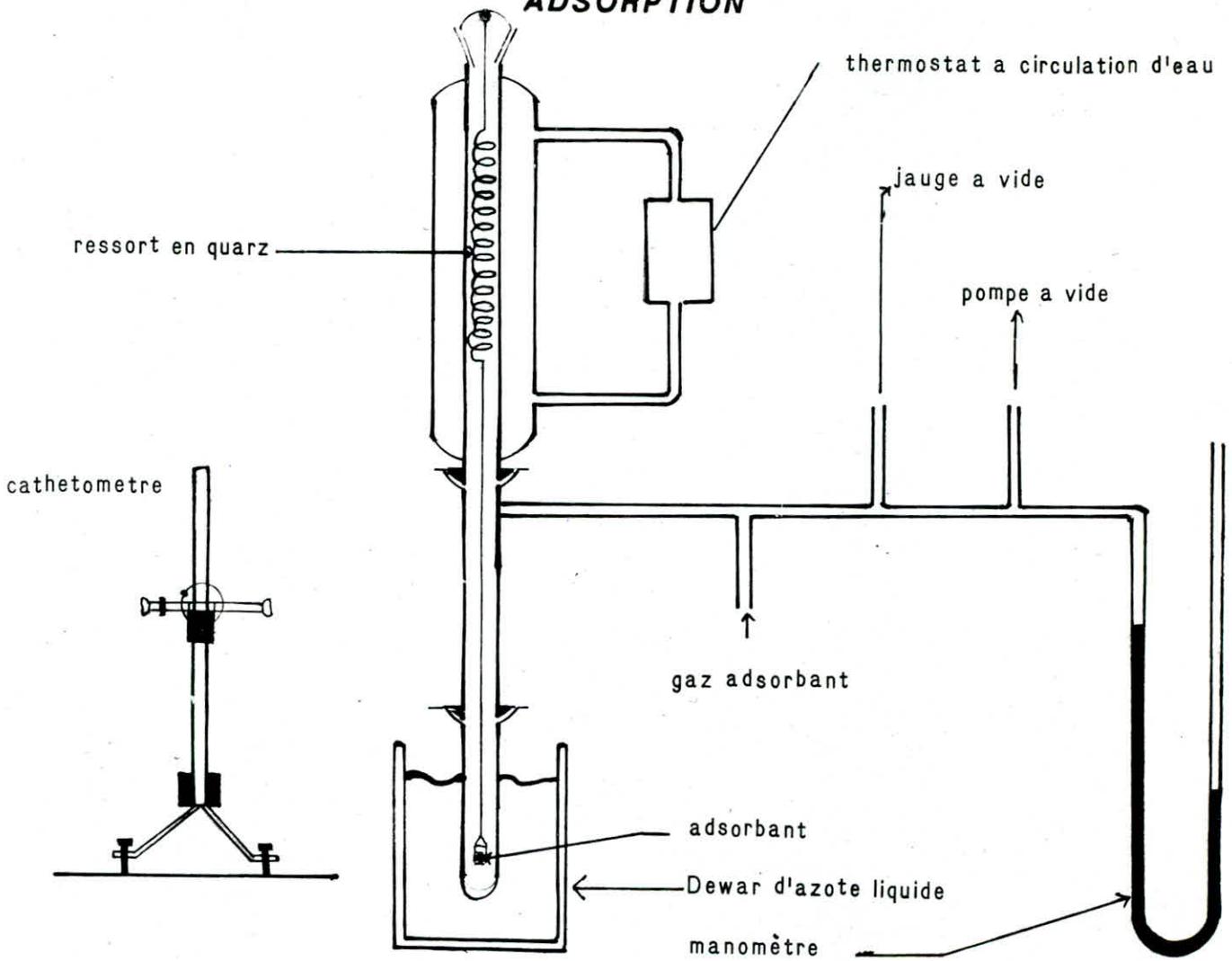


FIGURE 3-5

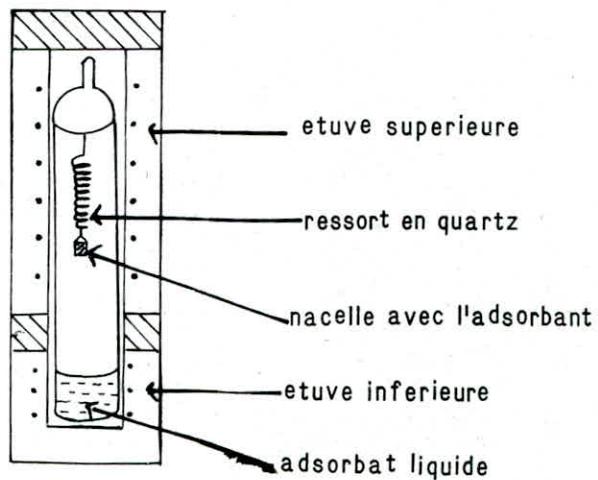


FIGURE 3-6

## METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Ce ressort est préalablement étalonné au moyen de masses connues, où les allongements de ce dernier sont reperés au moyen d'un Cathétomètre, le ressort est contenu dans une enveloppe thermostatisée.

La sensibilité de ce type de ressort est donnée par l'équation

$$K = y - y_0 / m = 2 \cdot r^2 \cdot l / \pi \cdot z \cdot a^4 \quad (3.3.1.1) \quad [3]$$

- où
- K : La sensibilité du ressort
  - y : L'allongement du ressort avec une charge m
  - y<sub>0</sub> : L'allongement du ressort sans charge
  - m : La charge (adsorbat)
  - l : La longueur de la fibre
  - a : Le rayon de la fibre
  - z : Le module de torsion de la silice
  - r : Le rayon de la spire

l peut s'exprimer par :  $l = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot n$  (3.3.1.2)

n : Nombre total de spires

L'expression (3.3.1) devient alors  $K = 4 \cdot r^3 \cdot n / z \cdot a^4$  (3.3.1.3)

D'après cette dernière équation nous pouvons dire, pour augmenter la sensibilité il faut augmenter le rayon de la spire ou augmenter le nombre de spire, ou diminuer le diamètre des fibres. Le module de torsion étant constant.

Les ressorts commercialisés ont une sensibilité de un (1) mm par mg.

Le reste de l'appareil est constitué par :

- Des réservoirs de gaz à adsorber
- Un groupe de pompage comprenant une pompe à vide primaire et une pompe à vide secondaire
- Un manomètre en U
- Des jauges à vides
- Dewar
- Un bain thermostaté.

METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le fonctionnement de cet appareil est le suivant :

Après un dégazage de l'adsorbant par l'action de la température par l'intermédiaire d'un four sous vide secondaire, le four est remplacé par un Dewar rempli d'azote liquide, l'adsorbant est donc à la température de l'azote liquide (- 196°C).

La masse de ce dernier est ainsi localisée, puis on admet le gaz à adsorber par petites quantités où la pression est prise pour chaque introduction donc pour chaque adsorption par le moyen du manomètre à mercure.

Le ressort s'allonge au fur et à mesure que l'adsorption a lieu et fini par se stabiliser à l'équilibre d'adsorption, cette élongation nous donne la valeur de la masse adsorbée à la pression d'adsorption donc pour chaque quantité introduite nous avons un point de l'isotherme d'adsorption.

Les jauges à vide permettent une lecture précise pour les faibles pressions.

Un autre dispositif expérimental construit par Mc BAIN et BAKR pour la mesure de l'adsorption des vapeurs représenté par la figure (3.6).

L'adsorbant est contenu dans une légère nacelle de platine suspendue par un ressort en quartz, l'adsorbant est au fond du tube comprenant le ressort et la nacelle, le ressort est étalonné de la même façon que celui du dispositif précédent. L'adsorbant est congelé pendant que le tube est vidé et scellé.

Ensuite à l'aide d'une étuve à température soigneusement réglée entourant la partie inférieure du tube, et dont la température commande la tension de vapeur de l'adsorbant.

La température de l'adsorbant est commandée par une autre étuve emboîtant la partie supérieure du tube, on mesure alors directement la quantité de gaz adsorbée par le gain de poids de l'adsorbant, les mesures s'étendent sur toute une gamme de pression de l'adsorbant de façon à établir l'isotherme d'adsorption.

METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.3.2.METHODES UTILISANT LES MICROBALANCES ELECTRONIQUES

Ce sont des balances à haute précision utilisés pour la mesure des petites variations de masse associées à l'adsorption. Le développement récent d'électrobalances augmente considérablement l'intérêt de cette technique de mesure.

Nous distinguons les microbalances à fléau, utilisant un courant électrique pour l'équilibrage du fléau (mise à la position horizontale) leur sensibilité est de l'ordre du ( $\mu$ g) microgramme, avec une charge approximative de un (1) gramme.

Certaines microbalances électroniques commerciales disposent en plus comme accessoires de pompes à vides primaire et secondaire ainsi que des jauges à vides. La figure (3.7) montre un schéma simplifié de la balance de CAHN (2), ayant une sensibilité de un (1) microgramme ( $\mu$ g) avec une charge de un demi (0,5) gramme (g).

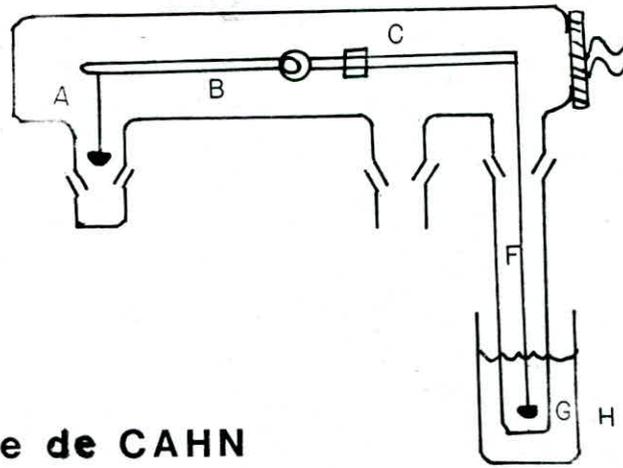
L'adsorbant contenu dans la nacelle G, est immergé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide, un contre poids A est utilisé pour équilibrer la masse d'adsorbant, une photo cellule C détecte le mouvement du fléau et donnant un faisceau lumineux converti par l'intermédiaire d'une cellule photo électrique en courant électrique qui est transmis à la bobine B pour rééquilibrer le fléau, le métal plat (D) est fixé contre du verre poli à l'extrémité de l'enceinte munie de connections électriques afin de transmettre le signal à l'enregistreur dans le but de suivre les variations de la masse en continue.

Le bras métallique F est généralement en acier inoxydable, la jointure rodée E conduit aux pompes à vides et aux jauges à vides.

Un deuxième type de microbalance, la microbalance de WOLSKY et ZDANUK [6] représenté par la figure (3.8), où les bras comprenant le poids et le contre poids sont à la même température, le dispositif comprend :

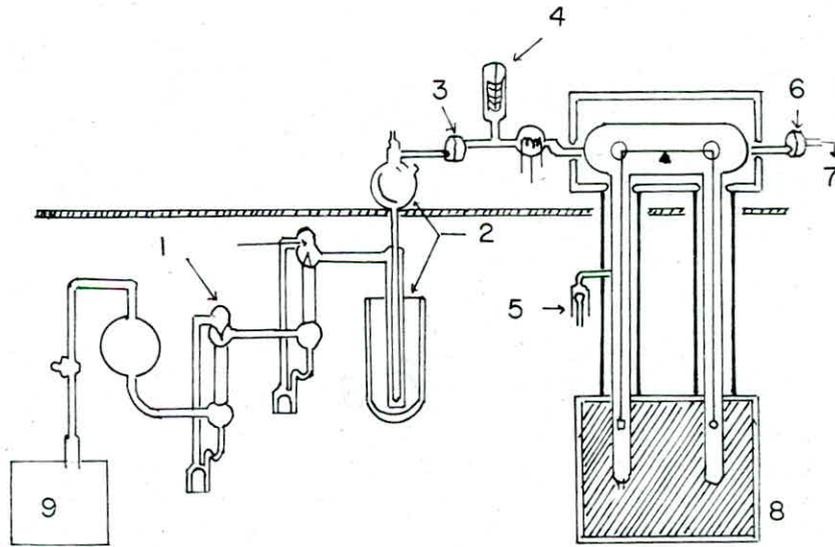
- Un système de pesée à fléau
- Un groupe de pompage
- Un piège à azote liquide
- Jauges à vide
- Bain de température
- Réserve de gaz d'adsorption.

APPAREIL GRAVIMETRIQUE DE MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES  
 ADSORPTION



**Fig 3.7**

**Balance de CAHN**



**Fig 3.8**

- |                                  |                            |
|----------------------------------|----------------------------|
| 1 - pompe a diffusion de mercure | 2 - piege a azote liquide  |
| 3 & 6 - vanne metallique         | 4 - jauge a ionisation     |
| 5 - thermocouple                 | 7 - vers le systeme de gaz |
| 8 - bain a temperature constante | 9 - pompe primaire         |

## METHODE DE MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Il est à signaler pour ces types de balances que l'effet de la poussée et de la "transpiration" thermique doivent être pris en considération car il sont deux sources d'erreurs considérables.

**III.3.3.L'EFFET DE LA POUSSEE**

Le gaz déplacé par l'échantillon produit une force de poussée qui réduit la masse par exactement la masse du gaz déplacé, l'effet de la poussée a lieu sur le poids et le contre poids. La poussée varie avec la pression, la masse de gaz déplacé est donnée par :

$$W = M ( P.V / R.T ) \quad (3.3.1.1)$$

M : La masse moléculaire de l'adsorbat

V : Le volume de la charge (poids ou contre poids)

Soient  $V_p$  et  $T_p$  le volume et la température absolue de l'échantillon et son support, et soient  $V_c$  et  $T_c$  le volume et la température absolue du contre poids la correction de la masse due à la poussée est :

$$\Delta W = (P/R).M(V_p/T_p - V_c/T_c) \quad (3.3.1.5)$$

Pour estimer l'erreur produite par la poussée lors de l'utilisation de l'azote ( $N_2$ ) comme adsorbat, en prenant comme température

$$\begin{aligned} T_p &= 77^\circ \text{ K} \\ T_c &= 295^\circ \text{ K} \end{aligned}$$

Avec  $V_p = V_c = V$  l'équation 3.3.5 devient alors

$$\Delta W = 0,00327 P.V \quad (3.3.1.6)$$

**III.3.4.L'EFFET DE LA TRANSPIRATION THERMIQUE**

La transpiration thermique ou flux thermomoléculaire a lieu lorsque le gaz contenu dans deux enceintes différentes et reliées est à une même pression mais à température différente, pour les microbalances la partie inférieure contenant l'échantillon est plongée dans un bain d'azote liquide refroidissant donc le long de la partie supérieure existe un gradient de température, l'effet de la transpiration thermique est plus important lorsque le gradient de température est plus important, enfin pour avoir des résultats précis il faut tenir compte de ces deux types de perturbations.

## METHODE DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

IV. METHODES DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimé en ( $m^2/g$ ). Nous définissons la capacité de la monocouche  $V_m$  d'un solide par rapport à un gaz comme étant la quantité de gaz nécessaire pour couvrir le solide d'une couche monomoléculaire complète, elle est le plus souvent exprimée en Centimètre Cube ( $cm^3$ ) de gaz par gramme (g) du solide, ce volume est ramené aux conditions normales de pression et de température. Désignons par  $q_m$  le nombre de molécules de gaz adsorbées par gramme (g) de solide pour former une monocouche complète et par  $\tilde{\sigma}_m$  la surface occupée par une molécule de gaz exprimée en Angstrom Carré ( $\text{Å}^2$ ).

La surface spécifique s'écrit alors :

$$S = \left( \sum \right) (m^2/g)$$

$$S = q_m \cdot \tilde{\sigma}_m \cdot 10^{-20} (m^2/g)$$

$q_m$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$q_m = (V_m / 22400) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 0,269 \cdot 10^{20} \cdot V_m$$

enfin  $S = 0,269 \cdot V_m (cm^3/g \text{ à T.P.N.}) \cdot \sigma_m (\text{Å}^2)$

Nous présentons les méthodes de détermination de surface spécifique basés sur l'équation de B.E.T.

IV.1. METHODE DE B.E.T

L'équation de B.E.T peut se mettre sous la forme suivante :

$$P/V(P_0 - P) = 1/V_m \cdot C + (C - 1/V_m \cdot C)(P/P_0) \quad (4.1.1)$$

En traçant  $P/V(P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  nous obtenons une droite de pente  $C - 1/V_m \cdot C$  et d'ordonnée à l'origine  $1/V_m \cdot C$ . ( Fig.4.1)

Donc les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine calculées nous donnent les valeurs de  $V_m$  et de  $C$ .

La pente :  $B = C - 1/V_m \cdot C$  ; L'ordonné à l'origine :  $A = 1/V_m \cdot C$   
d'où  $B = (C - 1) \cdot A$  avec  $C = B + A/A$  et  $V_m = 1/A + B$

Cette méthode donne des résultats comparable à ceux de l'expérience dans l'intervalle de pression  $0,05 < P/P_0 < 0,35$

## METHODE DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

**IV.2. METHODE DU POINT B**

D'après BRUNAUER et EMMETT un isotherme du type II comprend cinq (05) points remarquables dénommés A, B, C, D, E (figure 4.2) et que  $V_m$  devrait correspondre à l'un de ces points. Chacun de ces cinq (05) point présente un écart avec la valeur vraie, ces écart sont donnés dans le tableau suivant :

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 EMMETT qui ont remarqué 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, ce qui correspondrait donc à un recouvrement maximum.

Cette méthode nécessite de nombreuses mesures pour l'obtention de la courbe d'adsorption, et que le point B est difficile à repérer avec une grande précision.

**IV.3. METHODE DU POINT UNIQUE**

Le principe de la méthode consiste à choisir pour les mesures expérimentales un gaz qui conduit à un coefficient C très important, c'est le cas de l'azote. En effet, plus C est grand plus le rapport  $1/C$  est petit. Dans ce cas C est très supérieur à un (01) donc  $C-1 \approx C$  et  $1/V_m \cdot C$  tend vers zéro (0). L'équation B.E.T transformée devient alors  $P/V(P_0-P) = 1/V_m(P-P_0)$  4.3.1 C'est l'équation d'une droite passant par l'origine, donc un seul point suffit pour la mesure de  $V_m$ . (figure 4.3)

ADSORPTION

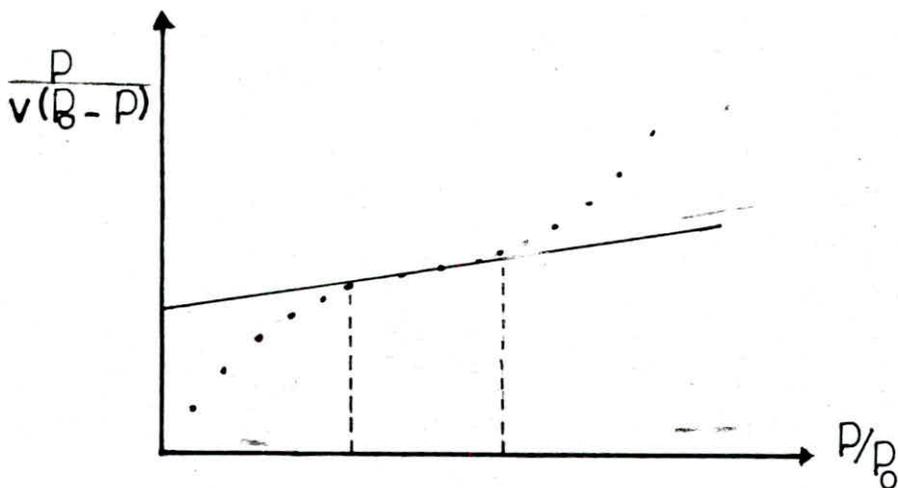


Fig 4.1

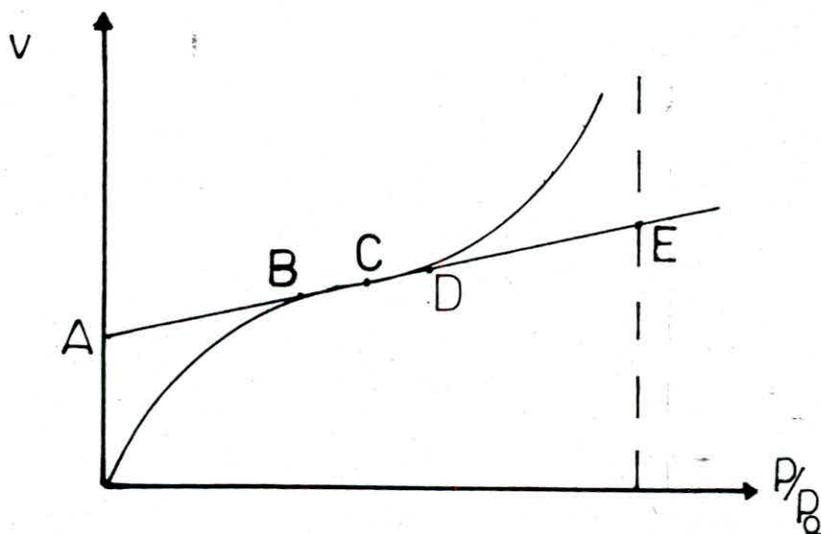


Fig 4.2

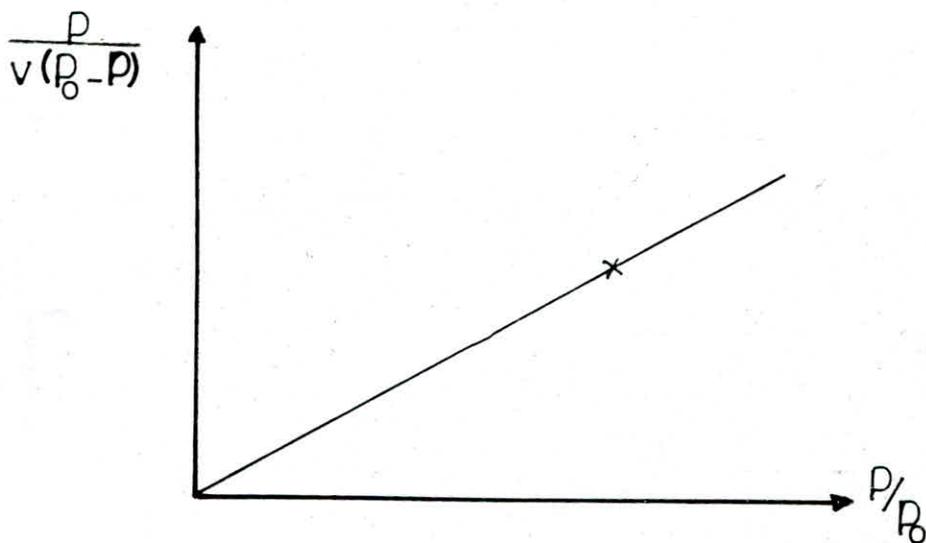


Fig 4.3

## METHODE DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

IV.4. METHODE ABSOLUE DE HARKINS ET JURA

Cette méthode exige la connaissance de l'enthalpie superficielle " $H_S$ " du liquide qui est définie comme étant une augmentation d'enthalpie produite quand la surface de ce liquide augmente de un (01) centimètre carré ( $cm^2$ ).

L'équation de GIBBS-HELMOLTZ pour cette surface est :

$$\Delta G_S = \Delta H + T (-\partial (\Delta G) / \partial T)_P \quad (4.4.1)$$

Nous savons que  $\gamma^L = \Delta G / \Delta A$  (4.4.2)

Si  $\Delta A = 1 \text{ cm}^2$  alors  $\gamma^L = \Delta G$  et  $\Delta H = H_S$  d'où

$$H_S = \gamma^L - T (\partial \gamma^L / \partial T)_P \quad (4.4.3)$$

Donc pour un liquide donné nous pouvons calculer  $H_S$ , seulement en considérant la variation de la tension superficielle en fonction de la température à une pression constante.

En procédant à une réduction de surface d'un liquide, le dégagement de chaleur doit être proportionnel à la surface

$$\Delta H \text{ (ergs)} = -H_S \cdot \Delta A \quad (4.4.4)$$

$(-\Delta A)$  représente la diminution de la surface en ( $cm^2$ )

L'aire spécifique est donnée par :  $(m^2/g) = S = -\Delta A / m = (\Delta H / H_S \cdot m) 10^{-4}$  4.4.5

$\Delta H$  : en ergs

$H_S$  : en ergs/ $cm^2$

$m$  : la masse du solide en gramme

Il est à noter que cette méthode ne s'applique pas aux solides poreux intermédiaires.

## METHODE DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

IV.5. METHODE RELATIVE DE HARKINS-JURA

HARKINS et JURA admettent que la couche de gaz adsorbée sur un solide peut être assimilée à un film sur une surface liquide et que la couche adsorbée se comporte comme un film solide.

$$\text{L'équation trouvée est : } \log P/P_0 = (D / X^2) + C \quad (4.5.1)$$

où C est une constante d'intégration.

$$\text{et } D = - 2,3.K.M^2.S^2 / 2.N.R.T \quad (4.5.2)$$

R : constante des gaz parfait

T : la température d'adsorption

M : la masse moléculaire du gaz

S : la surface

K : constante de BOLTZMAN

Donc en portant  $\log P/P_0$  en fonction  $1/X^2$  nous devrions obtenir une droite de pente D et d'ordonnée à l'origine C.

En fin à partir de l'équation (4.5.1) nous pouvons calculé l'aire spécifique du solide, par la connaissance de la pente D.

$$(m^2/g) = S = -d\sqrt{-D}$$

est une constante caractéristique de l'adsorbat; elle est obtenue par étalonnage avec un solide d'aire spécifique connue.

**PARTIE EXPERIMENTALE**

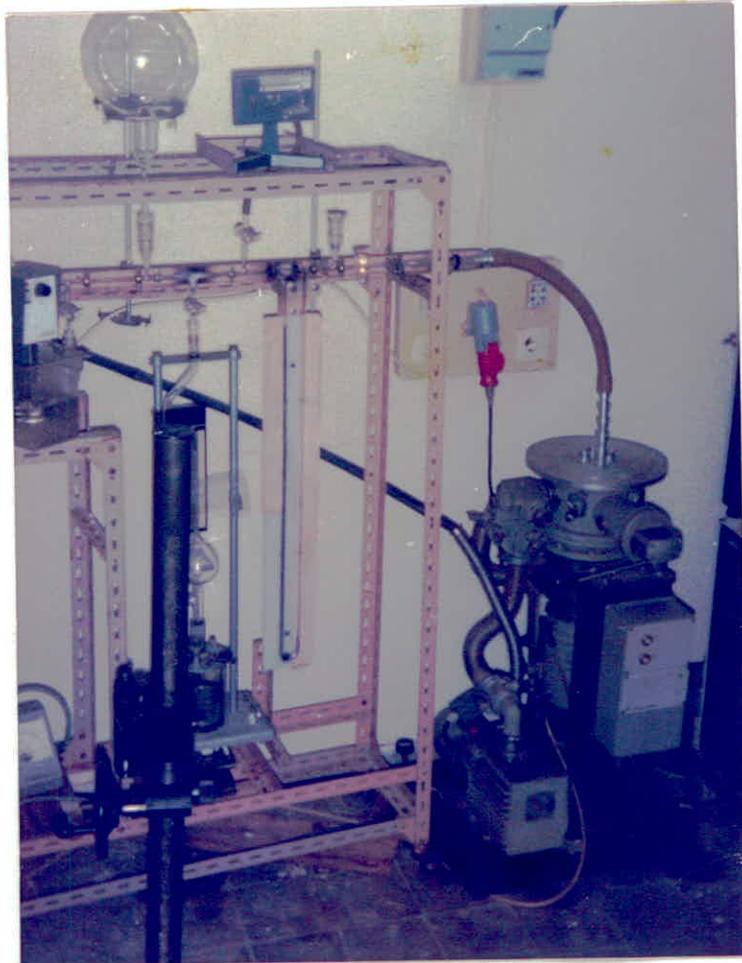
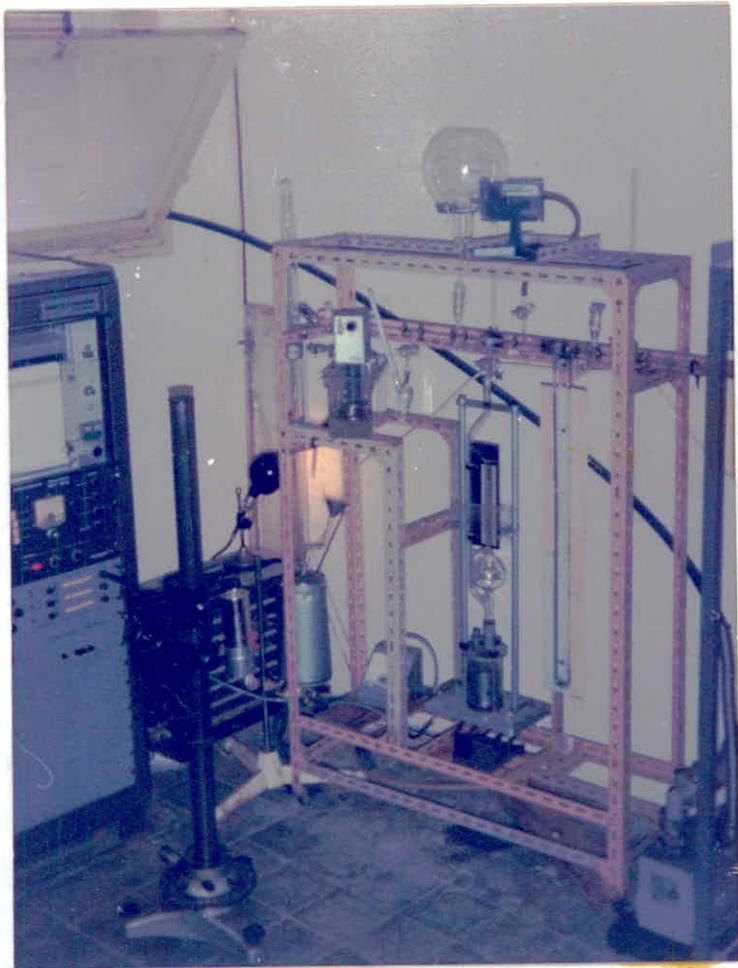
Notre travail consiste en la réalisation d'un appareil gravimétrique de mesure de surfaces spécifiques d'un solide, qui nous permet d'une part d'établir les isothermes d'adsorption d'un gaz par un solide par conséquent d'avoir un accès à la surface spécifique.

L'appareil ainsi réalisé est complètement en verre (pyrex) (fig 5).

Le verre est le matériau qui correspond le mieux pour ce genre de réalisation vu les caractéristiques physico-chimiques qu'il présente (les caractéristiques du pyrex)

- La transparence
- La conductivité thermique (1,13 W/m °K à 20° C)
- La résistance aux chocs thermiques (faible)
- Densité  $2,23 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$
- La résistance aux chocs mécaniques
- Indice de réfraction 1,474
- Coefficient de dilatation  $33 \cdot 10^{-7} \text{ mm/}^\circ\text{C}$  entre 20 et 30° C
- L'isolation électrique (la résistivité est  $10^{13} \text{ } \Omega/\text{m}^2$ )
- Température de fusion 600° C

Ce qui en fait un matériau très utilisé d'un coût abordable et d'un travail relativement facile.



## V.CONSTRUCTION D'UN APPAREIL GRAVIMETRIQUE

### V.1.APPAREILLAGE

L'appareil que nous avons réalisé est du même type que celui réalisé par MAC BAIN et BAKR, il comporte essentiellement :

- Une rampe à vide
- Deux (02) ballons de cinq (05) litres
- Deux (02) ballons à deux cols de 50 millilitres
- Deux (02) thermomètres
- Un (01) tube en U
- Deux (02) jauges à vides
- Une enveloppe de 45 mm de diamètre et 1,10 m de long
- Un (01) ressort (formé par 15 petits ressort attachés en grappe)
- Une nacelle
- Huit (08) robinets à vide
- Un (01) Dewar pour l'adsorption à basse température
- Un (01) bain thermostaté
- Un (01) four
- Un (01) groupe de pompage
- Un (01) support pour la partie en verre.

## DESCRIPTION

### V.2. DESCRIPTION DE CHAQUE PARTIE

#### V.2.1. LA RAMPE A VIDE

Elle est constitué par un tube de dix (10) millimètres (mm) de diamètre extérieur de six (06) mm de diamètre intérieur et de (1,06) m de long. Elle possède des ramifications qui la relie avec les autres parties de l'appareil et elle possède à chaque extrémité un rodage sphérique 13C.

ses dimensions ont été choisies de façon à ce que son volume soit le plus petit possible

#### V.2.2. LES BALLONS

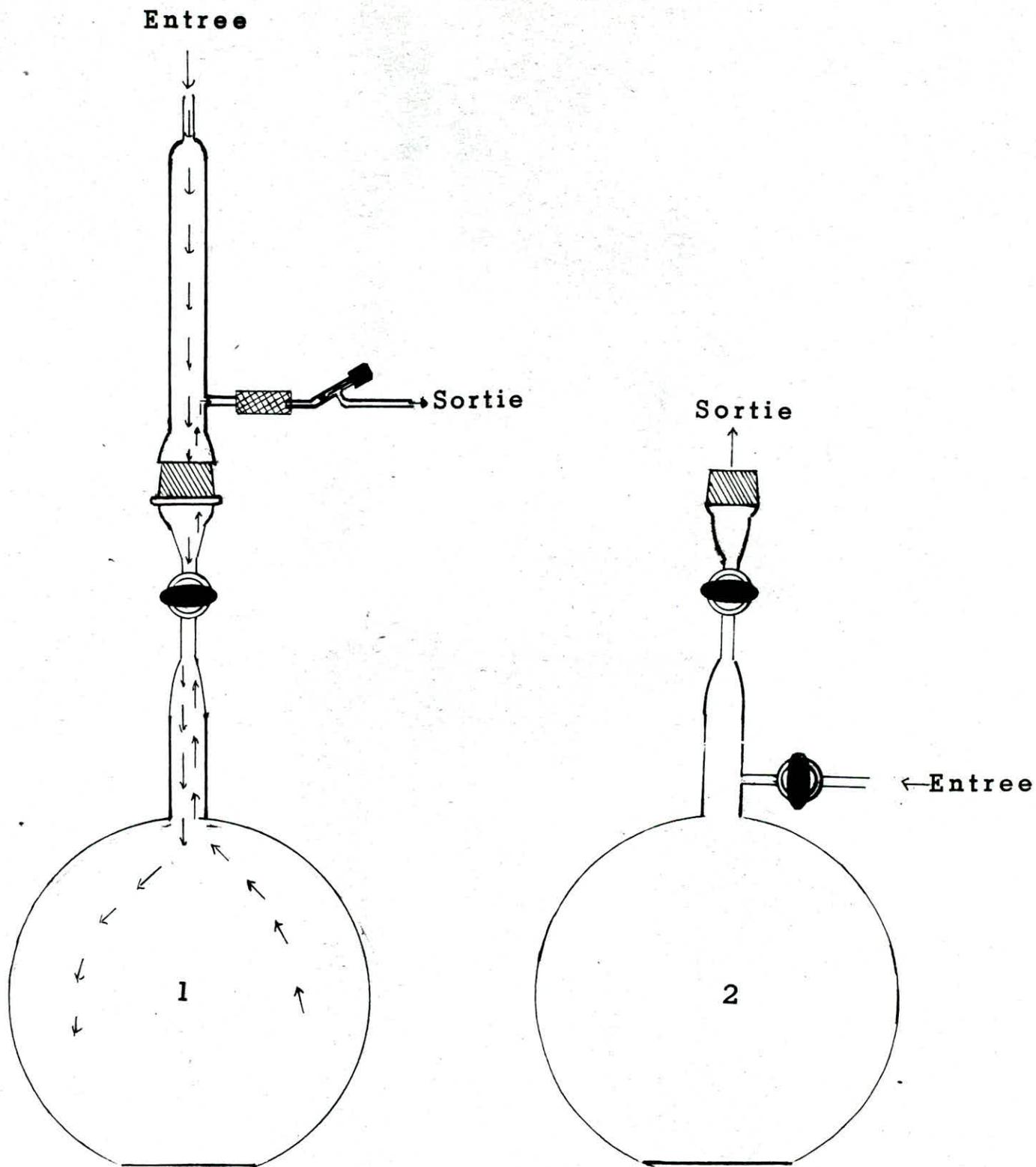
##### V.2.2.1. BALLONS DE CINQ (05) LITRES

Les deux (02) ballons sont des réservoirs de gaz d'adsorption (adsorbat) (figure (5.2.2.1)), dont l'un possède deux robinets à vide, l'un d'eux permet le remplissage du gaz, lié a la bouteille de gaz, l'autre permet l'introduction du gaz dans l'appareil, le deuxième ballon ne possède qu'un seul robinet, le remplissage de ce dernier se fait à l'extérieur de l'appareil au moyen d'un système de remplissage (fig 5.2.2). Ces ballons possèdent à leurs cols un rodage 29/32 qui permet leurs connections avec le montage. Les volumes de ces ballons ont été choisis de telle façon qu'ils soient supérieurs à la somme des volumes de la colonne et de la rampe.

##### V.2.2.2. BALLONS DE 50 ml

Ces ballons ont deux cols rodés, un col pour la connection du ballon au montage, le deuxième pour l'introduction du thermomètre rodé afin de prendre la température du mélange, un robinet est placé entre le ballon et la rampe pour permettre l'introduction des vapeurs de liquide à des températures précises.

Figure 5.2.2



DESCRIPTION

**V.3.MESURE DE PRESSION**

Un tube en U de un (01) cm de diamètre et de 90 cm de long en position verticale dont 42 cm sont remplis de mercure dont un côté est directement lié à l'appareil et l'autre côté à l'air libre qui nous permet donc une lecture directe de la pression dans l'appareil par simple mesure de la dénivellation du mercure au moyen d'un papier millimétré placé derrière le tube.

**V.4.MESURE DU VIDE**

**V.4.1.VIDE PRIMAIRE**

Pour la mesure du vide primaire nous avons utilisé une jauge à vide du type "VACUSTAT", qui nous permet une lecture de vide dans la gamme (10 à  $10^{-2}$  mm Hg) (fig 5.4.1).

Le principe de fonctionnement de cette jauge est le suivant :

L'appareil comprend essentiellement un volume fixe dans lequel est enfermé le gaz au début de la mesure et un réservoir R qui contient du mercure.

Ce système peut pivoter au tour du point P et permet une rotation de  $90^{\circ}$  (\*).

Le système est initialement en position horizontale, de façon à ce que les tubes capillaires et l'échelle soient en position horizontale pour prendre la mesure, le système doit être tourné d'un angle de  $90^{\circ}$ , les tubes capillaires et l'échelle sont donc dans leur position droite.

La rotation provoque un mouvement du mercure dans la tubulure et constitue un piston liquide qui en premier temps isole le gaz dans le volume fixe puis le comprime fortement, lorsque le niveau du mercure dans le tube capillaire ouvert atteint la position zéro (0) sur l'échelle de mercure la pression du système est donnée par la hauteur de la colonne de mercure dans le capillaire fermé sur une échelle calibrées directement en (mm Hg).

(\*) : La charge du mercure est de 98 gramme (g).

## DESCRIPTION

**V.4.2. VIDE SECONDAIRE**

Pour la mesure du vide secondaire nous avons utilisé une jauge à vide de type MAC LEOD (fig 5.4.2), qui comprend un volume fixe dans lequel est enfermé le gaz au début de la mesure et un réservoir R (mobile) contenant du mercure, un piston liquide qui dans un premier temps isole le gaz dans le volume fixe et le comprime fortement.

Selon la loi de BOYLE-MARIOTTE.

soient  $h$  : La différence de niveau entre les deux branches du tube de mercure et du capillaire de comparaison D.

$P$  : La pression du gaz contenue initialement dans le volume  $V_1$  (inconnue).

$V_1$  : Le volume isolé par le mercure au dessus du niveau A.

$V_2$  : Le volume du gaz après compression lorsque le mercure est en b.  
En fin de compression, il règne dans le volume  $V_2$  une pression  $P$ .

$$P_1 = \rho \cdot g \cdot h + P$$

$$\rho = M / V$$

$g$  : accélération de la pesanteur.

La loi de MARIOTTE indique

$$P \cdot V_1 = P_1 \cdot V_2$$

$$\text{finalement } P = \rho \cdot h \cdot g \cdot V_2 / (V_1 - V_2)$$

Dans les conditions réelles on a toujours

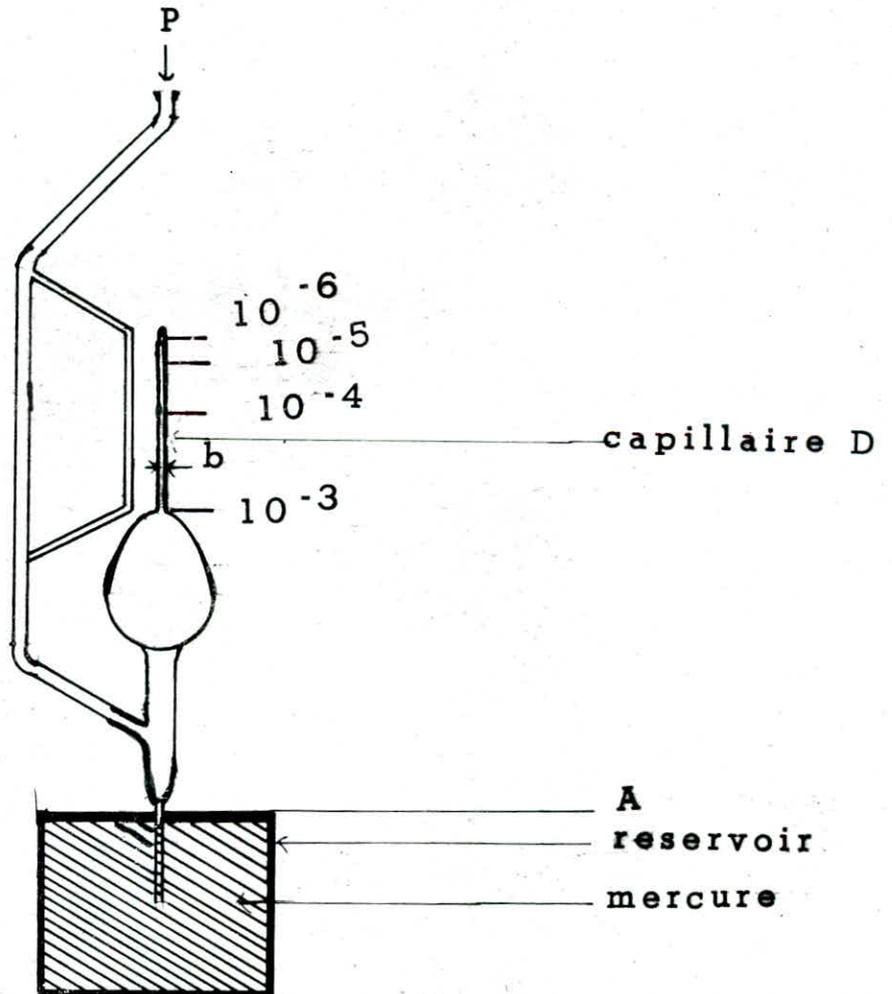
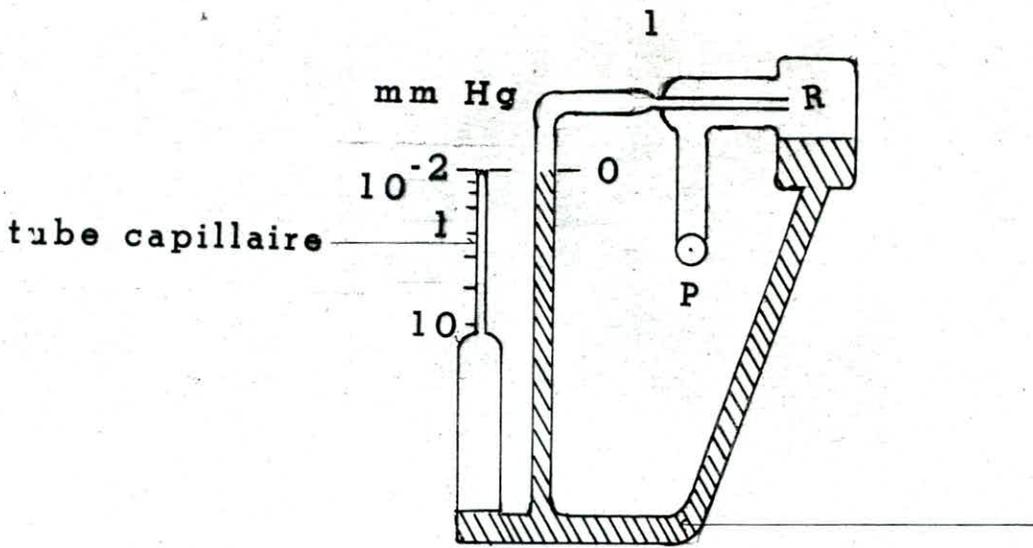
$$V_1 \gg V_2$$

$$\text{et } \rho \cdot g \cdot h \gg P$$

$$\text{donc } P \approx \rho \cdot g \cdot h \cdot V_2 / V_1$$

Le manomètre de MAC LEOD est un manomètre absolue pour autant que la mesure porte sur des gaz qui suivent la loi de BOYLE MARIOTTE.

Figure 5.4



## DESCRIPTION

### V.5.RESSORT

L'élément qui nous fournit des renseignements sur le gain de poids de notre échantillon est un ressort en tungstène (fig 5.5.1) de 60 cm de long, ce ressort est constitué par 15 petits ressorts attachés en grappe au moyen de filaments très fin en tungstène, deux anneaux sont attachés à chaque extrémité de ce ressort l'un pour la fixation du ressort l'autre pour la suspension de la nacelle.

L'étalonnage de ce dernier est fait au moyen de masses connues à la Température (T°) ambiante, la figure (5.1) nous donne la courbe d'étalonnage du ressort à partir d'une charge initiale de 2,054 g (nacelle + échantillon), les masses ajoutées varient entre 1 et 5 mg, nous avons remarqué que le ressort possède une raideur constante et qu'il présente une réversibilité parfaite, la courbe obtenue est une droite donnant la charge en mg en fonction de l'allongement en mm, l'équation obtenue est :  $M = 5,465.Y + 17.10^{-3}$  (page 61).

M : la masse ajoutée

Y : l'allongement

Les points de la courbe sont connues à 99,96 %.

Ce ressort se trouve dans une enveloppe de 45 mm de diamètre et de 1,10 m de longueur munie de deux rodages, l'un sphérique (13 c) femelle, qui permet la connection de cette dernière avec le rampe, l'autre 29/32 (femelle) en haut de colonne par lequel se fait l'introduction du ressort et de la nacelle avec l'échantillon à analyser, le rodage male muni d'un crochet permettant la fixation du ressort et la fermeture de la colonne. Les dimensions de la colonne ont été choisies sur la base des dimensions et l'allongement du ressort, et du diamètre du four.

### V.6.REALISATION DU VIDE DANS L'APPAREIL

Pour pouvoir atteindre un vide poussé dans notre appareil, nous avons utilisé un groupe de pompage comportant une pompe à palettes type ALCATEL, vitesse de pompage (25,6 m<sup>3</sup>/h), pompe à diffusion d'huile type LEYBOLD HERAEUS, une pompe à vide secondaire et une boîte de commande.

Figure 5.5.1

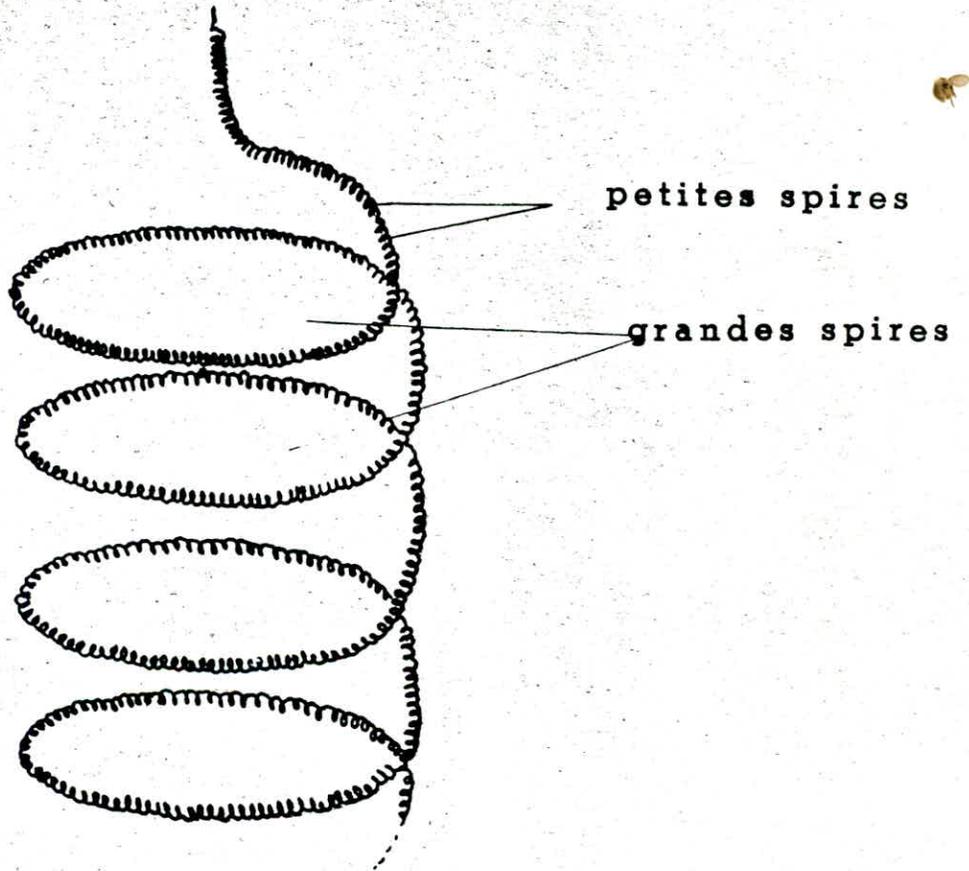
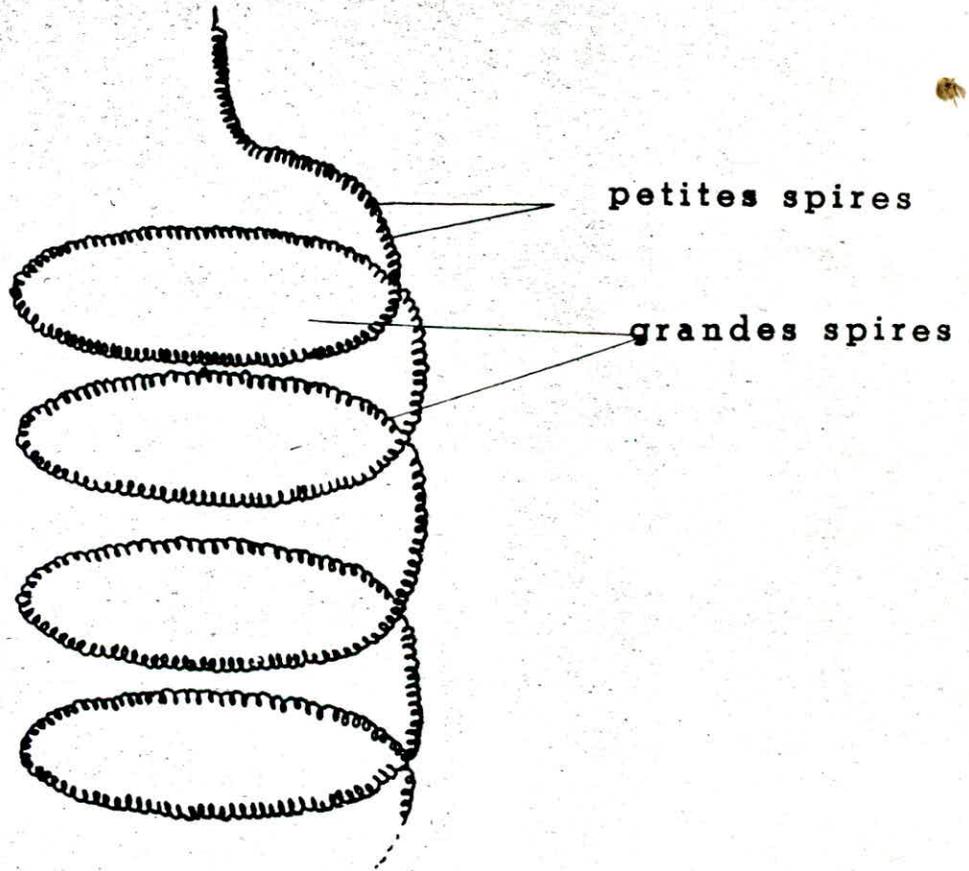
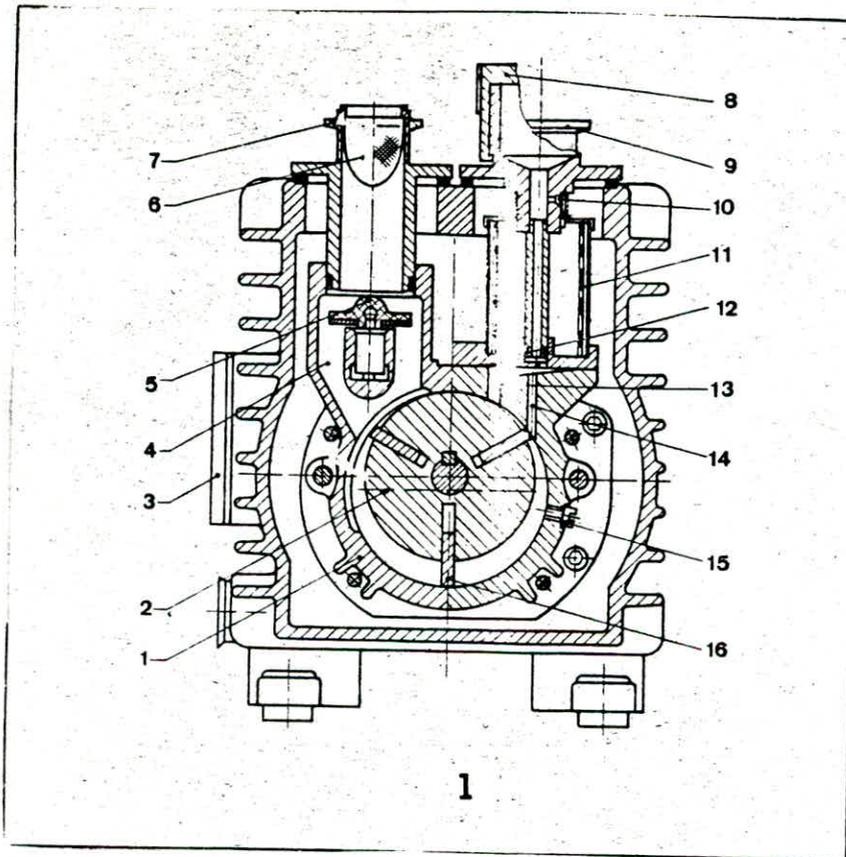


Figure 5.5.1





Légende de la figure 1 :

- 1 Carter de pompe
- 2 Rotor
- 3 Voyant de niveau d'huile
- 4 Canal d'admission
- 5 Soupape d'admission
- 6 Piège à impuretés
- 7 Tubulure d'admission
- 8 Capuchon de fermeture du robinet lest d'air
- 9 Tubulure d'échappement
- 10 Admission d'air additionnel, suppression de bruit
- 11 Filtre d'huile
- 12 Soupape de refoulement
- 13 Canal d'échappement
- 14 Canal du lest d'air
- 15 Injection d'huile
- 16 Palettes

DESCRIPTION

**V.6.1. POMPE PRIMAIRE**

La pompe primaire est une pompe à palette trivac "trois palettes" (fig 6.1) du type D.16A qui fonctionne au moyen d'un moteur électrique triphasé ayant les caractéristiques suivantes :

- Tension d'alimentation	220/380 V
- Fréquence	50 HZ
- Puissance	0,55 KW
- Vitesse de rotation	1500 tours/minute
- Débit	25,6 m <sup>3</sup> /h
- Pression partielle limite	< 10 <sup>-4</sup> mm Hg.

**V.6.1.1. MISE EN MARCHÉ**

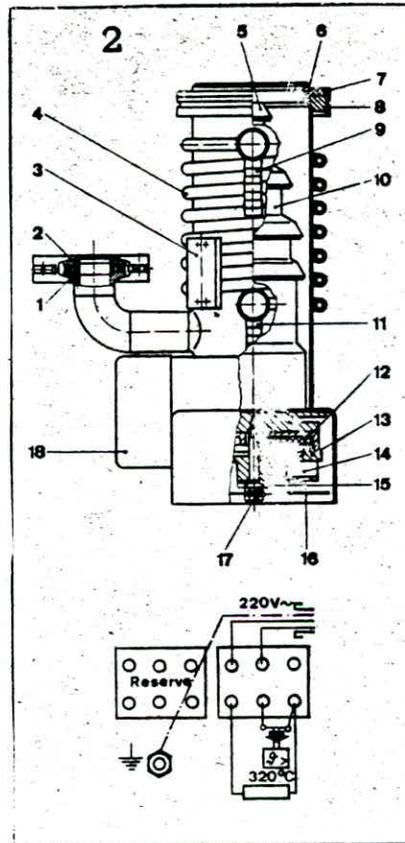
Après la mise sous tension du groupe de pompage, la mise en marche de la pompe primaire se fait par simple pression du bouchon I de la boîte de commande, "le voyant I s'allume". Une durée de trois (03) heures suffit pour l'obtention du vide primaire.

Pour l'entretien de la pompe, il faut prendre soin à ce que la charge d'huile soit toujours suffisante en vérifiant constamment le niveau d'huile, la charge d'huile minimum est atteinte quand l'huile apparaît, pompe en marche au bord inférieur du voyant (3).

La charge maximale d'huile est atteinte lorsque celle-ci arrive au bord supérieur du voyant (3).

Les renouvellements de l'huile deviennent nécessaire dès que l'huile est souillée, ou lorsque la pompe reste pendant un certain temps "plus d'un (01) mois" hors service.

Lors de l'aspiration des vapeurs telle que l'eau il y a lieu de chauffer la pompe lest d'air (08) ouvert pendant environ une demi heure, avant la connection de cette dernière avec l'appareil.



Légende de la figure 2 :

- 1 Raccord de vide primaire
- 2 Anneau de centrage avec joint torique
- 3 Support de l'interrupteur thermique
- 4 Serpentin d'eau de refroidissement
- 5 Déflecteur supérieur
- 6 Anneau de centrage avec joint torique
- 7 Bague extérieure
- 8 Raccord de vide poussé
- 9 Entrée de l'eau de refroidissement
- 10 Ensemble diffuseur-déflecteur
- 11 Sortie de l'eau de refroidissement
- 12 Plaque chauffante
- 13 Support de la plaque chauffante
- 14 Sécurité de surchauffage
- 15 Ecran de fixation pour 13
- 16 Plaque de couverture
- 17 Ecran de fixation du capot calorifuge
- 18 Boîte de jonction

DESCRIPTION

**V.6.2.POMPE SECONDAIRE**

La pompe à vide secondaire est une pompe à diffusion d'huile (fig 6.2) directement raccordé à la pompe à vide primaire fonction sous une tension de 220 V à une fréquence de 50HZ avec une puissance de 800 W.

**V.6.2.1.MISE EN MARCHÉ**

Après avoir atteint le vide primaire :

- Mettre le circuit d'eau de réfrigération en marche débit > 1,2 bars.
- Presser sur le bouton II "le voyant s'allume" et tourner la manivelle qui se trouve au dessus de la boîte de commande d'un angle de 180°.

Une durée de trois (03) heures est suffisante pour atteindre un vide au environ de  $10^{-5}$  mm Hg.

**V.7.ROBINETS A VIDE**

Toutes les parties citées peuvent être en liaison ou isolées du système au moyen de robinets à vide qui ont trois (03) positions.

- Position 1 (fig. 7.1) : connection de la partie en question à l'appareil.
- Position 2 (fig. 7.2) : isole la partie du système.
- Position 3 (fig. 7.3) : permet de faire le vide dans la boule du robinet, donc la pression atmosphérique sera supérieur à celle de l'intérieur de la boule afin que la vanne soit bien insérer dans le corps.

Figure 7

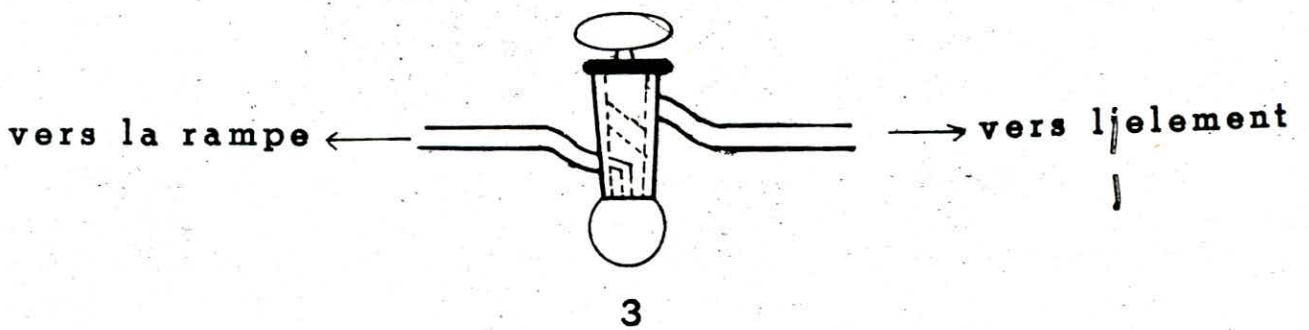
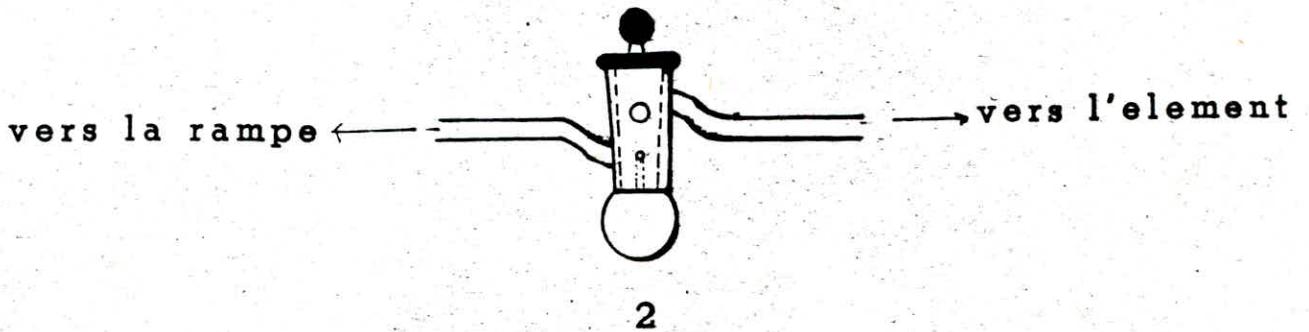
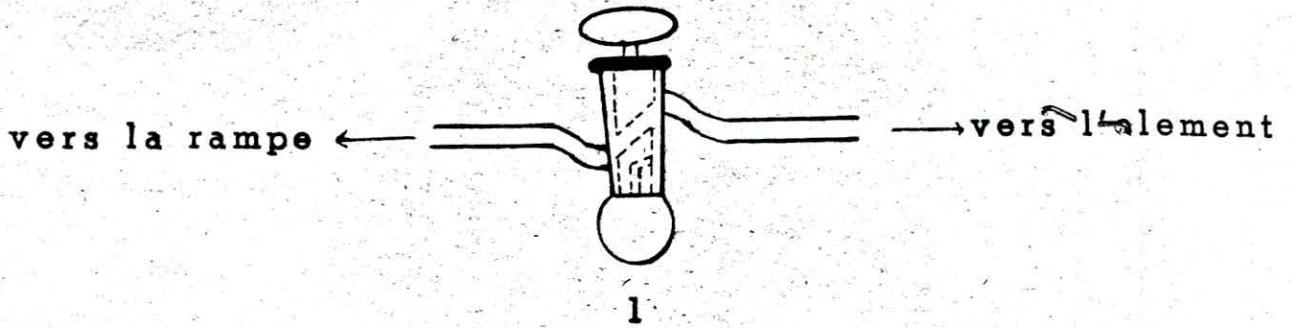
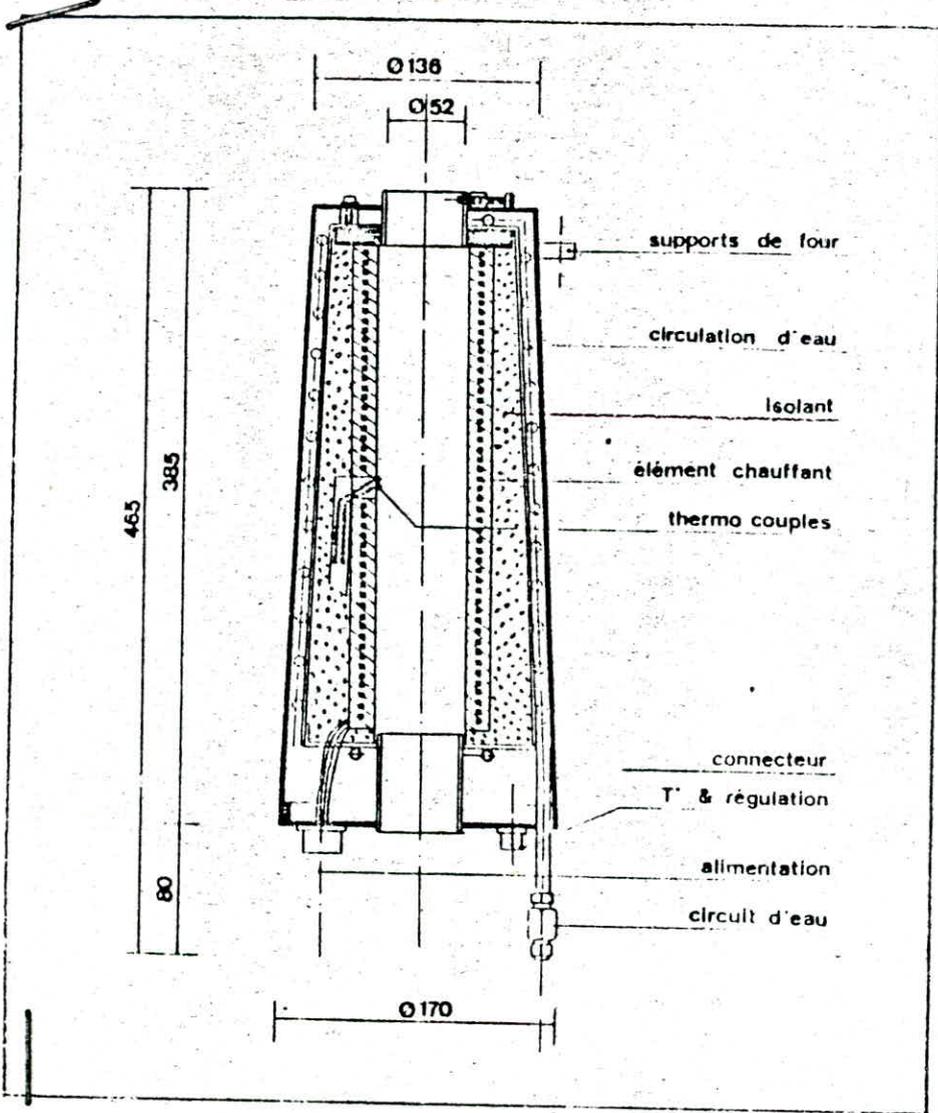


FIGURE 8



DESCRIPTION

**V.8.FOUR**

Pour que l'échantillon à analyser soit débarrassé de la majeure partie des gaz adsorbées physiquement et chimiquement, le dégazage doit être suivi d'une élévation de température.

Le traitement est un dégazage par l'action simultanée de la température pour cela nous avons utilisé un four tubulaire 1000° c (fig. 8) d'une thermobalance (SETARAM) fonctionnant avec un régulateur programmeur de température RT64. La tension d'alimentation : 220 V.

Ce four est d'une forme tronconique, il est constitué d'un élément chauffant Nickel-Chrome, noyé dans une terre réfractère et isolé à l'extérieur par une double paroi métallique dans laquelle est enfermé un serpentin de circulation d'eau de refroidissement.

Ce four est fixé verticalement par un anneau démontable qui peut coulisser sur le mat d'un support.

**V.8.1.MISE EN MARCHÉ**

- Brancher le circuit d'eau
- Connecter les fils d'alimentation : "le fil noir et le fil bleu sur les connecteurs rouge et le fil jaune et vert sur le connecteur noir".
- Mettre sous tension le régulateur.
- Mettre sur alimentation stabilisée (bouton en dessous du régulateur).
- Mettre le bouton (3) sur la position attente jusqu'à la stabilité de l'aiguille du voltmètre.
- Mettre sur position manuelle le bouton (1).
- Afficher la tension au moyen du bouton (2) du voltmètre.

Nous donnons pour cela la courbe d'étalonnage du four, la tension en fonction de la température (page 62)

Une fois la chauffe terminée :

- Mettre le bouton (1) en position arrêt.
- Laisser la circulation d'eau jusqu'à refroidissement total du four "environ (40) mm".

## DESCRIPTION

### V.9.CATHETOMETRE

Le cathétomètre est un instrument physique qui sert à mesurer les distances verticales entre deux ou plusieurs points.

Il est utilisé pour repérer les allongements du ressort.

Il consiste en une lunette, d'axe optique horizontale, mobile, en rotation autour d'un axe vertical et en translation le long du même axe, une manivelle solidaire à la lunette permet le déplacement du vernier du viseur et de mettre en position zéro, et au moyen d'un tambour gradué permet de fixer la position désirée, la précision de ce cathétomètre est 1 micron-mètre ( $\mu\text{-m}$ ).

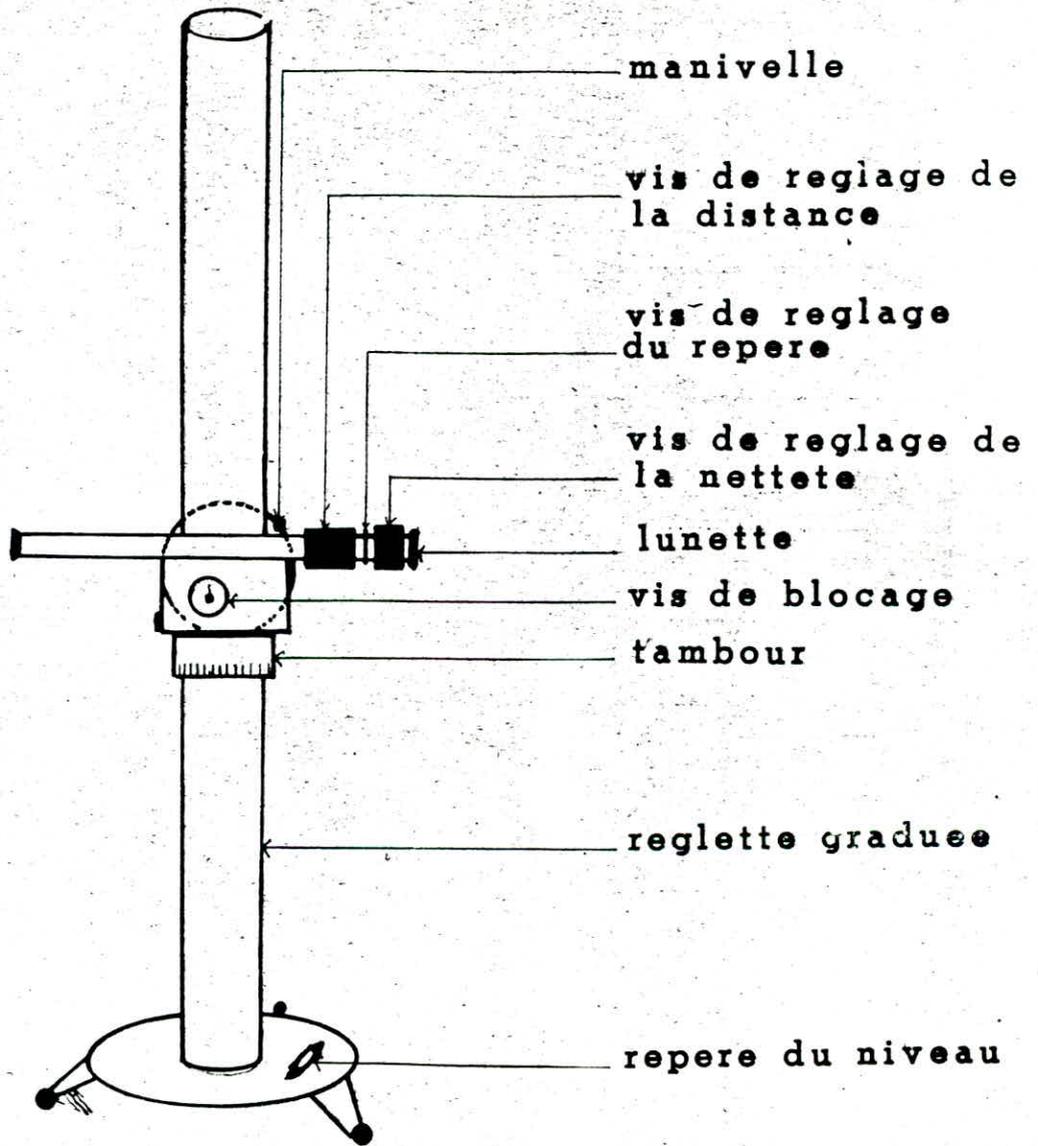
### V.10.SUPPORT

Pour la fixation de la partie en verre nous avons conçu un support en fer plat mobile muni d'anneaux de fixation avec une jointure en caoutchouc, lors du déplacement de l'ensemble de l'appareil il est conseillé de le separer des deux ballons de (5 l), de la colonne et de la jauge à vide de MacLeod.

### V.11.SECURITE

Pour des mesures de sécurité nous avons tenu compte de positionner les appareils de mesure utilisant du mercure assez loin du four vu le danger que présente les vapeurs de mercure.

Nous avons aussi prévu un piège à mercure entre l'appareil et la pompe afin d'éviter les refoulements du mercure dans cette dernière.



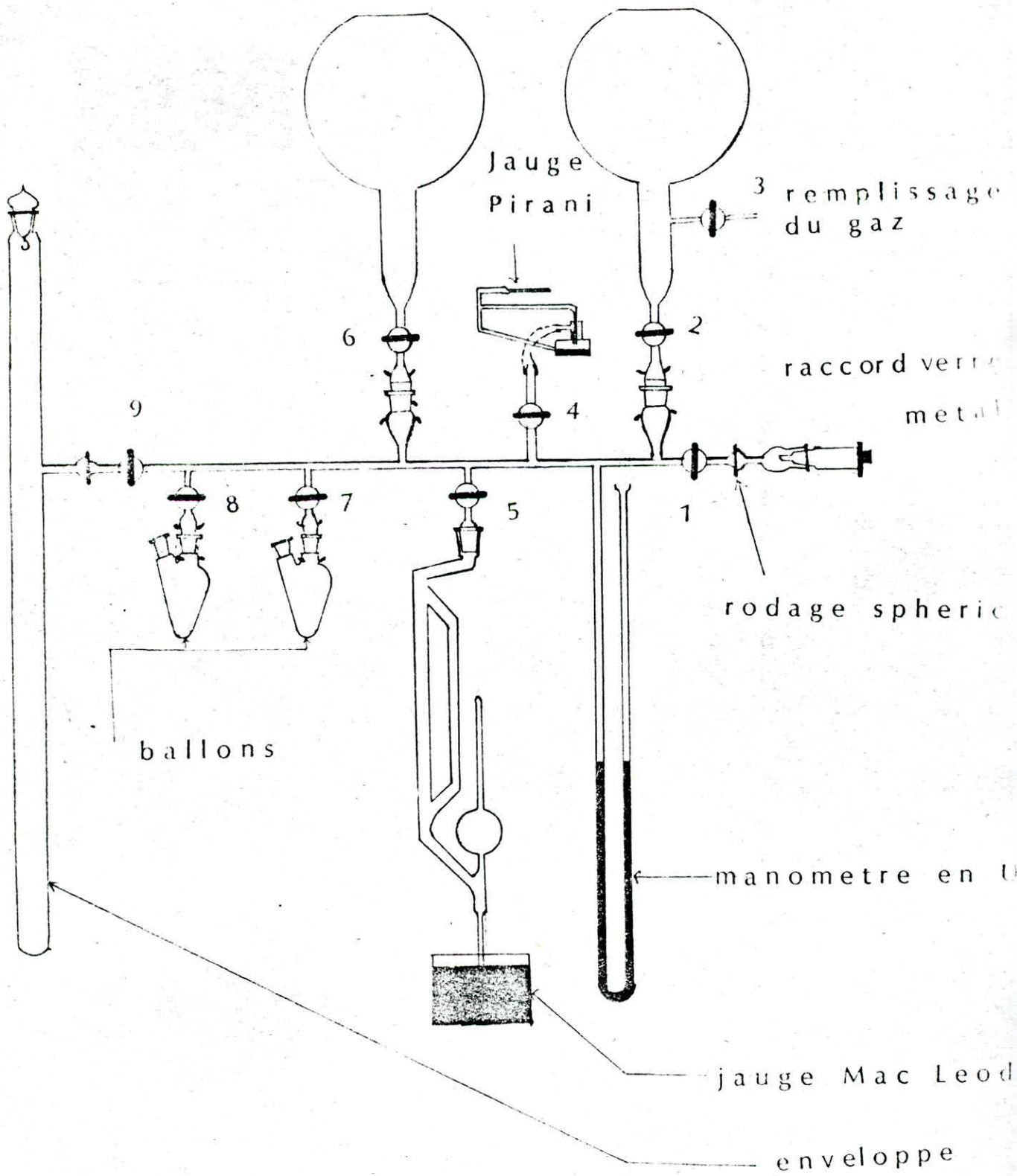


FIGURE 5

## PROTOCOLE OPERATOIRE POUR UNE MANIPULATION D'ADSORPTION

Les différents étapes à réaliser sont les suivantes

- Remplir la nacelle B avec 0,50 mg d'adsorbant.
- Attacher la nacelle à l'extrémité inférieure du ressort au moyen d'un fil métallique.
- Fixer le ressort muni de la nacelle au moyen d'un fil métallique suspendu à la partie supérieure du support.
- Etalonner le ressort en mesurant l'allongement pour des masses connues ajoutées dans la nacelle B.
- Mettre le ressort dans l'enveloppe en le fixant au crochet de verre A en enlevant le rodage male de l'extrémité supérieure de l'enveloppe.
- Remplir les ballons de 50 ml avec un liquide adsorbant "dans le cas de l'adsorption des vapeurs de liquide", où remplir les ballons de 5 l avec un gaz adsorbant dans le cas de l'adsorption des gaz.
- Fermer tous les robinets mettre la pompe à vide primaire en marche, après 10 mn ouvrir doucement le robinet (O1) "pour faire le vide dans la rampe".
- Ouvrir le robinet (O4) "position de la tête de jauge horizontale, après 20 minutes remettre la tête horizontalement et lire la pression, si la pression est au environ de  $10^{-2}$  mm Hg.
- Fermer le robinet (O1) et faire le vide dans l'enveloppe contenant le ressort en ouvrant le robinet (O9) lentement. Une fois le mercure du tube en U se stabilise, rouvrir lentement le robinet (O1).
- Laisser le système de pompage en marche.
- Après 2 heures de marche une deuxième prise de pression, qui doit être une valeur inférieure ou égale a  $10^{-2}$  mm Hg.
- Fermer le robinet (O4).

- Insérer le four dans la partie inférieure de l'enveloppe et s'assurer le niveau supérieur du four dépasse le niveau de la nacelle d'environ 10 centimètres (cm).
- Brancher le four et le mettre en marche.
- Ouvrir le robinet (05).
- Mettre en marche la pompe à vide secondaire pendant environ 3 heures.
- Fermer le robinet (05).
- Injecter de l'air à la pression atmosphérique dans le réservoir à mercure.
- Lire la pression en mm Hg la pression généralement inférieure à  $10^{-4}$  mm Hg.
- Fermer le robinet (01).
- Arrêter la pompe (débrancher la prise).
- Enlever le four et le remplacer par un bain cryogénique à la  $T^{\circ}$  de l'expérience.
- Commencer les injections des gaz ou des vapeurs.

On laisse ainsi pénétrer consécutivement de faibles volumes de gaz ou de vapeur dans la colonne et on mesure le degré d'adsorption en notant l'allongement du ressort à l'équilibre. Quand l'allongement ne varie plus (équilibre dynamique) il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent et ainsi de suite. Pour les différents points suivants.

la pression de vapeur est lue sur le manomètre en U lorsqu'on manipule avec les gaz; dans le cas des liquides, les injections se font à différentes températures (en faisant varier la température du bain thermostaté) et la pression de vapeur de l'adsorbant est donnée en fonction de la température (HAND BOOK partie 3) bien que la température de l'adsorbant est constante, celle de l'adsorbant varie, mais ne doit pas atteindre celle de l'adsorbant.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats et les calculs sont donnés sous forme de tableaux.

### Adsorbants utilisés

Tamis moléculaire 5A

Bentonite naturelle

### Graanulométrie

60 - 80 mesh

0,5 - 0,45 mm

### Adsorbats utilisés

Azote

Hexane

Eau

### Aire moléculaire

16,2 A°<sup>2</sup>

51,5 A°<sup>2</sup>

10,54 A°<sup>2</sup>

## RESULTATS

Adsorbat : Eau

Adsorbant : Tamis moléculaire

Masse de l'adsorbant : 0,407 g

Température : 20° C

Pression de vapeur saturante : 17,535 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 49,0790 cm

Position (cm)	T° C	Allongement (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m (mg/g)	(P/P <sub>0</sub> )/X
48,8878	0,2	1,912	0,263	25,594	0,022
49,8542	3,5	2,248	0,336	30,098	0,024
49,8130	7,3	2,660	0,434	35,621	0,026
49,7791	11,5	2,999	0,580	40,165	0,030
49,7513	15,5	3,277	0,753	43,892	0,036
49,7087	19,8	3,703	0,987	49,603	0,042

## RESULTATS

Adsorbat : Hexane

Adsorbant : Tamis moléculaire

Masse de l'adsorbant : 0,53 g

Température : 20° C

Pression de vapeur saturante : 128,8 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 44,9689 cm

Position (cm)	T° C	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m	$10^3$	$(P/P_0)$
					$(X/m)(P_0/P-1)$	$\times 10^3$
44,7532	-17	2,157	0,1366	22,19	7,131	6,156
44,5470	- 8	4,219	0,236	43,434	7,103	5,434
44,4714	- 5	4,975	0,285	51,223	7,765	5,564
44,4360	1	5,329	0,392	54,869	11,750	7,144
44,3915	8	5,774	0,563	59,455	21,69	9,469
44,3500	14,5	6,189	0,780	63,730	55,632	12,240
44,2735	18	6,954	0,9187	71,653	157,750	12,821

## RESULTATS

Adsorbat : Eau

Adsorbant : Bentonite

Masse de l'adsorbant : 0,2528 g

Température : 20° C

Pression de vapeur saturante : 17,535 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 48,5765 cm

Position (cm)	T° C	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m	1	(P/P <sub>0</sub> )
					(X/m)(P <sub>0</sub> /P-1)	X
48,4912	0	0,853	0,261	18,34	0,0596	0,056
48,4699	4	1,147	0,348	24,7	0,0557	0,056
48,445	8	1,32	0,4580	28,442	0,066	0,064
48,4379	12	1,386	0,5998	29,867	0,0795	0,0795
48,4088	16	1,677	0,775	36,153	0,093	0,085
48,3881	19,9	1,884	0,9	40,623	0,1007	0,088

## RESULTATS

Adsorbat : Hexane

Adsorbant : Bentonite

Masse de l'adsorbant : 0,2558 g

Température : 21° C

Pression de vapeur saturante : 128,8 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 48,3268 cm

Position (cm)	T° C	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m	1	(P/P <sub>0</sub> )
					(X/m)(P <sub>0</sub> /P-1)	X
48,3013	- 6,5	0,225	0,247	5,377	0,061	0,179
48,2891	- 1	0,377	0,337	7,981	0,0634	0,165
48,2811	1	0,457	0,375	9,686	0,0617	0,151
48,2755	5	0,513	0,455	10,884	0,0765	0,163
48,2655	10	0,613	0,599	13,019	0,115	0,180
48,2599	14	0,669	0,731	14,214	0,190	0,201
48,2493	18	0,775	0,878	16,477	0,428	0,208

## RESULTATS

Adsorbat : Azote

Adsorbant : Tamis moléculaire

Masse de l'adsorbant : 0,470 g

Température : - 196° C (azote liquide)

Pression de vapeur saturante : 760 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 50,1120 cm

Position (cm)	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m	$\frac{(P/P_0)}{X}$
49,4467	6,653	0,008	77,256	0,218
49,3282	7,838	0,117	91,023	2,735
49,2865	8,255	0,191	95,867	4,239
49,1738	9,382	0,242	108,96	4,725
49,1235	9,885	0,286	144,81	5,300
49,0624	10,496	0,339	121,90	5,917
49,0157	10,963	0,818	127,33	13,668
48,9910	11,210	0,950	130,20	15,524

## RESULTATS

Adsorbat : Eau

Adsorbant : Bentonite

Masse de l'adsorbant : 0,2528 g

Température : 22,5° C

Pression de vapeur saturante : 20,440 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 48,5048 cm

Position (cm)	T° C	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m
48,4263	2	0,785	0,259	16,887
48,4187	6	0,861	0,343	21,139
48,3989	10	1,059	0,451	22,805
48,3739	18	1,309	0,757	28,204
48,3341	22	1,707	0,970	36,788

## RESULTATS

Adsorbat : Eau

Adsorbant : Bentonite

Masse de l'adsorbant : 0,2528 g

Température : 35,5° C

Pression de vapeur saturante : 43,355 mm Hg

Position initiale du cathetomètre : 48,5671 cm

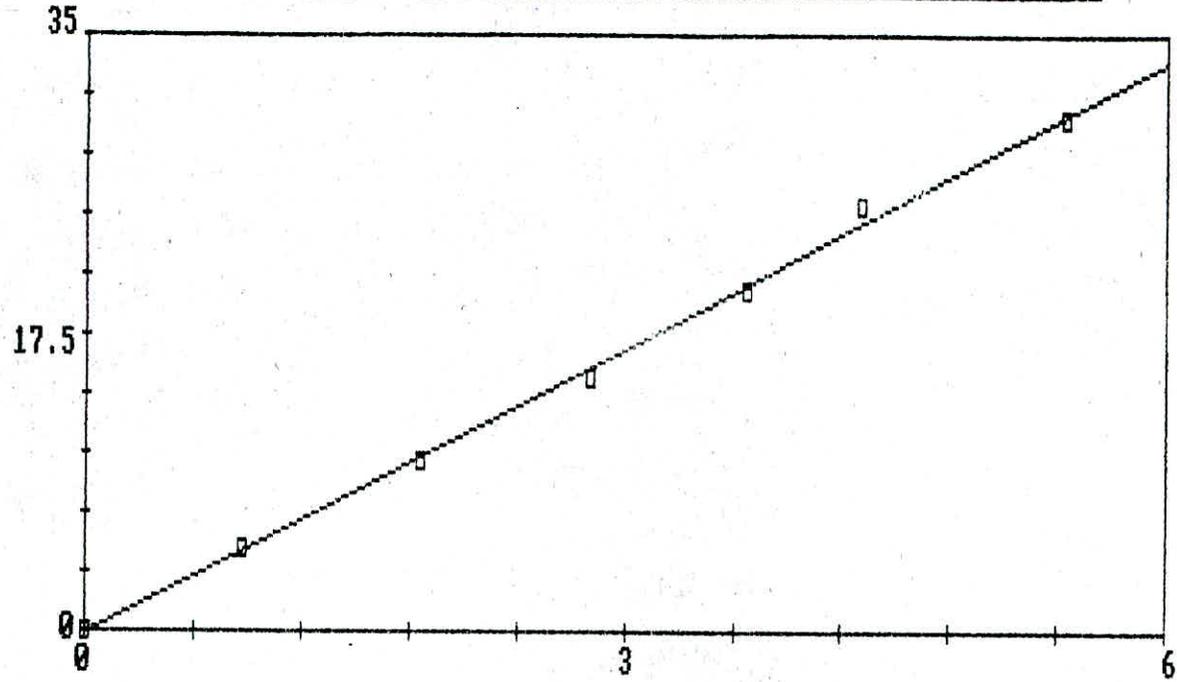
Position (cm)	T° C	Allongt (mm)	P/P <sub>0</sub>	X/m
48,5260	0	0,411	0,105	8,876
48,5054	6	0,617	0,160	13,338
48,5023	10	0,648	0,212	14,007
48,4971	15	0,700	0,295	15,130
48,4938	20	0,733	0,405	15,847
48,4799	25	0,872	0,550	18,845
48,4524	30	0,947	0,730	20,471

Les isothermes d'adsorption sont tracés sur ordinateur HP VECTRA, par la méthode de regression des points (linéaire ou non linéaire), nous donnons aussi les courbes d'étalonnage :

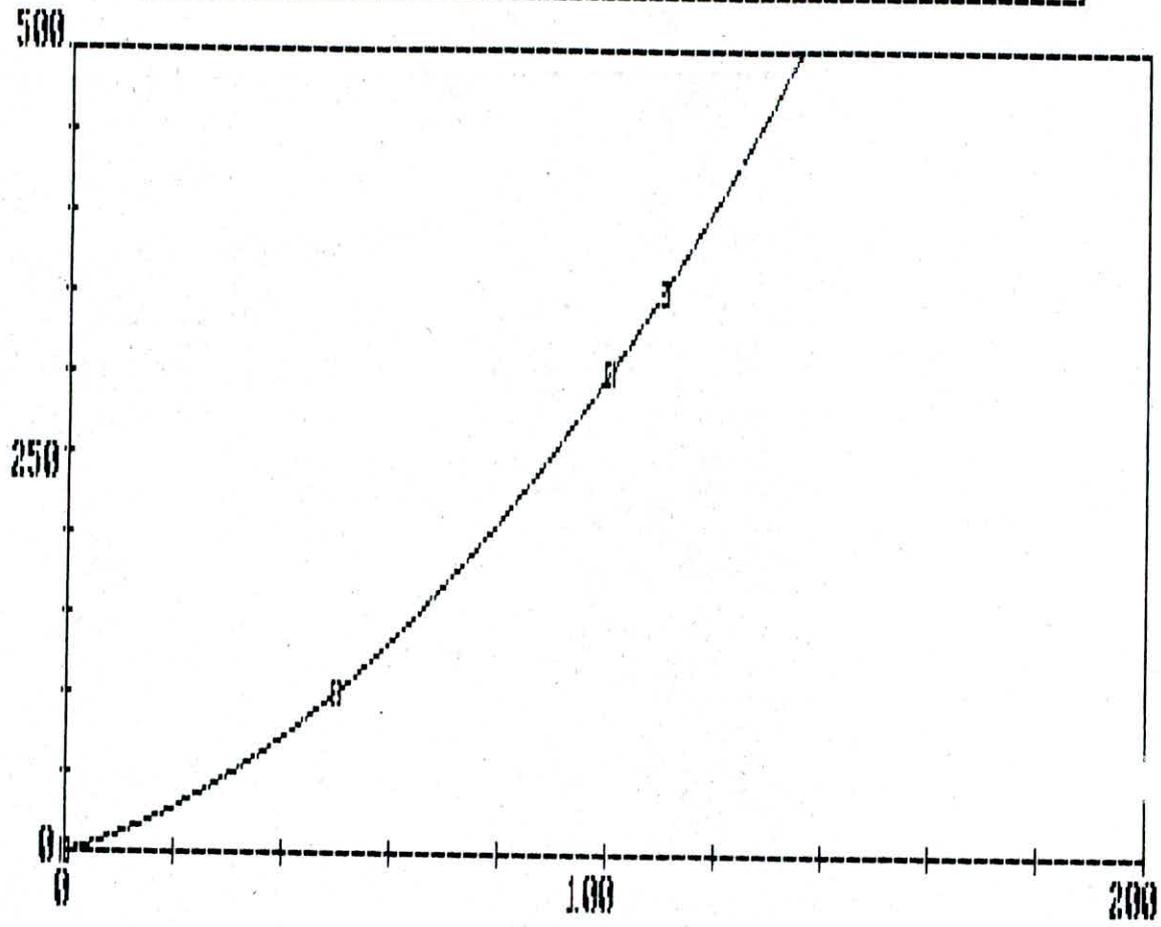
- du ressort et du four

Ainsi que la courbe donnant la tension de vapeur de l'hexane en fonction de la température (13).

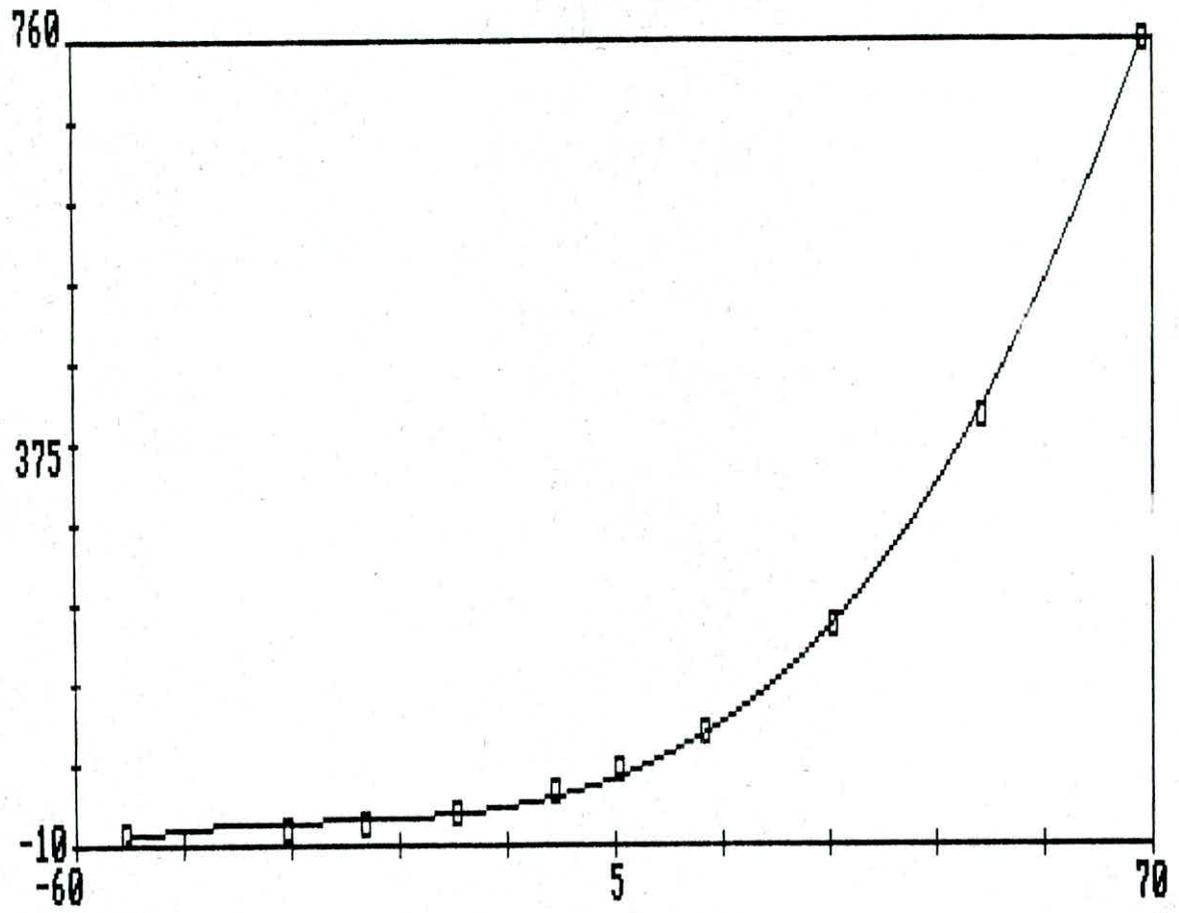
COURBE D'ETALONNAGE DU RESSORT:  $M(\text{mg})=F(Y(\text{mm}))$



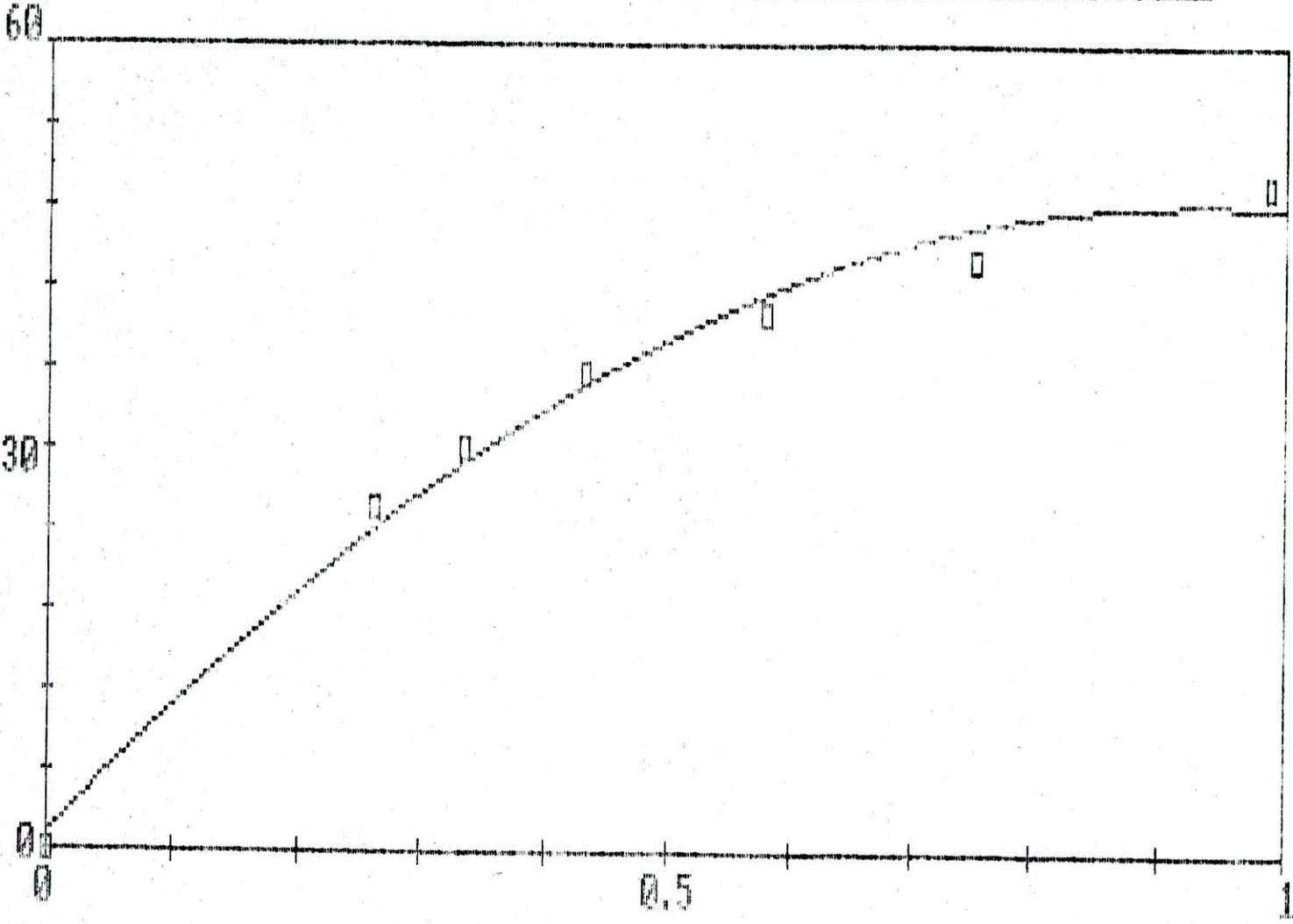
COURBE D'ETALONNAGE DU FOUR :  $T(^{\circ}\text{C})=f(U(\text{volts}))$



COURBE TENSION DE VAPEUR (mmHg)=F(TEMPERATURE(°C))

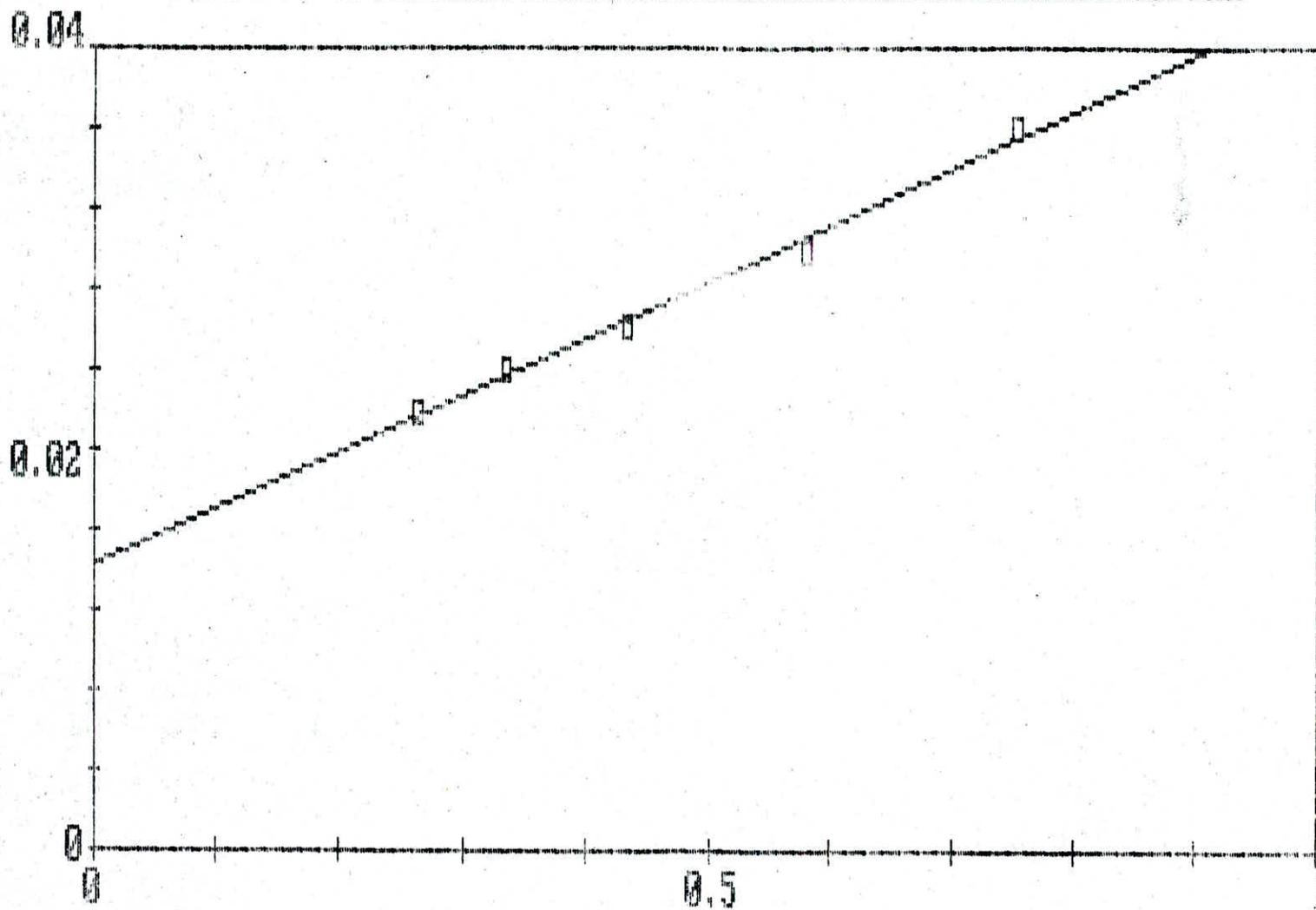


EAU SUR TAMIS MOLECULAIRE (20°C) X/M (mg/g) = P<sub>v</sub>/P<sup>0</sup>

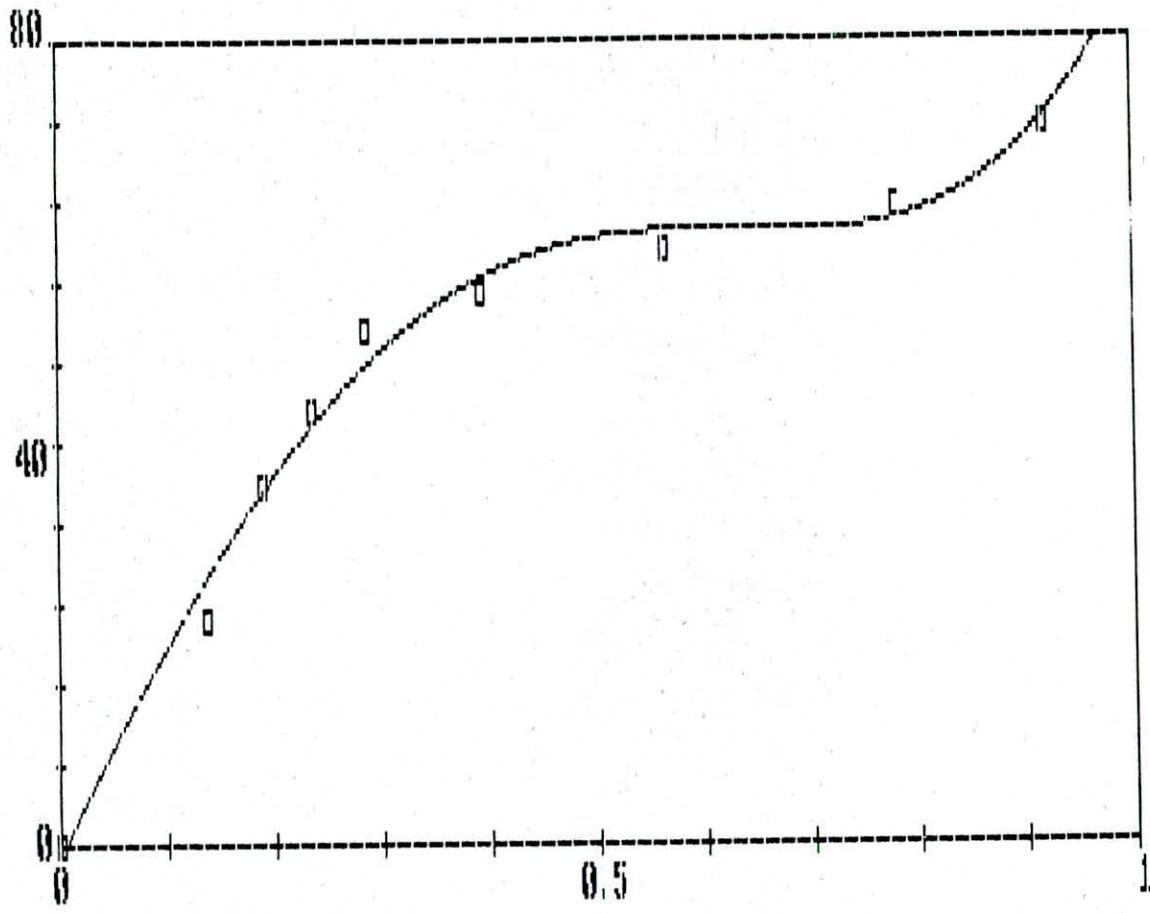




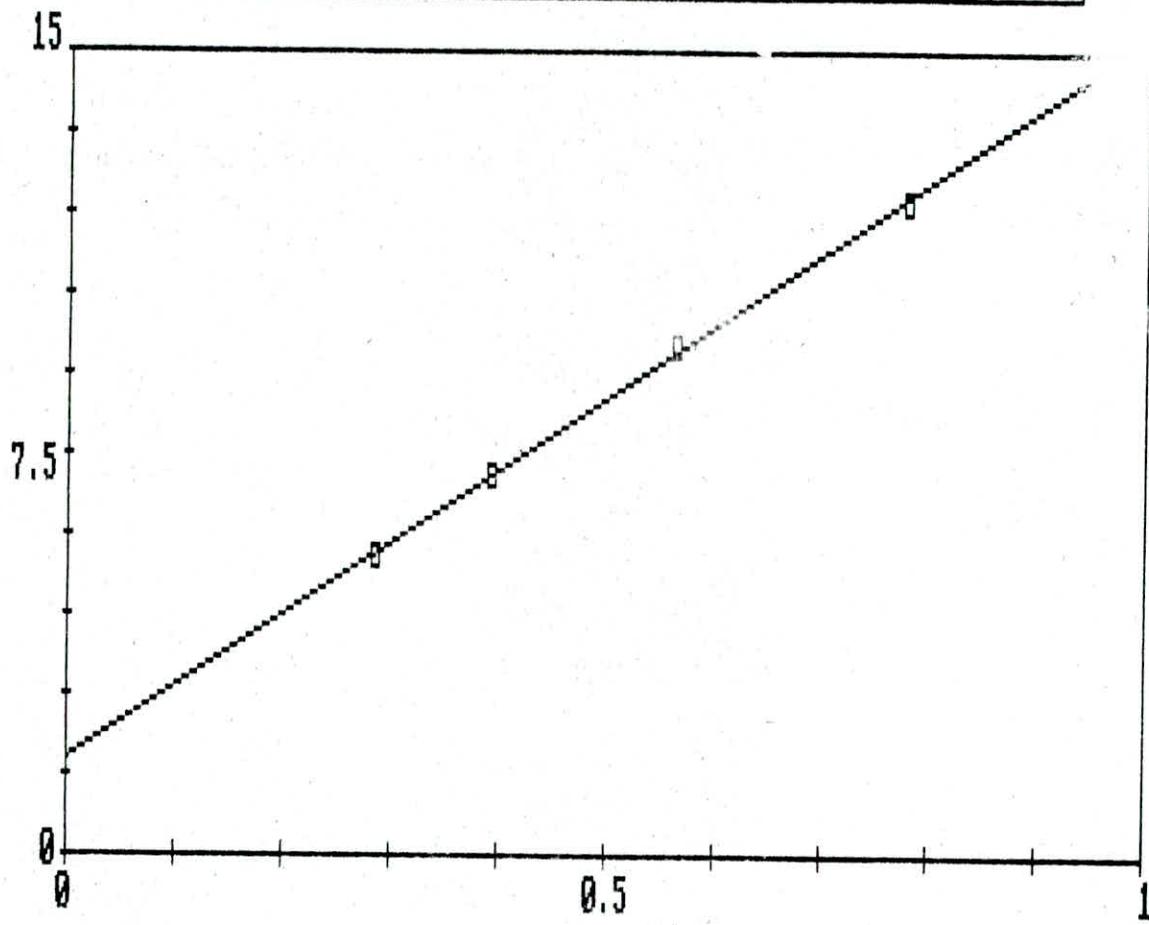
EAU SUR TAMIS MOLECULAIRE 5A (P/P<sup>0</sup>)/X=F(P/P<sup>0</sup>)



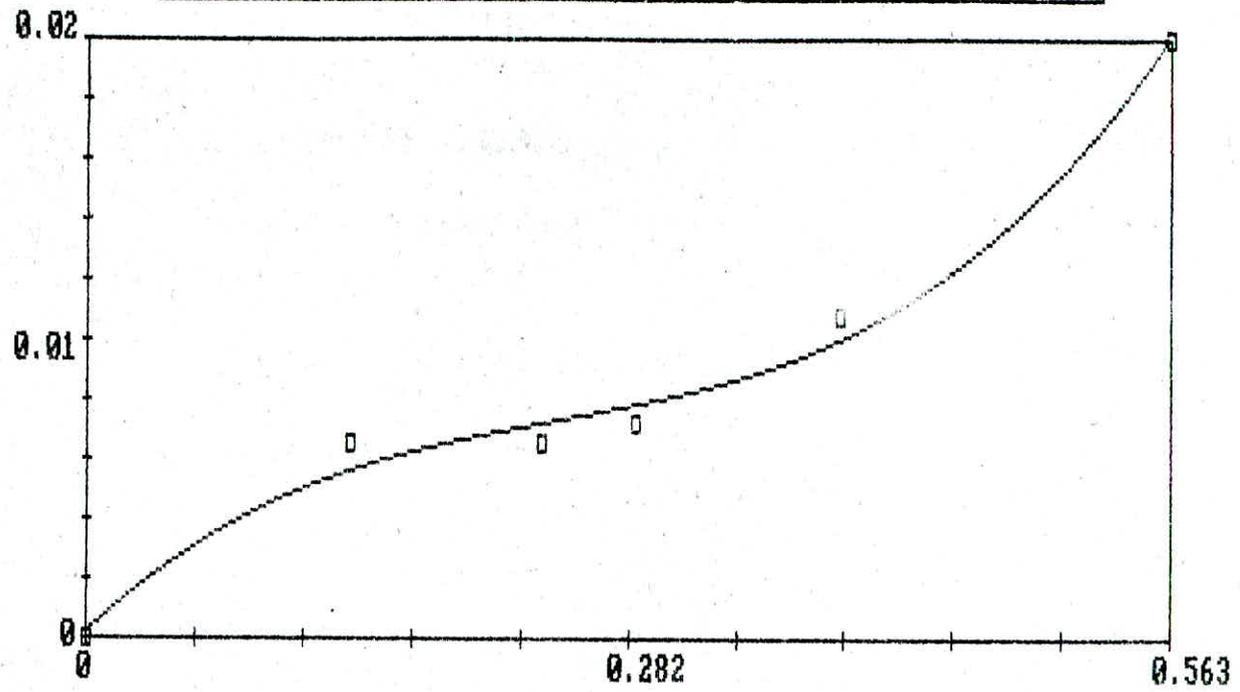
HEXANE SUR TONNE MOLECULAIRE 50(20°) X/M=F(P/P°) II



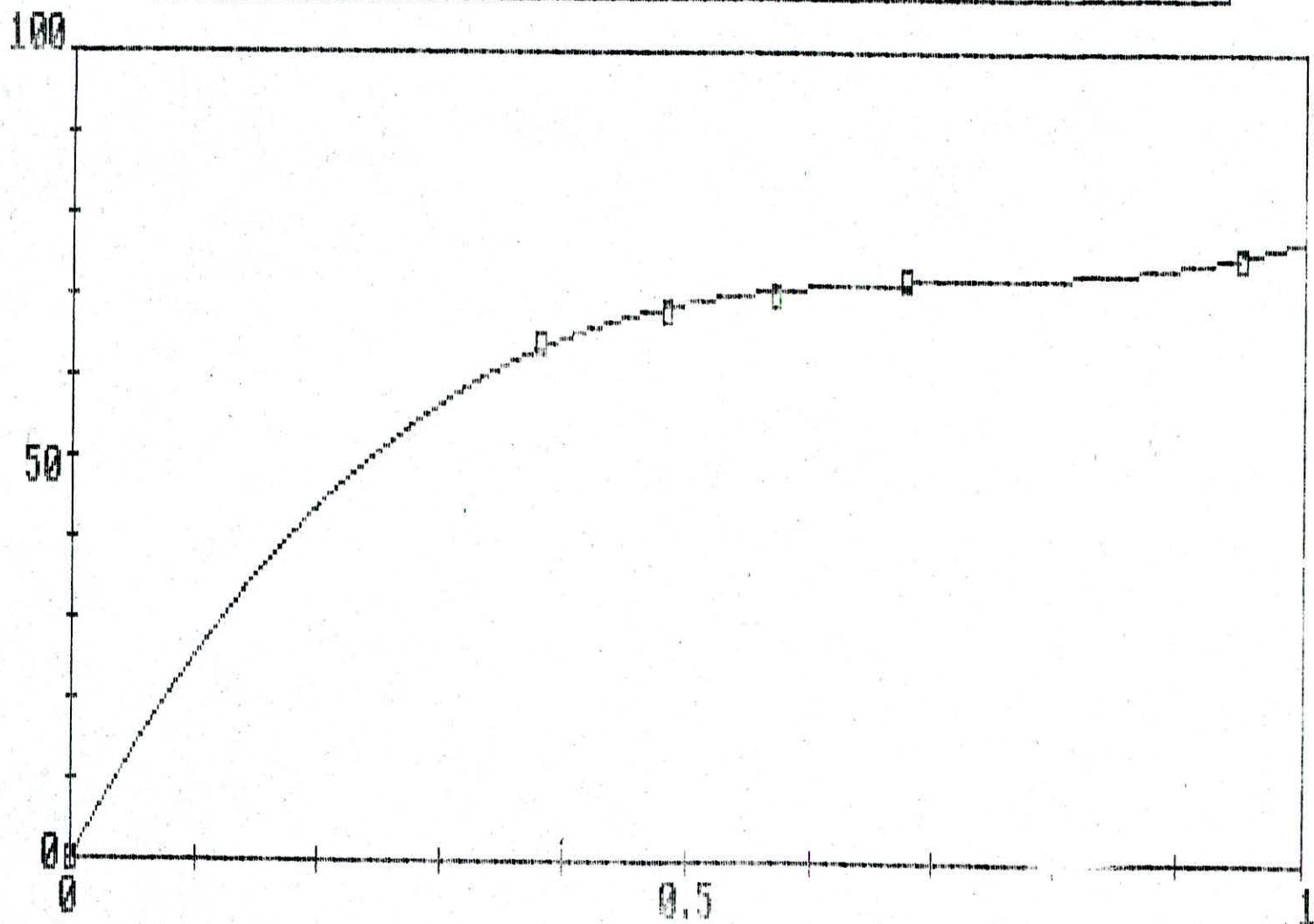
HEXANE SUR TAMIS MOLECULAIRE 20°C ((P/P°)/X)E3=F(P/P°)

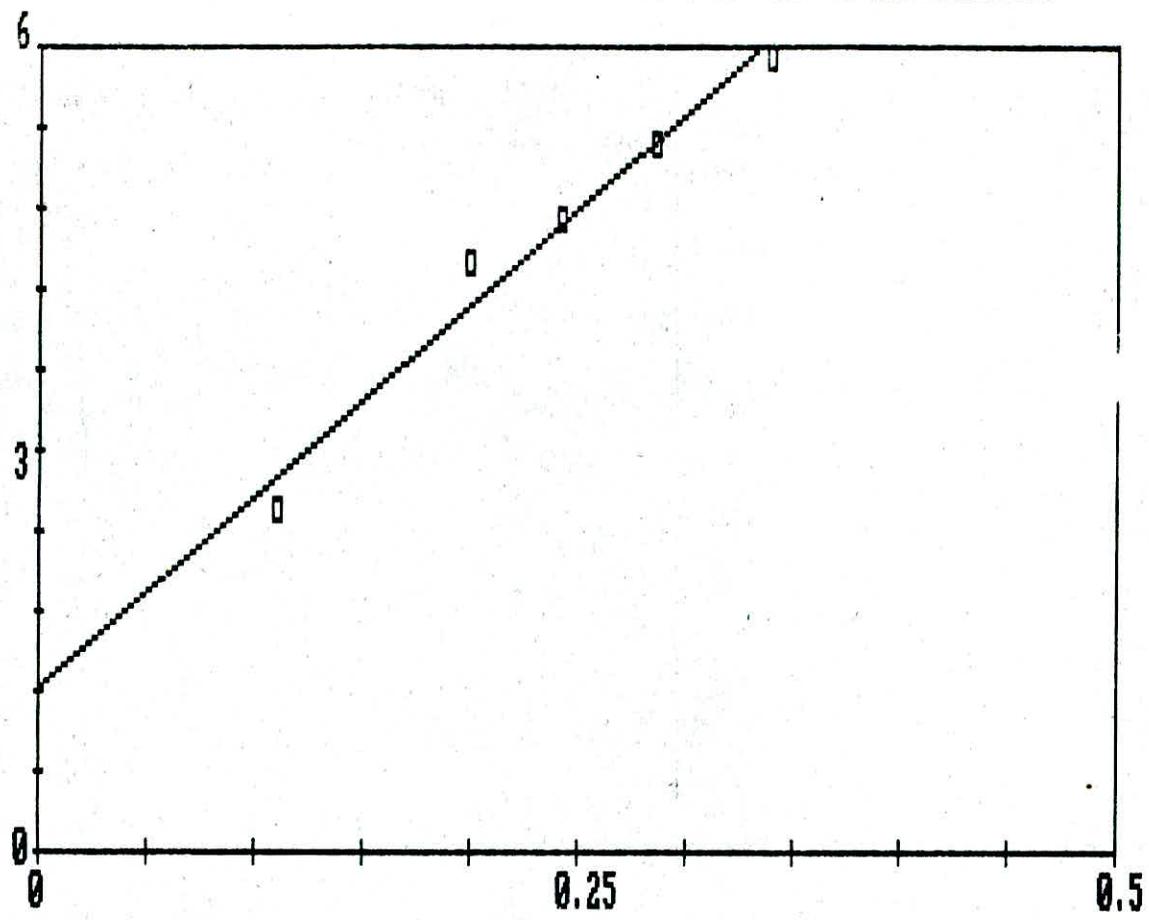


HEXANE SUR TAMIS MOLECULAIRE 5A(20 DEGRE C) : B.E.T

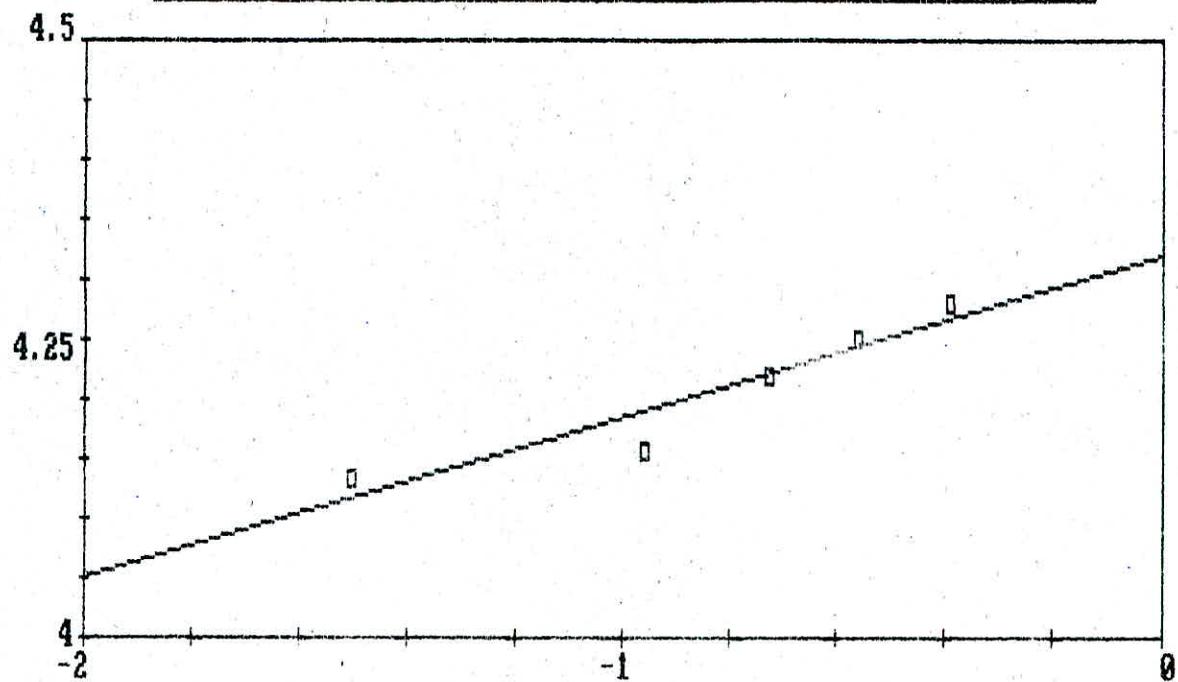


AZOTE SUR TAMIS MOLECULAIRE 5A A LA T° (-196°C) III

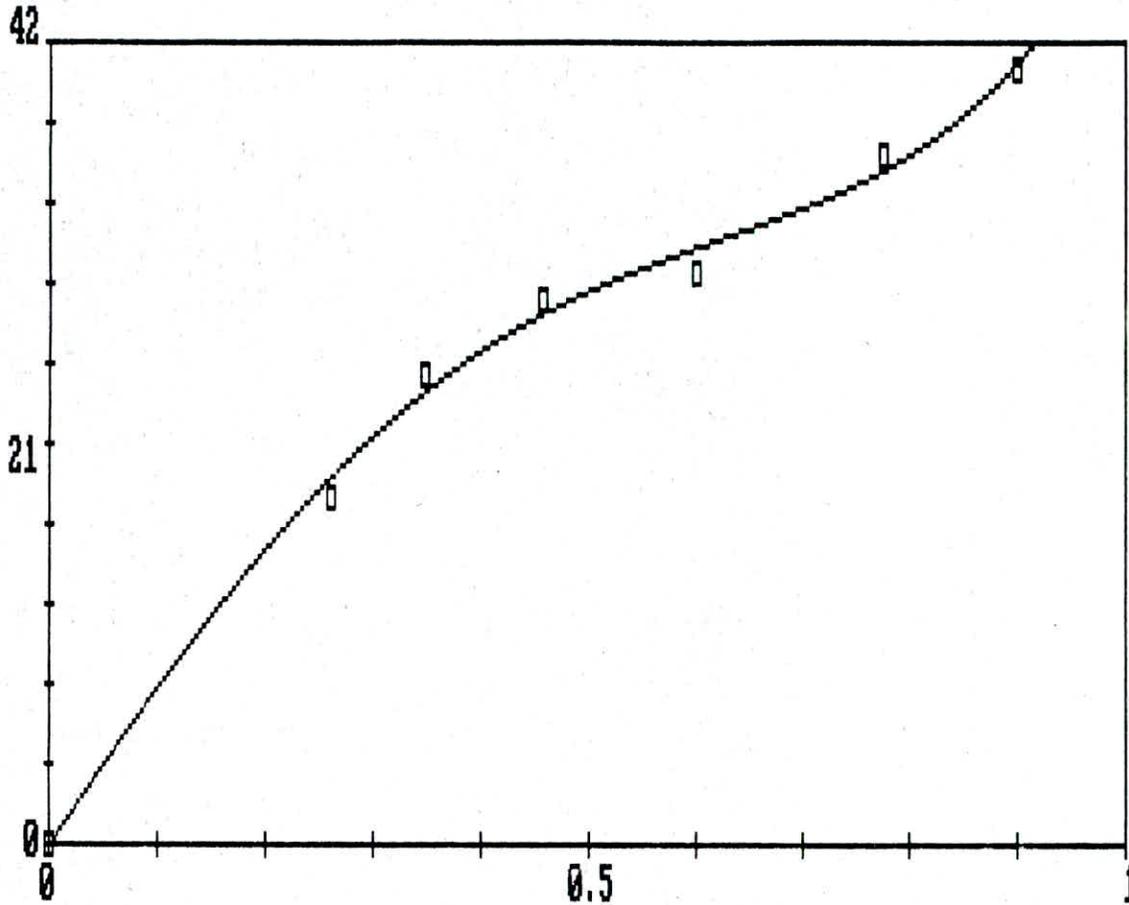




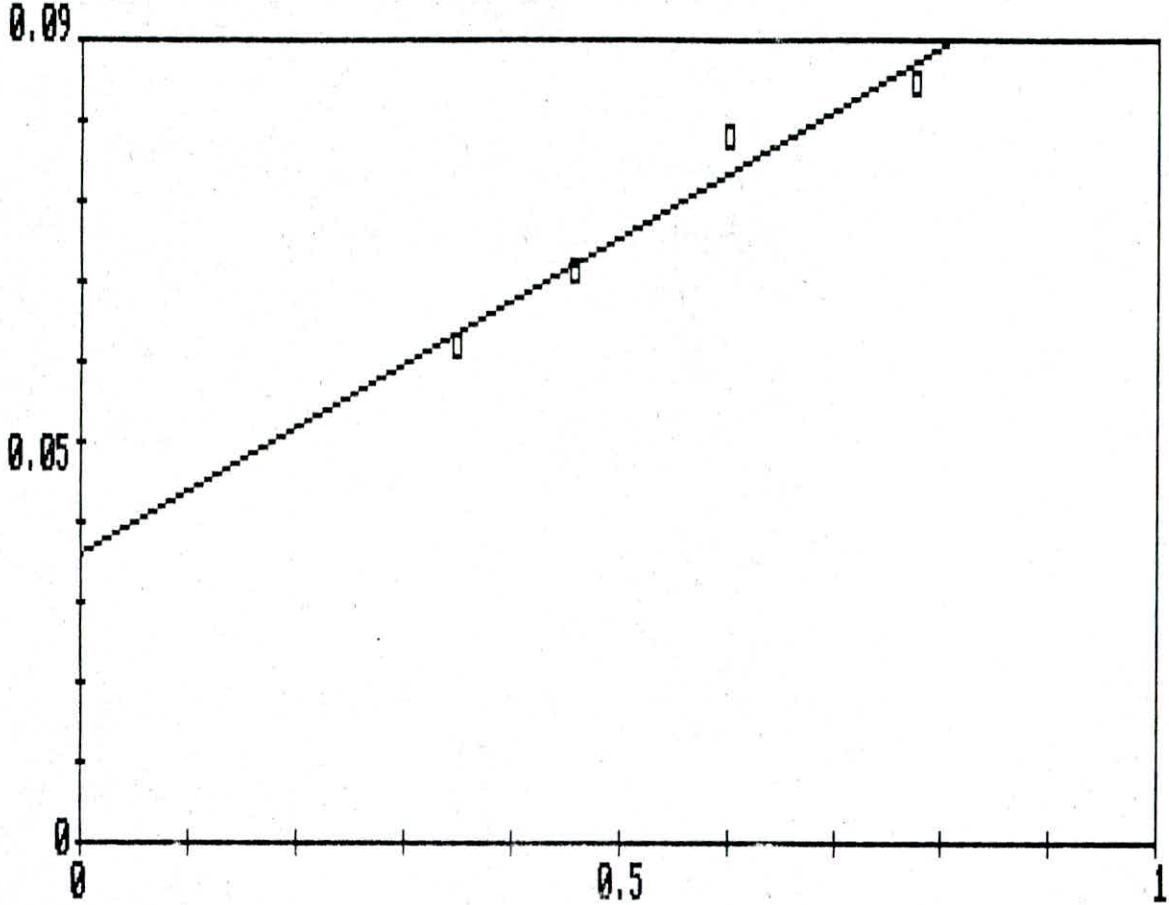
AZOTE SUR TAMIS MOLECULAIRE 5A  $\ln(X/M)(\text{mg/g})=F(\ln(P/P^0))$



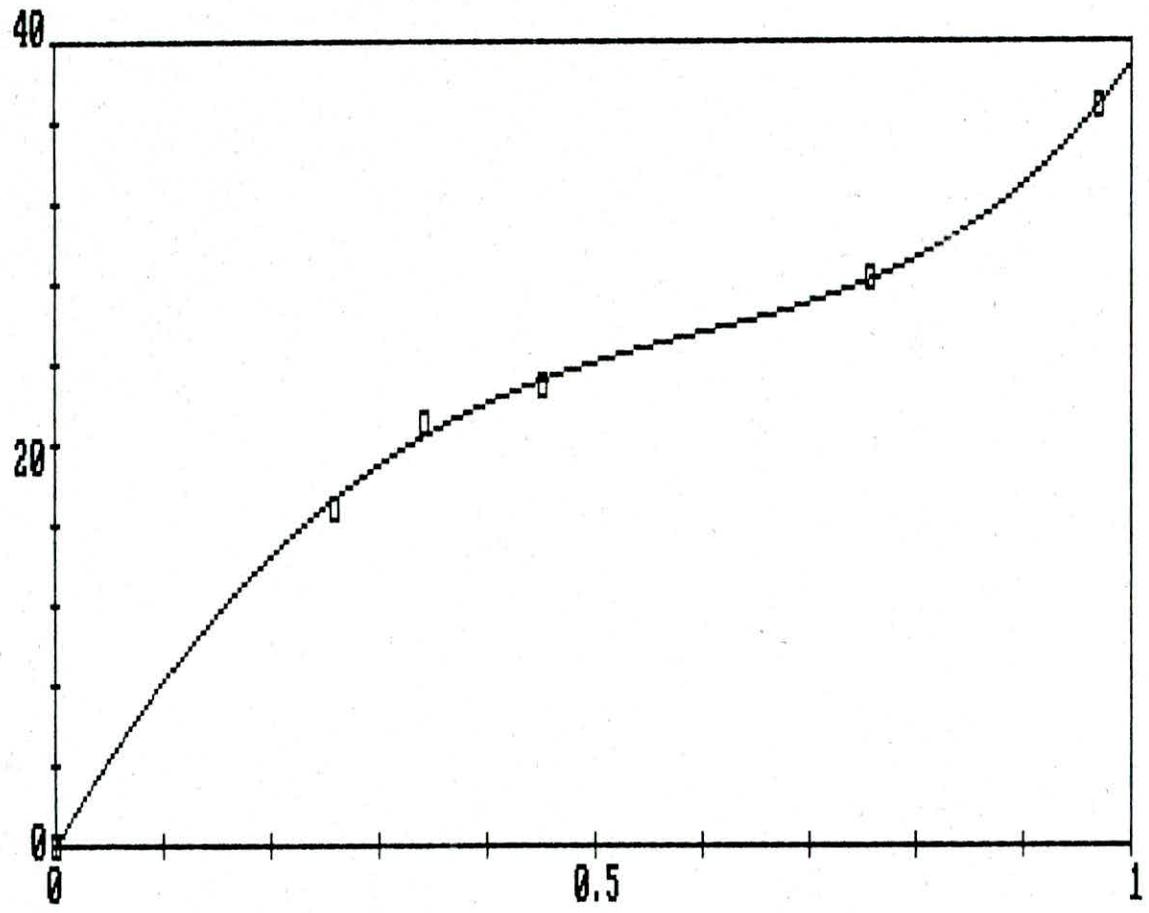
EAU SUR BENTONITE 20°C  $X/M(\text{mg/g})=F(P/P^0)$



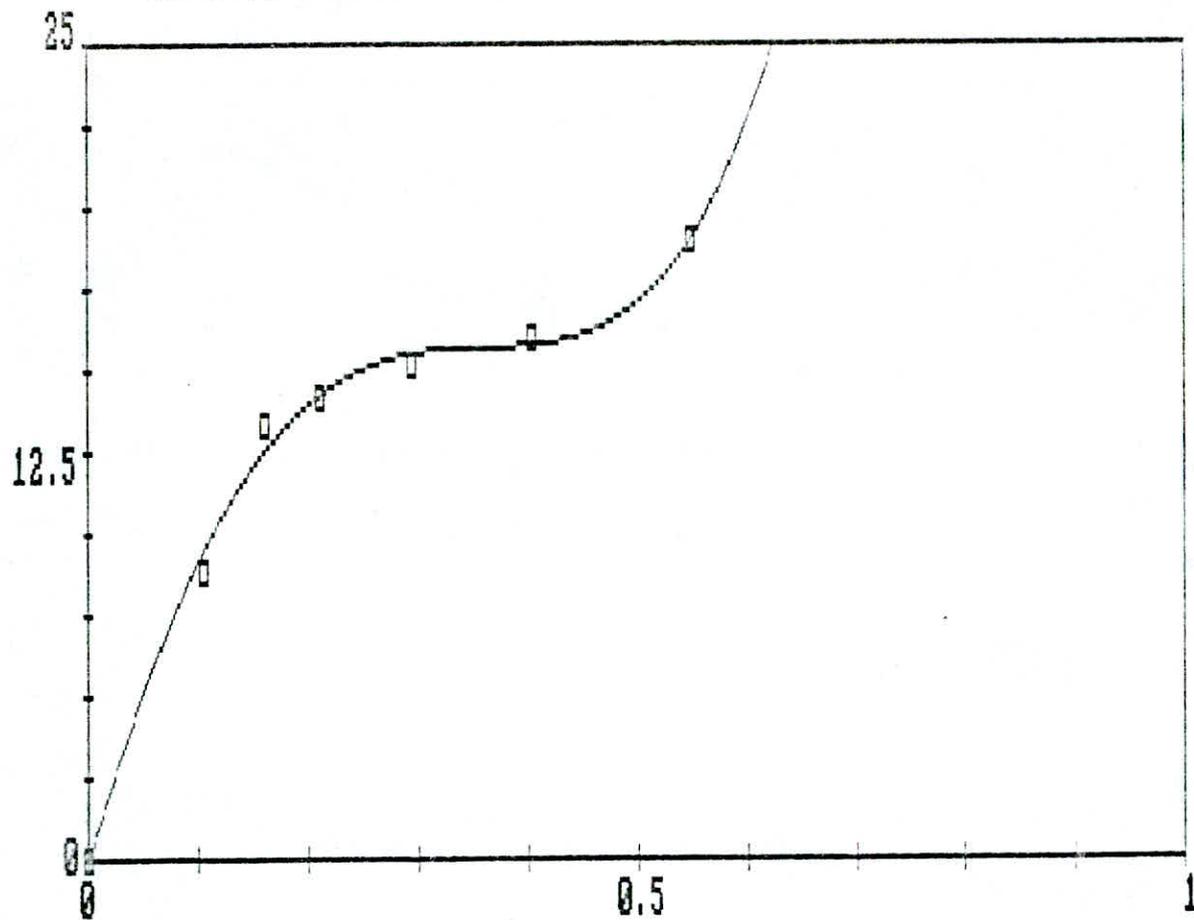
EAU SUR BENTONITE 20°C  $(P/P^0)/X=F(P/P^0)$



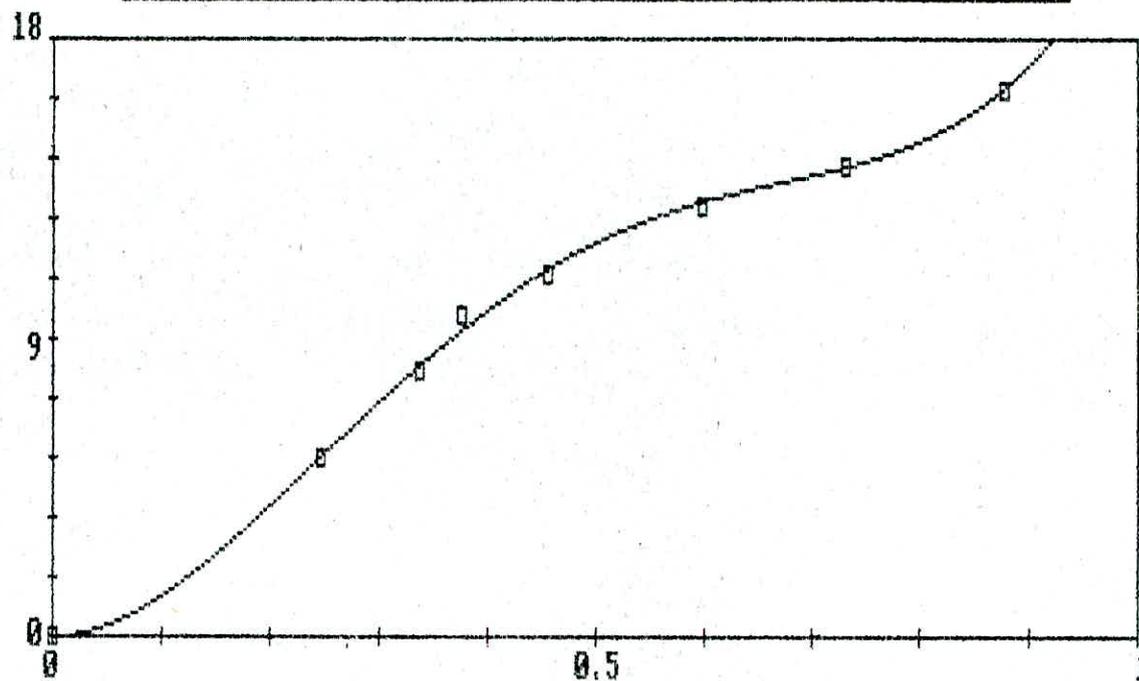
EAU SUR BENTONITE  $X/M(\text{mg/g})=f(P/P^0)$  A 22.5°C



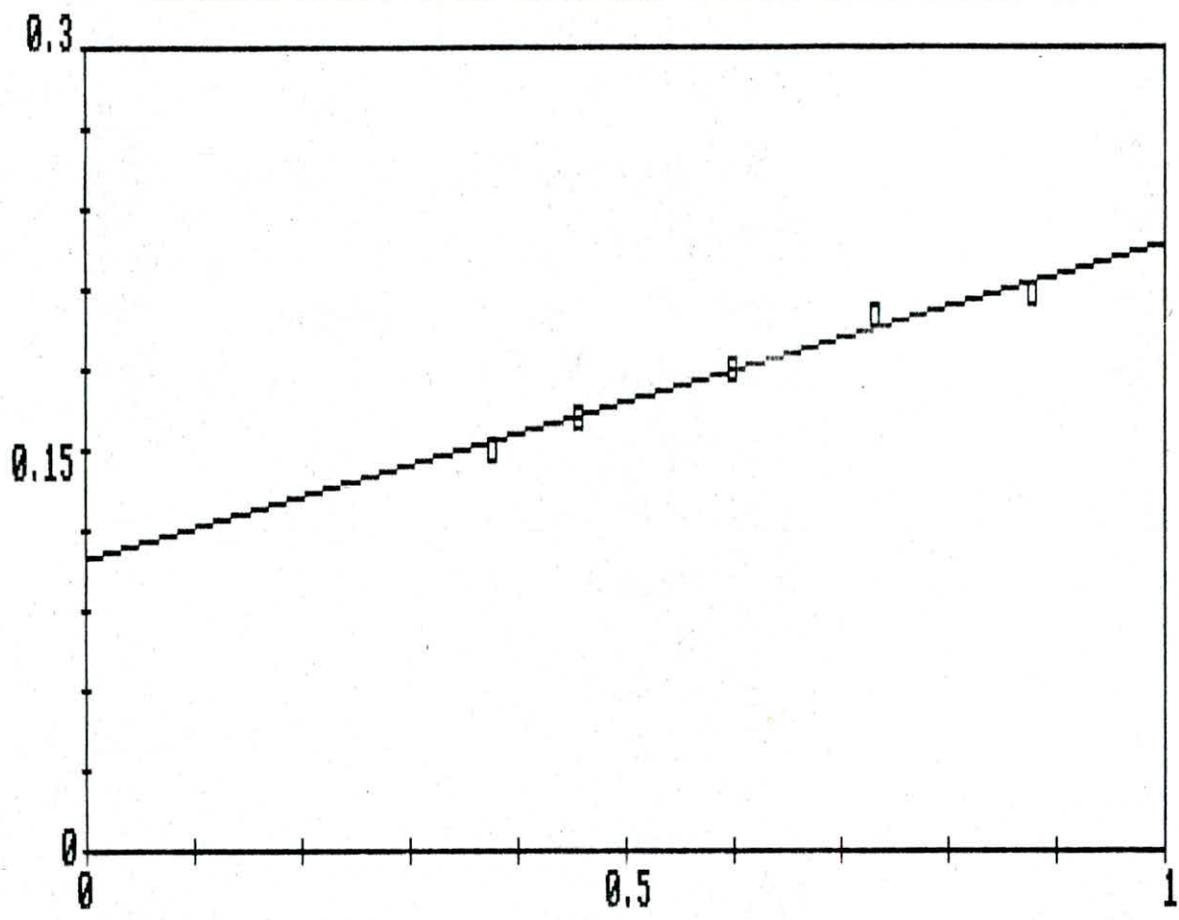
EAU SUR BENTONITE A 35.5°C  $X/M(\text{ng/g})=F(P/P^0)$



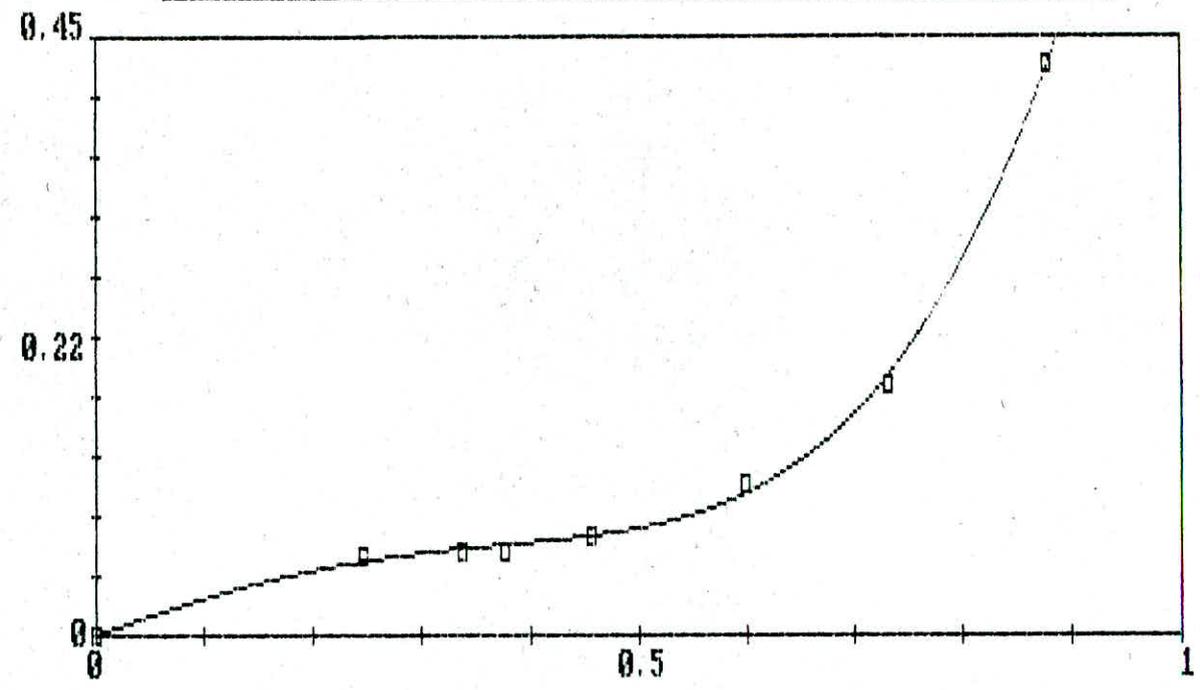
HEXANE SUR BENTONITE (21 DEGRE) X/M(mg/g)=F(P/P.)



HEXANE SUR ██████ BENTONITE A 20°C (P/P<sup>0</sup>)/X=F(P:/P<sup>0</sup>)



HEXANE SUR BENTONITE (21 DEGRE C )  $1/(X/M(P./P-1))=F(P/P.)$



L'isotherme établie lors de l'adsorption de l'azote sur tamis moléculaire 5A est un isotherme du type I, nous savons qu'un isotherme du type I a lieu sur des solides non poreux ou peu poreux dont le diamètre des pores n'exède pas 25 Å, ce qui est le cas pour les tamis moléculaire.

Il en est de même pour l'adsorption de l'eau sur tamis moléculaire.

L'adsorption de l'hexane sur tamis moléculaire a donné une isotherme du type II, cette isotherme est donnée par des solides peu poreux, ceci nous permet de dire que nos résultats sont comparables avec ceux prévus par la théorie.

Les isothermes obtenues lors de l'adsorption de l'eau et l'hexane sur la bentonite sont du type II.

En réalité on ne peut suggérer que cette isotherme est du type II car elle peut être du type IV, nous pouvons confirmer cela en suivant (l'adsorption et la desorption) de l'azote sur la bentonite (faute de délai nous n'avons pas pu réaliser cette expérience).

**- METHODES DE CALCULS**

Soit à considérer l'isotherme d'adsorption de l'azote sur tamis moléculaire (isotherme type I)

**a) METHODE DE LANGMUIR**

1) L'asymptote à la courbe ( $X=f(P/P_0)$ ) (page 70) nous donne la capacité de la monocouche ( $X_m = 76,639$  mg) avec une masse de l'adsorbant  $M = 0,47$  g (chapitre IV page 28)

$$S = ((X_m/M) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \sigma_m(A^\circ)^2 \cdot 10^{-20}) / (MM)^* \text{ (chapitre IV page 28)}$$

$$S = 568 \text{ m}^2/\text{g}$$

2) En représentant  $(P_a/P_0)/(X) = f(P_a/P_0)$  (page 71), on aura une droite de pente  $\text{tg } \alpha = 1/X(\text{monocouche}) = (6,142 \cdot 10^{-3})$

$$\implies S = 567 \text{ m}^2/\text{g}$$

Soit à considérer l'isotherme d'adsorption de l'hexane sur bentonite (isotherme du type II) (page 78).

**b) METHODE B.E.T**

En représentant  $P \cdot 10^3 / X_a / m(P_0 - P) = f(P/P_0)$  pour  $0,05 < P/P_0 < 0,35$

On obtient une droite de pente  $= 5,469 \cdot 10^{-3} = C-1 / (X/M) \cdot C$  et d'ordonnée à l'origine  $= 0,0596 \cdot 1 / (X/M) \cdot C$

Détermination de la constante C : le rapport de  $C-1 / (X/M) \cdot C / 1 / (X/M) \cdot C$  donne C-1

$$\text{Donc } C = 1,092$$

$$S = 55 \text{ m}^2/\text{g}.$$

(\*) MM : Masse Moléculaire de l'adsorbat.

## c) METHODE DU POINT B

Soit à considérer l'isotherme d'adsorption de l'hexane sur la bentonite (page 76) en représentant le graphe  $X/M = f(P/P_0)$  le point d'inflexion est obtenu pour :  $X/M = 14,205 \text{ mg/g}$

$$S = 55 \text{ m}^2/\text{g}$$

Nous pouvons aussi déterminé les constantes  $n$  et  $K$  de l'isotherme de FREUNDLICH en traçant  $\text{Ln}(X/M) = F(\text{Ln } P/P_0)$ .

Soit à considérer l'isotherme de l'eau sur tamis moléculaire (page 65) on obtient une droite de pente  $n = 0,488$  et d'ordonné à l'origine  $\text{Ln}(K) K=51,082$ .

## - CALCULS D'ERREURS

$$S = (X/M)/(MM) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20} \quad \text{m}^2/\text{g}$$

$$\text{Ln } S = \text{Ln } X - \text{Ln } M - \text{Ln } (MM) + \text{Ln } 6,023 + \text{Ln } \sigma_m$$

$$\text{différentions } dS/S = dX/X - dM/M - dMM/MM + d6,023/6,023 + d\sigma_m/\sigma_m$$

$$\Delta S/S = \Delta X/X + \Delta M/M$$

$$\Delta S = S(\Delta X/X + \Delta M/M)$$

Les calculs des surfaces ont donnés les résultats suivants.

## I. ADSORPTION DE L'HEXANE SUR TAMIS MOLECULAIRE

## 1) METHODE DU POINT B

$(X/M)$  de la monocouche vaut  $61,169 \text{ mg/g}$

$$S = (220 \_ + 0,722) \text{ m}^2/\text{g}$$

## 2) METHODE DE LANGMUIR

on obtient une droite de pente  $12,895 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$

$(X/M)$  monocouche =  $77,552 \text{ mg/g}$

$$S = 279 \_ + 0,733 \text{ m}^2/\text{g}$$

3) METHODE DU B.E.T

$$0,05 < P/P_0 < 0,35$$

pende 0,0135 et d'ordonné à l'origine  $3,915 \cdot 10^{-3}$  mg/g

$$C = 4,448$$

$$X/M = 57,422 \text{ mg/g}$$

$$S = 207 \text{ } + 0,720 \text{ m}^2/\text{g}$$

II. EAU SUR TAMIS MOLECULAIRE

l'asymptote à la courbe donne  $X/M = 50$  mg/g

$$S = 175 \text{ } + 0,785 \text{ m}^2/\text{g}$$

1) METHODE DE LANGMUIR

$$\text{la pente} = 0,0281$$

$$(X)\text{monocouche} = 35,621 \text{ mg}$$

$$S = 141 \text{ } + 0,63 \text{ m}^2/\text{g}$$

2) METHODE DE FREUNDLICH

$$n = 0,488$$

$$K = 51,082$$

III. AZOTE SUR TAMIS MOLECULAIRE

1) L'asymptote à la courbe donne

$$X\text{monocouche} = 76,639 \text{ mg}$$

$$S = 568 \text{ } + 0,862 \text{ m}^2/\text{g}$$

2) Méthode de LANGMUIR

$$\text{Pente} = 6,142 \cdot 10^{-3}$$

$$S = 567 \text{ } + 0,862 \text{ m}^2/\text{g}$$

3) Méthode de FREUNDLICH

$$n = 0,453$$

$$K = 204,15$$

## IV. HEXANE SUR BENTONITE

## 1) METHODE DU POINT B

$$S = 51 \_ + 1,447 \text{ m}^2/\text{g}$$

## 2) METHODE DU B.E.T

$$\text{Pente} = 5,469 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = 0,0596 \text{ mg/g}$$

$$C = 1,092$$

$$S = 55 \_ + 1,447 \text{ m}^2/\text{g}$$

## 3) METHODE DE LANGMUIR

$$X/M = 28,742 \text{ mg/g}$$

$$S = 103 \_ + 1,467 \text{ m}^2/\text{g}$$

## V. EAU SUR BENTONITE

## 1) METHODE DU POINT B

$$S = 118 \_ + 1,442 \text{ m}^2/\text{g}$$

## 2) METHODE DE LANGMUIR

$$\text{Pente} = 0,094$$

$$S = 148 \_ + 1,45 \text{ m}^2/\text{g}$$

Enfin nous avons adsorbé l'eau sur la bentonite à trois (03) températures différentes, ceci pour mettre en évidence l'influence de la température sur l'adsorption, nous voyons bien que l'adsorption est défavorisée par l'augmentation de température ce qui justifie que l'adsorption est un phénomène exothermique.

Nous pouvons alors calculer la valeur de la chaleur d'adsorption par la formule

$$\ln P_1/P_2 = \Delta H/R (1/T_1 - 1/T_2) \quad [4] \text{ (page 110)}$$

Pour une même quantité adsorbée soit 20 mg/g nous avons pour l'isotherme à 20° C  $P_1/P_2 = 0,282$  et pour l'isotherme à 22,5° C  $P_2/P_0 = 0,317$

$\Delta H$  vaut 9,860 Kcal/mole ce qui nous permet de dire que l'adsorption de l'eau sur la bentonite est à la limite de la physisorption.

CONCLUSION

On a pu établir les isothermes d'adsorption ainsi que la détermination des surfaces spécifiques de différents adsorbants.

De plus, on peut dire que nos résultats expérimentaux sont comparables à leurs donnés par la bibliographie.

Enfin nous souhaitons que cet appareil puisse servir pour des manipulations de chimie des surfaces d'une part et au gens qui cherchent a déterminer la surface spécifique de leurs échantillons.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - LOWELL : Introduction to powder surface area. J. Whiley (1979).
- 2 - S.E. CHITOUR : Chimie des surfaces, introduction a la catalyse. 2<sup>e</sup> ed, OPU (1981).
- 3 - SING.K.S.W, GREGG.S.J : Adsorption surface area and porosity academic press (LONDON) (1967).
- 4 - ABSI.N : Contribution à la recuperation des normales paraffinés par les tamis moléculaires. (Thèse de magistère 1987).
- 5 - MAC BAIN BAKR : J. Am. Chem. Society 1926. 48. 690.
- 6 - THOMAS : Introduction to the principales catalysis. Academic press LONDON, NEW YORK, 5<sup>e</sup> ed. (1981).
- 7 - J.FRIPIAT, J.CHAUDISSION, A.JELLI : Chimie physique des phénomènes de surface. ED. Masson. 1971.
- 8 - YOUNG.D.M et CROWEL.A.D : Physical adsorption of gases. Butterworths, LONDON (1962).
- 9 - GUY EMSCHWILLER : Chimie physique tome II. Presse universitaire de France 1959.
- 10 - W.J.MOORE : Chimie physique, DUNOD 1965.
- 11 - JOSEPH KNOX : Physico-chemical calculations 1962. Edition Methuem (1962).
- 12 - H.GUERIN : Traité de manipulation et d'analyse des gaz. Edition Masson 1981.
- 13 - PERRY et CHILTON : Chemical engineering hand book, MAC GRAW-HILL.
- 14 - T.DJELLAS : Séparation par adsorption de l'hélium et de l'azote dans le gaz naturel. (Thèse de magistère 1979).
- 15 - Etude des bentonites algériennes application a la décoloration des huiles. A.Benjema. (Thèse de magistère 1981).
- 16 - WATER RESEARCH V22 N7 Juillet 88 : Gravimetric measurement of adsorption parameters in water system with a quartz spring balance.
- 17 - BARES CERNY (1), FRIED (V), PICK ( ) : Recueil de problemes de chimie physique (CALCULATED VILLAGE PARTS)

