

Annexe G

Caractérisation de la porosité par adsorption de gaz

1 Adsorption de gaz	223
1.1 Généralités sur l'adsorption de gaz	223
1.2 Physisorption et chimisorption	226
1.3 Chaleur d'adsorption et énergie d'activation	228
2 Les isothermes d'adsorption	229
2.1 Forme de l'isotherme	229
2.2 L'adsorption en monocouche	230
2.3 L'adsorption en multicouches	231
2.4 Equation B.E.T. et formes d'isothermes	233
2.5 Condensation capillaire	234
3 Mesures de surfaces par adsorption de gaz	235
3.1 La méthode B.E.T.	235
3.2 La méthode Harkins-Jura	236
3.3 La méthode de la « courbe-t »	237
3.4 Mesure de la quantité de gaz adsorbé	238
4 Porosité	239
4.1 Porosité totale	239
4.2. Forme géométrique	239
4.3 Rayon moyen des pores	239
4.4 Distribution des dimensions des pores	240
5 Analyse porale par adsorption	240
5.1 Hystérèse des isothermes d'adsorption / désorption	240
5.2 Volume poreux total et rayon moyen des pores	242
5.3 La méthode B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda)	242
5.4 La méthode MP (Micro Pore Analysis)	244

1 Adsorption de gaz

1.1 Généralités sur l'adsorption de gaz

Considérons un solide et une phase gazeuse obéissant à la loi des gaz parfaits. L'énergie cinétique des molécules gazeuses est uniquement fonction de la température et la fréquence v des chocs à la surface du solide est, elle, fonction de P et de T :

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} kT \quad (1)$$

$$v = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2)$$

Pour l'oxygène à température ambiante sous une pression de 1 Pa, la fréquence de collision est $\approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans un métal, il y a environ 10^{15} atomes par cm^2 de surface et, dans ces conditions, **chaque atome reçoit plus de 4 000 chocs par seconde**.

Considérons à présent une molécule gazeuse s'approchant de la surface. On prend comme référence de l'énergie potentielle celle d'une molécule de même nature, placée à une distance infinie de la surface. L'énergie en fonction de la distance z à la surface est donnée par le diagramme ci-dessous :

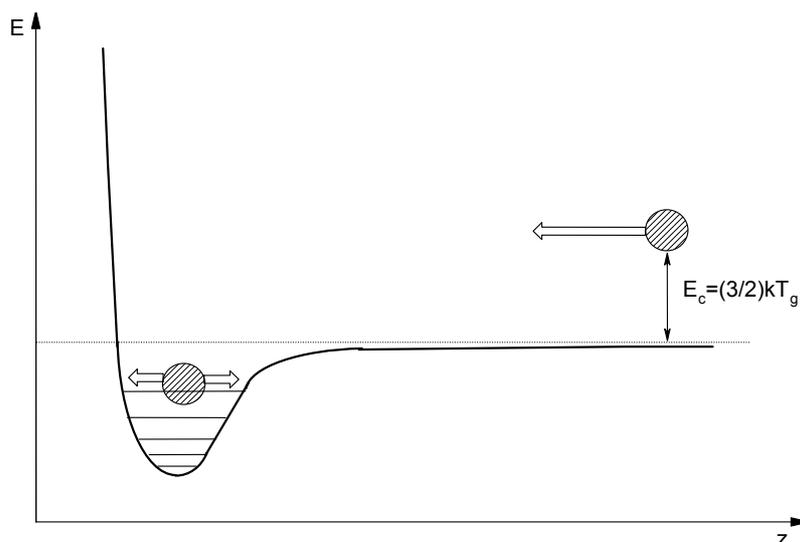


Figure 1. Diagramme d'énergie potentielle d'une molécule s'approchant d'une surface. La référence des énergies est figurée en pointillés.

Tant que le choc n'a pas eu lieu, l'énergie potentielle de la molécule reste nulle et son énergie cinétique, liée à la vitesse, reste constante. A proximité de la surface, la combinaison des forces d'attraction et de répulsion aboutit à la formation d'un **puits de potentiel**. Lorsque la molécule arrive dans cette zone, elle est tout d'abord accélérée par les forces d'attraction, puis ralentie par les forces de répulsion. Quand les atmosphères électroniques de la molécule et des atomes de surface s'interpénètrent, les **forces de répulsion** deviennent considérables, et l'énergie potentielle de la molécule augmente très rapidement. Au cours de ce processus, elle perd une partie de son énergie qui est transférée au solide sous la forme d'une onde de choc (vibrations des phonons du solide).

- Si la molécule a perdu une petite partie de son énergie, elle repart simplement avec une vitesse inférieure et une trajectoire éventuellement modifiée.
- Si elle **transfère au solide une énergie supérieure à son énergie cinétique**, elle restera piégée dans le puits de potentiel. Elle y restera un certain temps, jusqu'à ce que les vibrations du réseau, ou un choc avec une autre molécule, lui fournissent une énergie suffisante pour en sortir.

Signalons que, même si la molécule a perdu toute son énergie cinétique selon la direction z , elle pourra garder une énergie cinétique importante dans le plan de la surface, énergie qu'elle pourra perdre progressivement.

Pour compléter la description sommaire qui précède, il faut tenir compte des faits suivants :

- Dans le plan de la surface, le potentiel n'est pas constant car la surface est formée d'atomes : il existe des minima et des maxima de potentiel. Ils correspondent à des sites d'adsorption (minima), séparés par des maxima que la molécule devra franchir pour passer dans un site voisin. L'amplitude de ces maxima est en général bien plus faible que l'énergie nécessaire pour désorber une molécule (cf. Figure 2). Si **les variations de potentiel dans le plan de la surface sont faibles**, la notion de site d'adsorption s'estompe.

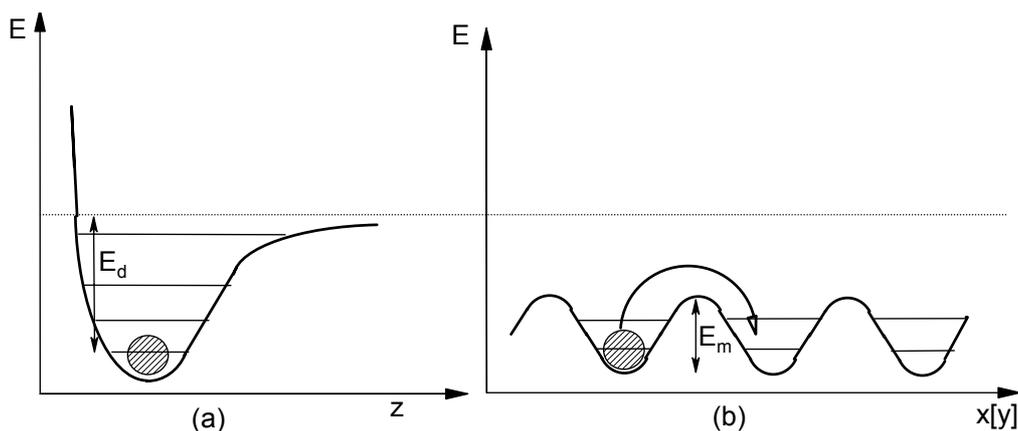


Figure 2. Variations de l'énergie potentielle (a) suivant la direction z (b) suivant la direction x ou y . La référence des énergies est représentée en pointillés. L'énergie nécessaire à la désorption, E_d , est inférieure à l'énergie de migration, E_m .

- Les **surfaces réelles sont le plus souvent hétérogènes** (différents types d'atomes, différents types de faces cristallines, défauts de surface, etc.) et la profondeur des puits de potentiel peut varier considérablement (cf. Figure 3). Lorsqu'une molécule s'adsorbe, elle ne se loge pas obligatoirement dans le puits le plus profond (qui correspond à l'équilibre). Mais comme elle peut migrer en surface, elle finit par s'y adsorber.
- Au sein de la phase adsorbée, les distances entre molécules sont nettement inférieures aux distances intermoléculaires moyennes dans la phase gazeuse, surtout quand le taux de recouvrement est élevé. Les distances intermoléculaires sont alors plus **voisines de celles qui existent dans une phase condensée**. Il y aura des interactions latérales entre molécules adsorbées (cf. Figure 4). Celles-ci, comme précédemment, vont entraîner une diminution de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement.

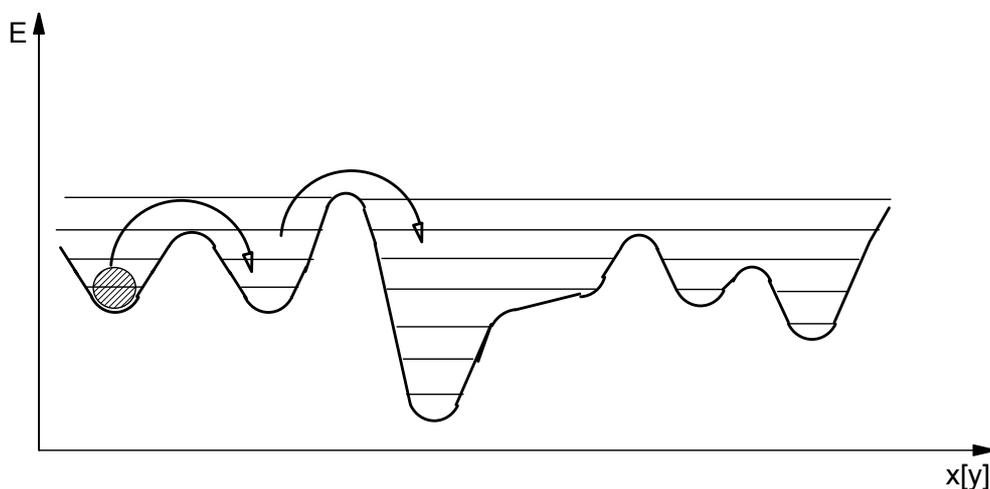


Figure 3. Variations de l'énergie potentielle suivant x ou y . La référence des énergies est représentée en pointillés. La profondeur des puits de potentiel peut varier fortement du fait de l'hétérogénéité de la surface.

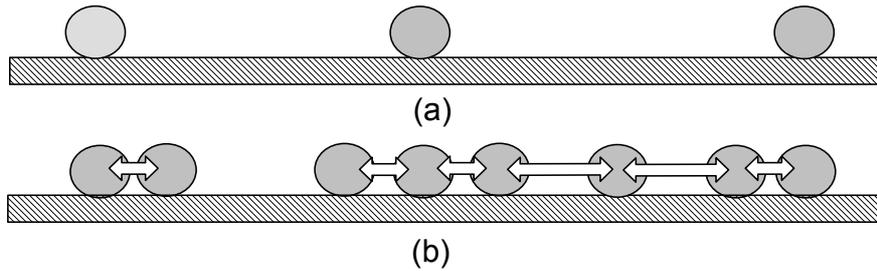


Figure 4. Schématisation de la surface : (a) à faible taux de recouvrement, (b) à un taux de recouvrement plus élevé. Dans ce dernier cas, des interactions latérales entre molécules adsorbées s'établissent.

- Une molécule peut venir frapper soit une surface nue, soit une surface déjà recouverte par une couche d'adsorbat. Au niveau de la surface recouverte, il existe un potentiel analogue à celui de la surface nue, mais avec une énergie d'interaction sensiblement plus faible puisque le potentiel est voisin de celui qui existe dans l'adsorbat liquide (cf. Figure 5). L'**adsorption en multicouches** est possible mais ne se produira que dans les **conditions proches de la liquéfaction**, c'est-à-dire à des pressions voisines de la pression saturante à la température considérée.

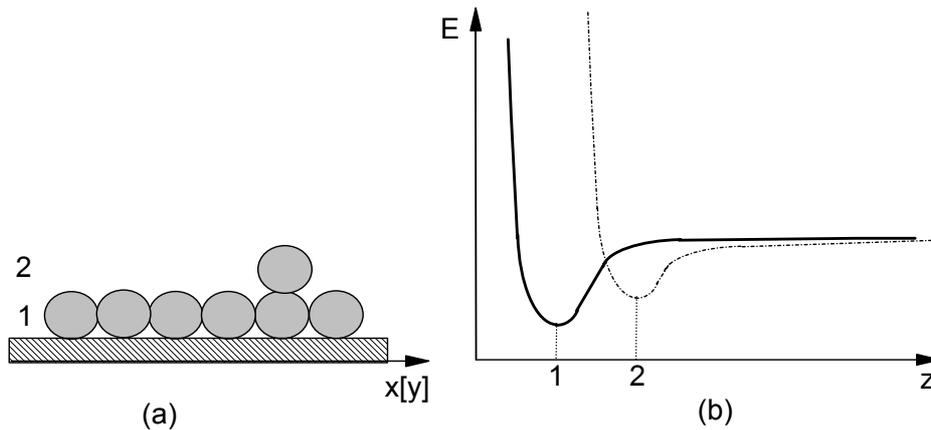


Figure 5. Adsorption multicouches : (a) Schématisation de la surface avec adsorption d'une molécule gazeuse sur une surface déjà recouverte. (b) L'énergie d'interaction est plus faible lors de l'adsorption sur une surface déjà recouverte.

1.2 Physisorption et chimisorption

La **physisorption** est assez bien décrite par le premier modèle utilisé au chapitre précédent (cf. Figure 6). Les molécules qui s'adsorbent suivent le trajet A→B (cf. Figure 6) et n'ont aucune barrière de potentiel à franchir : le processus sera non activé. La vitesse d'adsorption initiale V_a est proportionnelle à la fréquence de choc v , affectée d'un facteur C appelé coefficient de condensation qui traduit l'efficacité du choc :

$$V_{a \text{ initiale}} = v C = \frac{PC}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3)$$

A l'opposé, la désorption d'une molécule suit le trajet B→A, ce qui nécessite toujours une activation. Il faut fournir à la molécule une énergie au moins égale à q_p : c'est la **chaleur d'adsorption** physique.

$$V_{\text{désorption}} = K_d \exp\left(\frac{-q_p}{RT}\right) \quad (4)$$

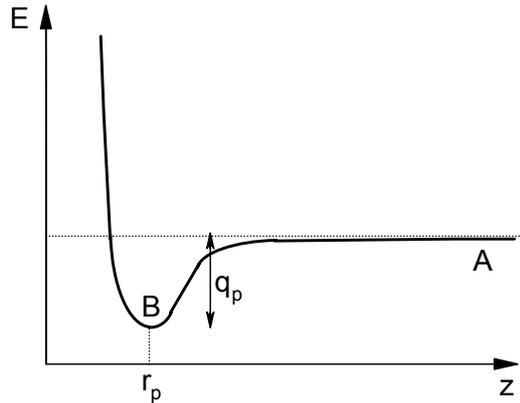


Figure 6. Physisorption : variation de l'énergie potentielle suivant z.

En ce qui concerne la **chimisorption**, la chaleur d'adsorption q_c est plus élevée que la chaleur q_p de physisorption. Les molécules ne s'adsorbent pas directement à l'équilibre, mais passent par un stade intermédiaire physisorbé qui est appelé état précurseur. Dans cet état, la molécule est plus éloignée de la surface et située dans un puits de potentiel moins profond que celui qui correspond à la stabilité maximale. Dans le cas de **gaz monoatomiques**, la chimisorption ne nécessite **aucune dissociation** de molécule, et la situation peut être représentée par les schémas de la Figure 7.

La barrière de potentiel E_a peut être faible et ne pas limiter la vitesse d'adsorption (cf. Figure 7a) ; celle-ci est alors, comme dans le cas de la physisorption, proportionnelle à la fréquence des chocs. Les molécules dans l'état précurseur passeront rapidement à l'état chimisorbé ou seront désorbés.

La barrière peut aussi être importante (cf. Figure 7b) et la vitesse d'adsorption contiendra un terme d'activation :

$$V_a = K_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

S'il s'agit d'un **gaz polyatomique dont la molécule doit être dissociée**, l'état de référence pour l'état précurseur physisorbé reste l'énergie de la molécule intacte à distance infinie, mais le niveau de référence du puits de chimisorption est l'énergie des fragments de la molécule à distance infinie de la surface. La différence entre ces deux références est l'énergie de dissociation d'une molécule libre. La Figure 8 illustre cette situation dans le cas d'une adsorption non activée (barrière faible entre état précurseur et état chimisorbé).

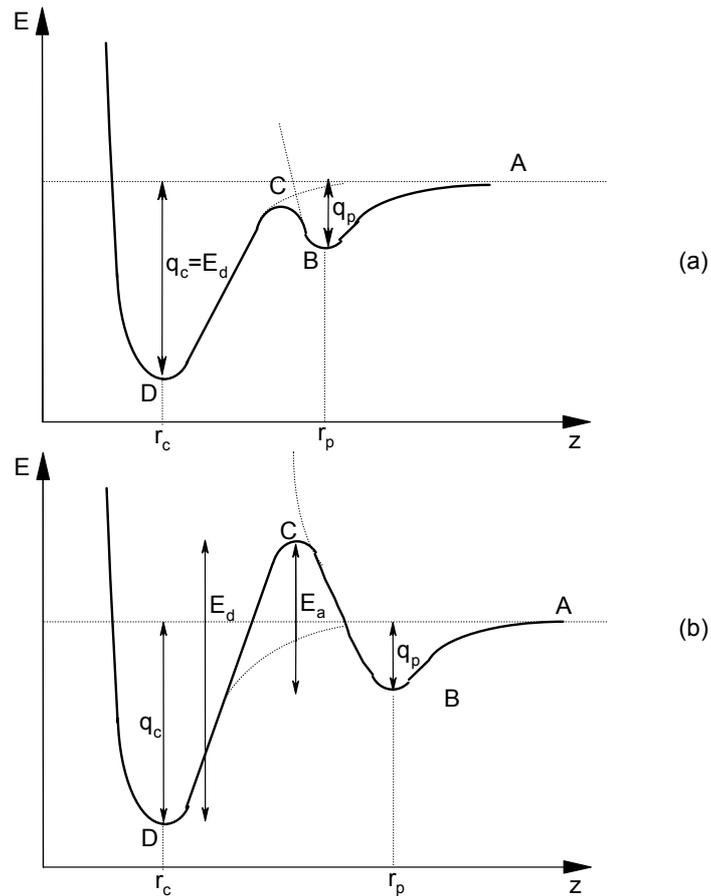


Figure 7. Processus de chimisorption : schématisation de l'énergie potentielle suivant z . (a) Cas d'une énergie d'activation faible. (b) Cas d'une énergie d'activation élevée.

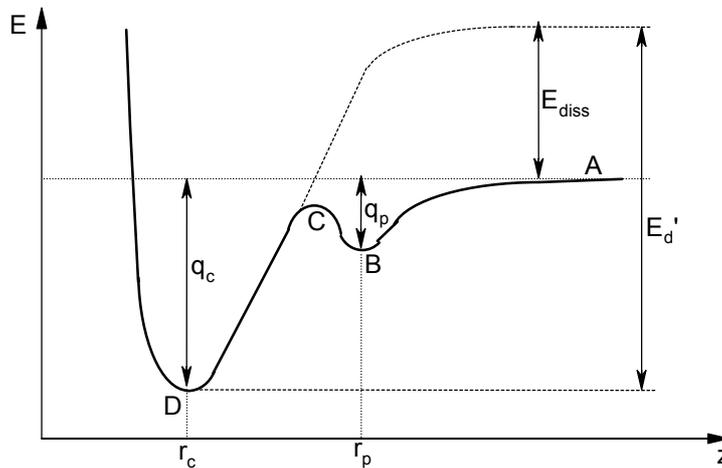


Figure 8. Chimisorption : cas d'une molécule polyatomique et d'une adsorption non activée.

1.3 Chaleur d'adsorption et énergie d'activation

Du fait de l'hétérogénéité des surfaces et des interactions latérales entre molécules adsorbées, nous avons vu que la chaleur d'adsorption diminue lorsque le taux de recouvrement θ de la surface augmente. On constate expérimentalement que l'énergie d'activation E_a suit l'évolution inverse. Ceci a une conséquence importante sur la mise à l'équilibre du système.

Considérons les **isobares d'adsorption physique et chimique** reliant les quantités adsorbées en fonction de la température. A une température donnée, la quantité chimisorbée à l'équilibre sera plus importante que la quantité physisorbée, car la chaleur d'adsorption chimique est supérieure à la chaleur d'adsorption physique ($q_c > q_p$). A l'équilibre, l'isobare de chimisorption se situe au-dessus de l'isobare de physisorption.

- **A haute température**, les quantités adsorbées sont faibles (donc θ est faible), et l'énergie d'activation reste faible vis-à-vis de RT : la vitesse d'adsorption sera rapide et l'on atteindra sans difficultés l'isobare de chimisorption à l'équilibre.
- **A plus basse température**, les quantités adsorbées augmentent (donc θ devient grand), et l'énergie d'activation peut devenir très grande devant RT : la vitesse d'adsorption peut devenir très faible et l'équilibre ne sera atteint qu'au bout d'un temps très long.
- **A très basse température**, les vitesses de chimisorption deviennent négligeables, et seule la physisorption sera observée.

Dans la gamme de températures intermédiaires, on observe une **chimisorption hors équilibre** (cf. Figure 9), et l'isobare expérimentalement observé relie les isobares d'équilibre pour la physisorption et la chimisorption. La chimisorption est donc un processus qui n'est réversible qu'à haute température et à faible taux de recouvrement.

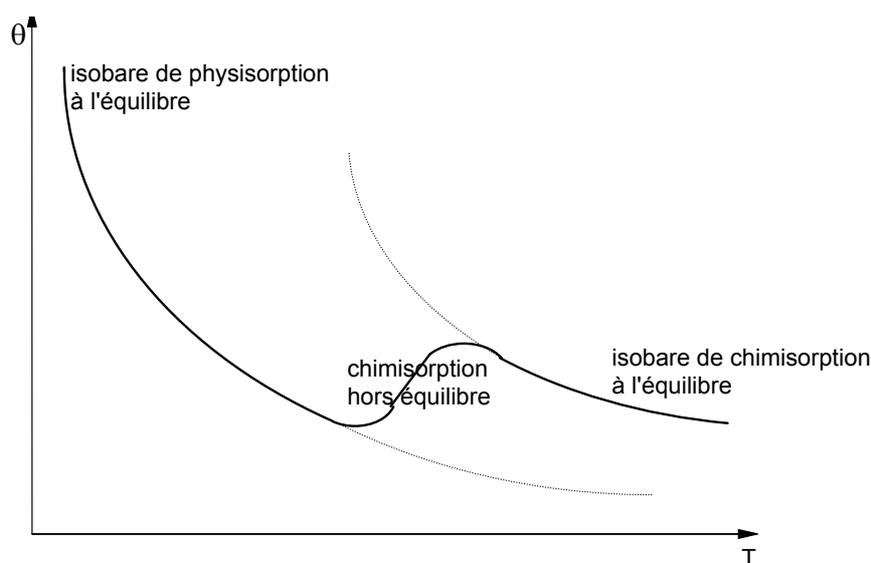


Figure 9. Influence de la température sur la mise en équilibre du système.

2 Les isothermes d'adsorption

2.1 Forme de l'isotherme

A l'équilibre, et ceci quel que soit le type d'adsorption, la quantité adsorbée par unité de surface est déterminée uniquement par la température et la pression de l'adsorbat en phase gazeuse. On appelle **isotherme d'adsorption** la courbe qui donne la quantité de gaz adsorbé (en général le volume) en fonction de la pression à température constante.

Le volume adsorbé augmente avec la température, mais les isothermes d'adsorption présentent des formes différentes. Brunbauer a réalisé une étude détaillée de l'adsorption des gaz et a montré que les isothermes pouvaient d'après leurs formes être classées en 5 types :

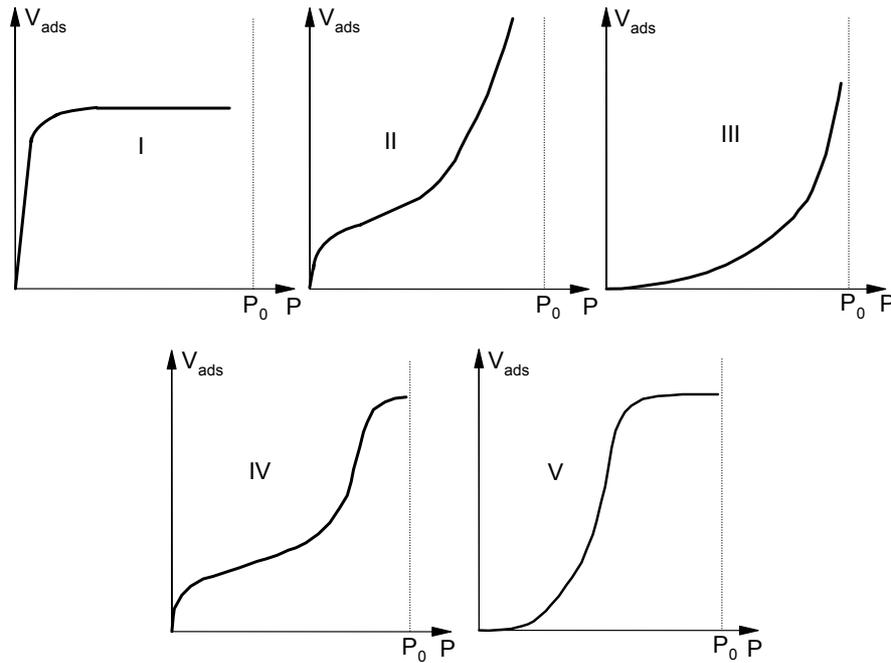


Figure 10. Les 5 types d'isothermes selon la classification de Brunnauer.

2.2 L'adsorption en monocouche

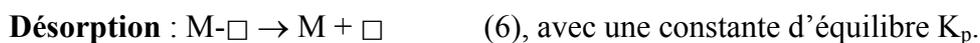
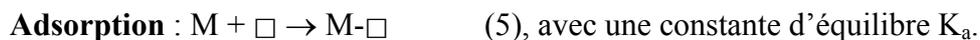
Le modèle le plus simple pour traduire un isotherme d'adsorption est celui de Langmuir. Il sert de base à des modèles plus complexes qui s'appliquent plus particulièrement à l'adsorption chimique (modèles de Freundlich et de Temkin). Tous ces modèles reposent sur des hypothèses de base commune :

1. L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide et, comme le nombre de sites est défini, elle est limitée à une seule couche.
2. Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule frappe un site libre, elle s'adsorbe (aucune énergie d'activation ne limite l'adsorption). Si une molécule frappe un site déjà occupé, elle rebondit de façon élastique et retourne dans le gaz sans perte d'énergie.
3. Une molécule adsorbée est désorbée dès que les vibrations de réseau du solide lui fournissent une énergie égale à la chaleur d'adsorption.
4. A l'équilibre, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de désorption.

Le modèle de Langmuir suppose en outre que :

5. La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents.
6. Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.

Avec ces hypothèses, l'adsorption et la désorption peuvent être considérées comme des réactions chimiques entre une molécule gazeuse M et un site libre \square :



La vitesse d'adsorption et de désorption peuvent s'exprimer en utilisant le formalisme de la cinétique chimique, en appelant P la pression, N_s le nombre total de sites et N le nombre de sites occupés :

$$V_a = K_a P (N_s - N) \quad (7)$$

$$V_d = K_d N \quad (8)$$

A l'équilibre, on a $V_a = V_d$ et en explicitant le taux de recouvrement $\theta = N/N_s$, on a :

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad (9)$$

où $K=K_a/K_p$ est la « constante d'équilibre » de la « réaction chimique ». Ce modèle permet d'interpréter les isothermes de type I.

2.3 L'adsorption en multicouches

Le modèle de Langmuir et ses dérivés supposent un nombre de sites constant, ce qui est peu compatible avec l'adsorption physique où chaque molécule adsorbée peut servir de site d'adsorption pour une autre molécule. **Brunnauer, Emmet et Teller (B.E.T.)** ont conçu un **modèle d'adsorption en multicouches** pour rendre compte des spécificités de la physisorption. Il repose sur les hypothèses suivantes :

1. La surface du solide peut être divisée en fractions de surface $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$, respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées (cf. Figure 11).
2. A tout moment, il y a **équilibre entre la couche i et la couche i-1**.
3. La **vitesse d'adsorption** est proportionnelle à la pression, c'est-à-dire au nombre de collisions entre molécules gazeuses et à la surface impliquée par le phénomène :

$$V_a = a P S \quad (10), \text{ où } a \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

4. La **vitesse de désorption** est directement proportionnelle à la surface et à un facteur de température analogue au facteur d'Arrhénius :

$$V_d = b S \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (11), \text{ où } b \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

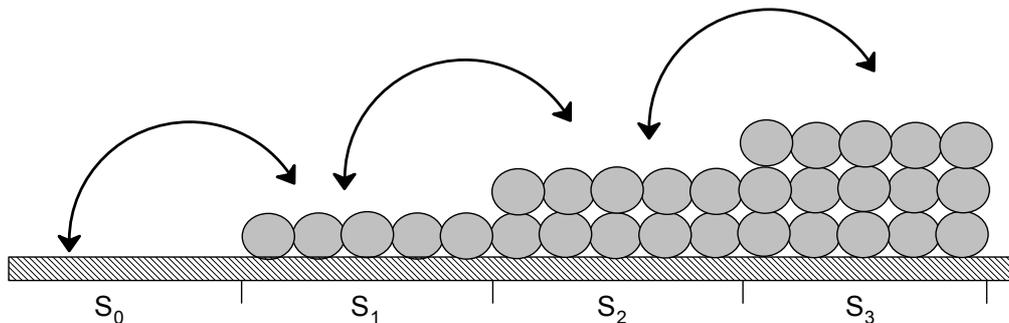


Figure 11. Modèle B.E.T. pour l'adsorption multicouches : $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ sont respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules

5. La première couche adsorbée subit l'effet de la surface du solide et est très différente des autres, pour lesquelles l'effet de la surface est considérablement affaibli. On pourra considérer que **toutes les couches à partir de la deuxième seront identiques**.
6. **Dans les couches 2 à i, les molécules sont à l'état condensé, comme dans un liquide**. On peut assimiler l'énergie Q qui les différencie d'une molécule gazeuse libre à l'énergie de liquéfaction du gaz E_L . Cela revient à assimiler les couches supérieures à un liquide. On peut se demander pourquoi la dernière couche supérieure peut être en équilibre avec la vapeur à une pression inférieure à la pression saturante. Cela provient de l'effet de la surface qui se fait sentir, mais de façon plus atténuée. Chacune des

couches est en équilibre statistique avec celle qu'elle recouvre, c'est-à-dire avec la couche 1.

Si on admet l'équilibre entre l'évaporation et la condensation entre une couche i et la couche $i-1$ sous-jacente, on peut écrire les relations suivantes :

$$a_0 P S_0 = b_1 S_1 \exp\left(\frac{-Q_1}{RT}\right)$$

$$a_1 P S_1 = b_2 S_2 \exp\left(\frac{-Q_2}{RT}\right)$$

$$a_2 P S_2 = b_3 S_3 \exp\left(\frac{-Q_3}{RT}\right)$$

.....

$$a_{i-1} P S_{i-1} = b_i S_i \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

Les hypothèses 5 et 6 permettent d'écrire que les rapports des coefficients de proportionnalité sont les mêmes pour les couches 2 à i : $b_2 / a_1 = b_3 / a_2 = \dots = b_i / a_{i-1} = g$ et $Q_2 = Q_3 = Q_i = E_L$. Les relations précédentes se simplifient et peuvent s'écrire :

$$S_1 = \left(\frac{a_0}{b_1}\right) P S_0 \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$$

$$S_2 = \left(\frac{1}{g}\right) P S_1 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

$$S_3 = \left(\frac{1}{g}\right) P S_2 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

.....

$$S_i = \left(\frac{1}{g}\right) P S_{i-1} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

En posant : $Y = \left(\frac{a_0}{b_1}\right) P \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$ et $X = \left(\frac{P}{g}\right) \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$:

$$S_1 = Y S_0$$

$$S_2 = X S_1 = X Y S_0$$

$$S_3 = X S_2 = X^2 Y S_0$$

.....

$$S_i = X S_{i-1} = X^{i-1} Y S_0$$

En définissant par une constante C le rapport $\frac{Y}{X}$ on a : $\frac{Y}{X} = C = \frac{a_0}{b_1} g \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right)$, où Q_1 est

l'énergie requise pour évaporer une mole de la couche 1 et E_L est l'énergie de liquéfaction du gaz à la température T .

De façon générale, la fraction de surface recouverte par i couches est $S_i = C X^i S_0$.

Sachant que la surface totale est la somme des surfaces partielles, que le volume total adsorbé V est la somme des volumes partiels adsorbés sur chaque surface partielle, et en appelant V_m le volume nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface par une couche monomoléculaire,

on obtient par un processus de sommation la relation suivante, qui est **l'équation de l'isotherme B.E.T.** :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X}{(1-X)(C X + 1 - X)} \quad (12)$$

$$\text{où } C = \frac{a_0}{b_1} g \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\text{et où } X = \left(\frac{P}{g}\right) S_2 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right). \quad (14)$$

Le paramètre X a un sens physique bien défini : quand $P \rightarrow P_0$ qui est la tension de vapeur du gaz liquéfié à la température de l'isotherme, $X \rightarrow 1$. **X est la pression relative** pour laquelle le volume V de gaz est adsorbé ($X = P/P_0$). La relation B.E.T. est en général vérifiée aux faibles pressions partielles, pour $P/P_0 < 0,35$.

Dans la théorie B.E.T. originale, le nombre de couches susceptibles de s'adsorber peut atteindre l'infini. Or, dans de nombreux cas, le nombre de couches est limité, et un affinement est apporté par **l'isotherme B.E.T. à n couches** :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X \frac{1 - (n+1) X^n + n X^{n+1}}{1 - X}}{1 + (C-1) X - C X^{n+1}} \quad (15)$$

L'amélioration est surtout sensible pour $X > 0,35$; pour des valeurs inférieures l'isotherme générale est une bonne approximation.

2.4 Equation B.E.T. et formes d'isothermes

Les isothermes de type I (Figure 10) traduisent une adsorption limitée à une, ou un nombre restreint, couche(s). C'est le cas général de la chimisorption, où le plateau correspond à l'occupation de la totalité des sites de surface. Pour la physisorption, une isotherme de type I est liée à une surface microporeuse dont les pores ont des ouvertures légèrement supérieures à la dimension des molécules d'adsorbat. L'isotherme de type I peut être obtenue mathématiquement à partir de l'équation B.E.T. à n couches en prenant $n=1$.

Lorsque n est relativement grand, ce qui est le cas général, la relation B.E.T. rend bien compte des **isothermes de type II et III**, qui dépendent de la valeur de C. La valeur de ce paramètre est d'autant plus grande que la différence de chaleur d'adsorption entre la première couche et les suivantes est élevée. Plus C est grand, plus la distinction entre l'adsorption de la première couche et la condensation des couches suivantes est marquée :

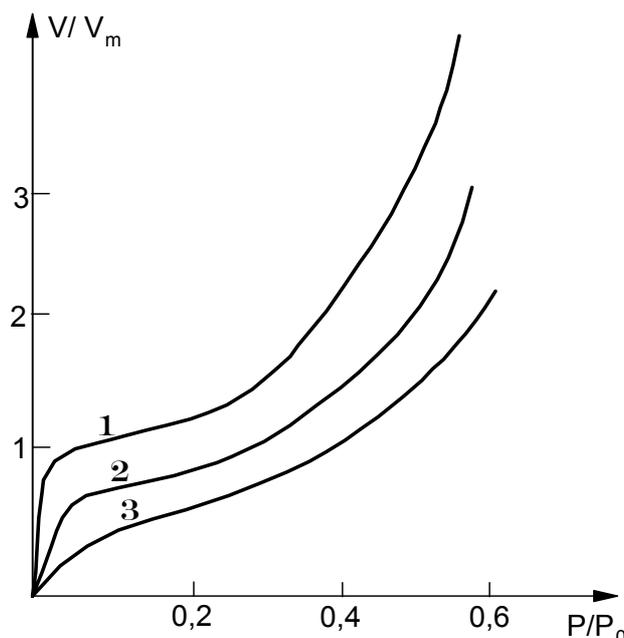


Figure 12. Influence du paramètre C sur la forme d'une isotherme de type II. Courbe 1 : $C = 1\ 000$.
Courbe 2 : $C = 100$. Courbe 3 : $C = 10$.

Le ressaut de l'isotherme (cf. Figure 12) disparaît pour $C \approx 0,7$, c'est-à-dire pour $Q_1 - Q_2 \approx 0,7$ kcal/mol à 77 K. En dessous de cette valeur l'isotherme devient de type III.

Les **isothermes de type IV et V** ne sont interprétées par le modèle B.E.T. que dans le domaine des pressions relatives peu élevées. Elles correspondent à des adsorptions en multicouches sur des surfaces poreuses présentant des phénomènes de **condensation capillaire** qui seront abordées dans le chapitre consacré à la porosité. Ce modèle ne rend pas compte des isothermes « à marche » pour lesquelles l'adsorption se produit couche par couche sur la totalité de la surface

2.5 Condensation capillaire

Kelvin a montré que si un liquide mouillant (angle de contact $\alpha < 90^\circ$) remplit partiellement un capillaire de rayon r (cf. Figure 13), la pression de vapeur P au-dessus du ménisque est inférieure à la pression de vapeur P_0 du liquide libre :

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\gamma\bar{V}\cos\alpha}{rRT}\right) \quad (16)$$

où γ est la tension superficielle du liquide, \bar{V} le volume molaire moyen du liquide, r le rayon du capillaire, $\frac{P}{P_0}$ la pression relative.

Les **gaz liquéfiés mouillent tous les types de surface**. On aura α_{ads} compris entre 0 et 90° , et pour une pression P donnée, tous les capillaires de rayon inférieur à r équilibrant la relation de Kelvin seront remplis de liquide, et les capillaires de rayon supérieur seront vides de liquide, c'est-à-dire remplis de vapeur. Ce phénomène rend compte de l'aplatissement des isothermes de type IV et V vers les hautes pressions relatives.

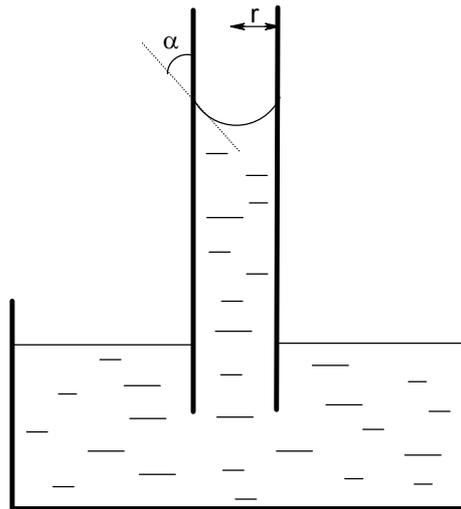


Figure 13. Relation entre l'angle de contact, la pression relative et le rayon du capillaire.

3 Mesures de surfaces par adsorption de gaz

3.1 La méthode B.E.T.

La relation définissant l'isotherme B.E.T. d'adsorption en multicouches peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \text{ avec } C = \text{constante} \cdot \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right). \quad (17)$$

V et V_m sont respectivement le volume adsorbé et le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, P et P_0 la pression et la pression de liquéfaction du gaz à la température de l'isotherme. Le membre de gauche de cette équation est appelé **fonction B.E.T.**

En portant $\frac{P}{V(P - P_0)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ (cf. Figure 14), on obtient une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$. La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne

$$\frac{1}{V_m}.$$

A partir de V_m on peut grâce à la loi de Mariotte ($PV_m = N_m RT$) calculer le nombre N_m de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. **La surface totale S de l'échantillon est égale à N_m multiplié par la surface σ_0 occupée par une molécule d'adsorbat.** σ_0 peut être calculée à partir de la densité du gaz liquéfié et en admettant que les molécules adsorbées forment un plan compact. Un calcul simple peut alors fournir la relation suivante :

$$\sigma_0 = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} DN_0} \right) \quad (18)$$

avec N_0 le nombre d'Avogadro, M et D respectivement la masse molaire et la densité du gaz liquide.

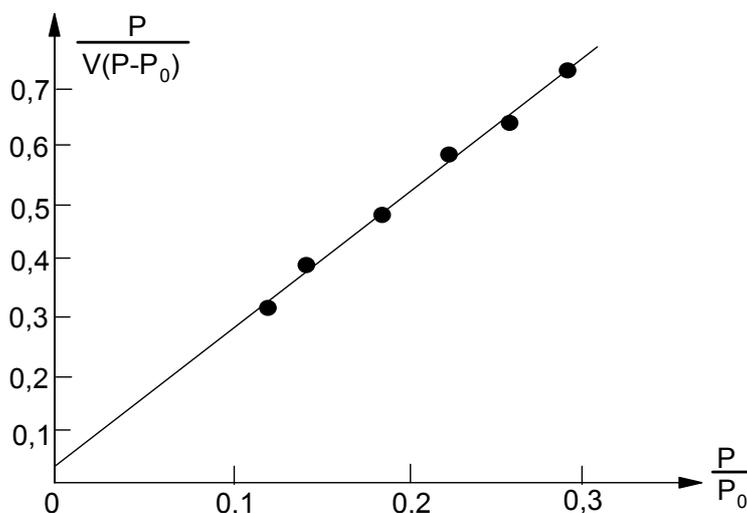


Figure 14. Fonction B.E.T. : $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

Le tableau ci-dessous les surfaces σ_0 calculées pour quelques adsorbats :

Gaz	T_{ads} (°C)	P_0 à T_{ads} (mmHg)	σ_0 (Å ²)
N ₂	-195	775	16,2
Ar	-195	250	12,8
Kr	-195	3	15,2
CO ₂	-78	760	≈20
n-butane	-78	30	37,5

Figure 15. Surfaces σ_0 calculées pour quelques adsorbats.

Pour la détermination des surfaces, l'adsorbat idéal doit avoir une valeur de la constante C dans la relation B.E.T. qui ne soit ni trop petite ni trop grande. Une **très forte valeur de C** révèle que l'adsorbat est très lié à la surface et risque de se fixer sur des sites spécifiques. Une **très faible valeur de C** indique une liaison faible et, dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une monocouche organisée.

De nombreuses études ont montré que sur une grande variété de corps, les valeurs du paramètre C de l'**azote** restaient comprises entre 50 et 300, ce qui fait de ce gaz l'**adsorbat standard de référence** pour les mesures de surface.

3.2 La méthode Harkins-Jura

Harkins et Jura ont développé un modèle différent qui exploite l'isotherme d'adsorption du côté **des hautes pressions relatives, où les surfaces sont recouvertes de plusieurs couches adsorbées**. Ces auteurs ont fait l'analogie entre les couches adsorbées dans ces conditions et les films d'acides gras étalés à la surface de l'eau.

Dans le cas des films moléculaires, il existe une pression bidimensionnelle P qui est décrite par une relation linéaire de la surface σ_0 recouverte par une molécule :

$$P = b - a\sigma_0$$

où a et b sont des constantes liées à la compressivité du film.

Tout se passe comme si les molécules avaient un volume constant et se déformaient sous l'effet de la pression. Harkins et Jura ont transformé la relation précédente en une relation qui s'applique aux couches adsorbées :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{10^{20} a S_w^2 M^2}{2 R T N_0 V^2} = B - \frac{A S_w^2}{V^2} \quad (19)$$

où a, A et B sont des constantes ;

S_w : la surface du solide ;

V : le volume adsorbé ;

M : le volume molaire du gaz.

Cette relation est en général utilisable dans le domaine de pression relative compris entre 0,5

et 0,8. Si l'on porte $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ en fonction de $\frac{1}{V^2}$, on obtient une droite de pente $-AS_w^2$. A est

une constante qui peut être déterminée à partir d'échantillons dont la surface est déjà connue par mesure B.E.T. Pour l'azote, la constante A est égale à $6,07 \cdot 10^{-2}$ si S_w est exprimée en m^2/g et V en cm^3 TPN (température et pression normalisées).

3.3 La méthode de la « courbe-t »

De Boer, Linsen et Osinga ont montré que dans le cas d'échantillons non poreux, la quantité d'azote adsorbé par unité de surface est une fonction unique de P/P_0 pour un très grand nombre de substances. Si l'on admet que les multicouches adsorbées ont la même masse molaire que le gaz liquide à la température considérée, cela revient à dire que statistiquement **l'épaisseur adsorbée t** (de l'anglais *thickness*) est uniquement fonction de la pression relative.

Si l'on admet que les couches adsorbées sont constituées d'un assemblage compact de molécules d'azote, on peut exprimer l'épaisseur t de la couche adsorbée en fonction de la quantité adsorbée W_a à une pression relative donnée, et de la quantité W_m correspondant au recouvrement de la surface par une monocouche :

$$t = \left(\frac{W_a}{W_m}\right) \cdot 3,54 \text{ \AA} \quad (20)$$

L'équation de Hasley relie l'épaisseur t à la pression relative et est valable pour $P/P_0 > 0,3$:

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{2,303 \cdot \log \frac{P_0}{P}} \right]^{\frac{1}{3}} \text{ en \AA.} \quad (21)$$

Si l'on porte graphiquement le volume liquide adsorbé V_{liq} en fonction de l'épaisseur statistique calculée $t = \left(\frac{W_a}{W_m}\right) \cdot 3,54 \text{ \AA}$, on obtient une courbe qui peut prendre trois formes suivantes (cf. Figure 16). La courbe X résulte d'une adsorption en multicouches sur une

surface non poreuse. La courbe Y révèle une condensation capillaire dans des pores qui débute lorsque la pente commence à croître. La courbe Z caractérise l'existence de très petits pores qui se remplissent à faible pression relative par adsorption multicouches, ce qui réduit d'autant la surface disponible pour l'adsorption ultérieure. La **courbe V-t** peut être utilisée pour une estimation rapide de la surface spécifique. Les résultats obtenus ne peuvent être que des approximations, même si l'on se réfère à une courbe plus spécifique (halogénures, métaux, oxydes, carbones, etc.)

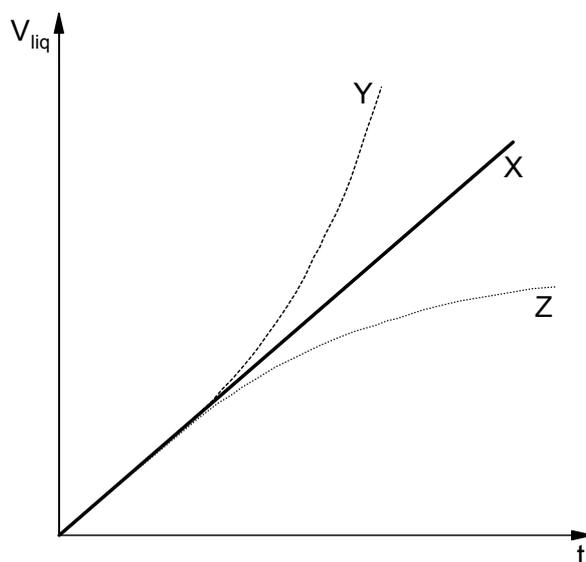


Figure 16. Courbe V en fonction de t : les trois formes de base.

3.4 Mesure de la quantité de gaz adsorbé

Dans son état normal, toute surface solide est recouverte d'un film adsorbé qu'il est nécessaire d'éliminer, en désorbant les molécules adsorbées à température élevée et à basse pression. Avant de procéder à la mesure, on procède donc à un **dégazage** en chauffant l'échantillon sous un vide poussé ($\approx 10^{-4}$ mmHg). La température de dégazage choisie est la plus élevée possible n'entraînant pas de modifications structurales dans l'échantillon étudié.

Si un grand nombre d'adsorbats ont été étudiés, dans la pratique des mesures, c'est presque exclusivement l'**azote** (et accessoirement le krypton) qui est utilisé à la température de l'azote liquide (-195°C). Une quantité d'azote (déterminée par la mesure de sa pression, de son volume et de sa température) est mise en présence d'une masse connue d'échantillon. Lorsque le système a atteint son équilibre (P, V et T stabilisés), la quantité de gaz restante est déterminée, et la différence donne la quantité adsorbée. La précision des mesures de quantité de gaz adsorbé dépend de celle du « **volume mort** » qui environne l'échantillon. Celui-ci est mesuré en utilisant de l'hélium, qui ne s'adsorbe pas et dont les petites molécules peuvent pénétrer dans les plus petits interstices.

La quantité adsorbée est obtenue par différence entre la quantité initiale de gaz et la quantité restante, cette dernière doit être aussi faible que possible devant la première. Lorsque la surface totale à mesurer est faible, du fait de la tension de vapeur élevée de l'azote (≈ 775 mmHg), la quantité adsorbée est faible devant celle qui est introduite dans le volume mort. On utilise alors du krypton qui a une tension de vapeur beaucoup plus basse (≈ 3 mmHg).

4 Porosité

Les solides, qu'ils soient cohérents ou sous forme de poudre compactée présentent des espaces libres appelés pores. Ceux-ci peuvent être isolés dans le solide (pores fermés) ou connectés entre eux (et avec l'extérieur), pour former un réseau de capillaires. Pour caractériser de façon exhaustive la porosité d'un échantillon, il faudrait pouvoir disposer des informations suivantes : la porosité totale, la forme géométrique des pores, le rayon moyen des pores et la distribution des dimensions des pores.

4.1 Porosité totale

Elle est couramment appelée « porosité », sans qualificatif. Elle est le rapport du volume des pores au volume total de l'échantillon :

$$P = \frac{V_P}{V_T} \quad (22)$$

où V_P est le volume des pores et V_T le volume total de l'échantillon. P , sans unité, s'exprime en pourcentage. On définit de la même manière la **porosité ouverte** :

$$P_O = \frac{V_{PO}}{V_T} \quad (23)$$

et la **porosité fermée** :

$$P_F = \frac{V_{PF}}{V_T} \quad (24)$$

La somme de P_O et de P_F donne la porosité totale P .

On définit aussi le **volume poreux spécifique** qui est le volume des pores ramené non plus au volume de l'échantillon, mais à sa masse. On l'exprime habituellement en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.2. Forme géométrique

La structure de la porosité d'un échantillon est souvent très complexe. Les pores peuvent être en forme de tubes réguliers ou présentant des étranglements, en forme de fissures à bords parallèles ou se terminant en coin ; ils peuvent être ouverts aux deux extrémités ou borgnes, avec des formes plus ou moins sphériques, avec des entrées larges ou étroites, etc...

Les systèmes poreux consistent généralement en des **réseaux interconnectés de pores**. Les mesures de taille de pores dépendent souvent de la séquence selon laquelle les pores seront « sondés ». Cette séquence dépend bien sûr de la méthode utilisée. Pour cette raison, les descriptions quantitatives de structures poreuses sont très souvent basées sur des modèles.

Devant l'impossibilité de réaliser une modélisation satisfaisante de la structure d'un réseau poreux réel, un consensus s'est établi pour assimiler le réseau de pores interconnectés à un ensemble de **capillaires cylindriques** qui représente le même volume et la même surface que le réseau poreux réel.

4.3 Rayon moyen des pores

Dans le modèle des capillaires cylindriques on peut négliger les surfaces des sections droites devant les surfaces latérales et le rayon moyen des pores est simplement donné par la relation

$r = \frac{2V}{S}$, où V et S sont respectivement le volume et la surface des pores qui peuvent être identifiés au volume poreux et à la surface spécifique.

4.4 Distribution des dimensions des pores

Il est souvent important de connaître la répartition de la dimension des pores. Le paramètre dimensionnel est le **rayon du pore** (ou son diamètre). Dans le cas de pores cylindriques, le rayon d'un pore est clairement déterminé ; il l'est moins dans un capillaire, même tubulaire, dont la forme est quelconque. On peut alors l'assimiler au rayon équivalent d'un pore cylindrique ayant la même aire de section droite.

Le concept géométrique de rayon de pore perd toute signification dans le cas de pores de forme quelconque dont le rayon change de point en point. Du fait des caractéristiques des méthodes de mesure, le paramètre dimensionnel est le « **rayon d'entrée** » du pore qui correspond à la plus petite section le mettant en communication avec l'extérieur (cf. Figure 17).

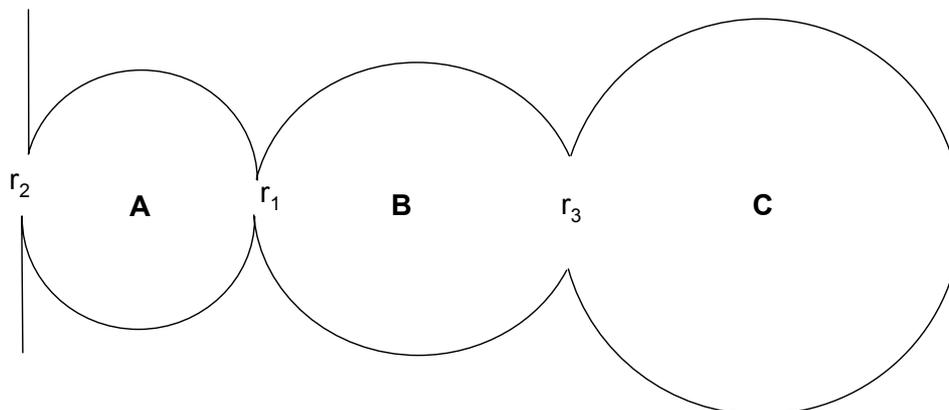


Figure 17. Rayon d'entrée des pores ($r_1 < r_2 < r_3$). Le volume du pore A sera compté au titre du rayon r_2 . Celui du pore B sera compté au titre du rayon r_1 , de même que le volume du pore C. Aucun volume ne sera compté au titre du rayon d'entrée r_3 .

La terminologie employée est la suivante (recommandations de l'IUPAC) : ¹

- les **micropores** ont des largeurs inférieures à 2 nm ;
- les **mésopores** ont des largeurs entre 2 et 50 nm ;
- les **macropores** ont des largeurs supérieures à 50 nm.

5 Analyse porale par adsorption

5.1 Hystérèse des isothermes d'adsorption / désorption

La relation de Kelvin (cf. équation (16)) appliquée au remplissage d'un pore de rayon r par du gaz liquéfié conduit à une situation de « tout ou rien ». Le pore cylindrique est soit totalement rempli de liquide, soit totalement vide (c'est-à-dire rempli de vapeur avec sa surface recouverte de couches adsorbées). Cela traduit une situation d'équilibre qui peut être atteinte au cours de l'adsorption (remplissage du pore) ou au cours de la désorption (vidange du pore).

- Au cours de l'**adsorption**, le ménisque avance dans le capillaire sur une surface « sèche ». On aura un angle de contact α_{ads} entre 0 et 90°, et pour une pression P donnée, tous les capillaires de rayon inférieur à r équilibrant la relation de Kelvin seront remplis de liquide. Les capillaires de rayon supérieur seront « vides », c'est-à-dire remplis de vapeur.
- Au cours de la **désorption**, le ménisque recule, et l'angle de contact α n'est pas forcément le même. Comme l'adsorbat condensé est en contact avec une surface déjà « mouillée », on peut admettre que $\alpha_{dés} = 0$. On a alors $P_{dés}/P_0 = \exp(-2\gamma V/rRT)$ ce qui donne une valeur plus petite que P_{ads}/P_0 .

On en conclut que **la désorption du liquide contenu dans les pores se fera à une pression inférieure à celle qui est nécessaire pour son adsorption**, ce qui se traduit par une boucle d'hystérèse dans les courbes d'adsorption / désorption.

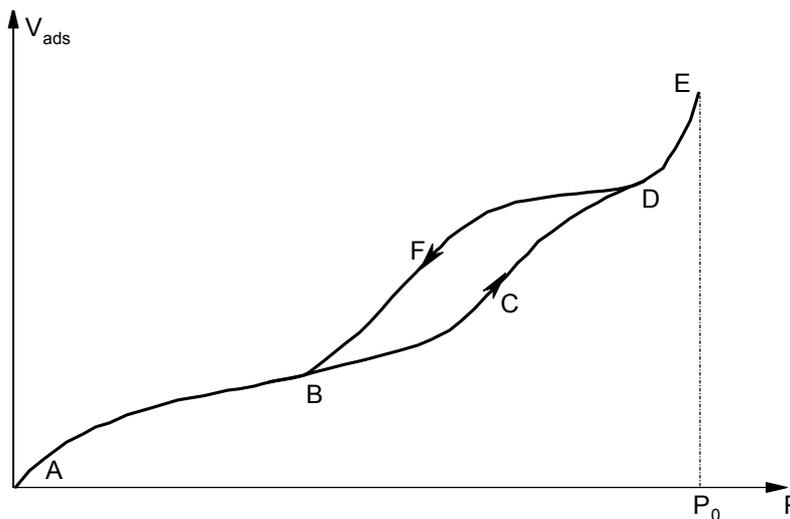


Figure 18. Cycle d'hystérèse dans une isotherme d'adsorption / désorption.

La Figure 18 correspond à des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, mais les cycles d'hystérèse peuvent avoir des formes différentes qui sont habituellement mise en relation avec la **forme des pores** (cf. Figure 19) :

- Deux branches à pente raide situées aux pressions relatives intermédiaires : capillaires de forme tubulaire avec des variations de rayon de l'ordre de 2, ouverts aux deux extrémités ; pores en bouteille avec un goulot un peu inférieur au corps.
- Branche d'adsorption raide tangentant la ligne de pression saturante et branche de désorption s'achevant en pente raide vers les pressions relatives intermédiaires : pores en forme de fissure planes à bords parallèles ou en forme de bouteille avec des corps importants et des goulots courts et très étroits.
- Branche d'adsorption raide aux pressions relatives intermédiaires ou hautes et branche de désorption très aplatie : caractérise une distribution hétérogène de fissures en forme de coin ou de tubes effilés.
- Branche d'adsorption se terminant brutalement sur la ligne de pression saturante et branche de désorption se raccordant régulièrement : pores avec des corps de grandes dimensions et présentant des goulots avec des ouvertures très variables ; pores en fissures ou en tubes effilés ouverts aux extrémités.
- Branche d'adsorption identique à celle du type A, et branche de désorption se raccordant brutalement : pores en bouteille avec des goulots étroits ; une branche d'adsorption sans ressaut marqué traduit une distribution hétérogène de l'ouverture des goulots.

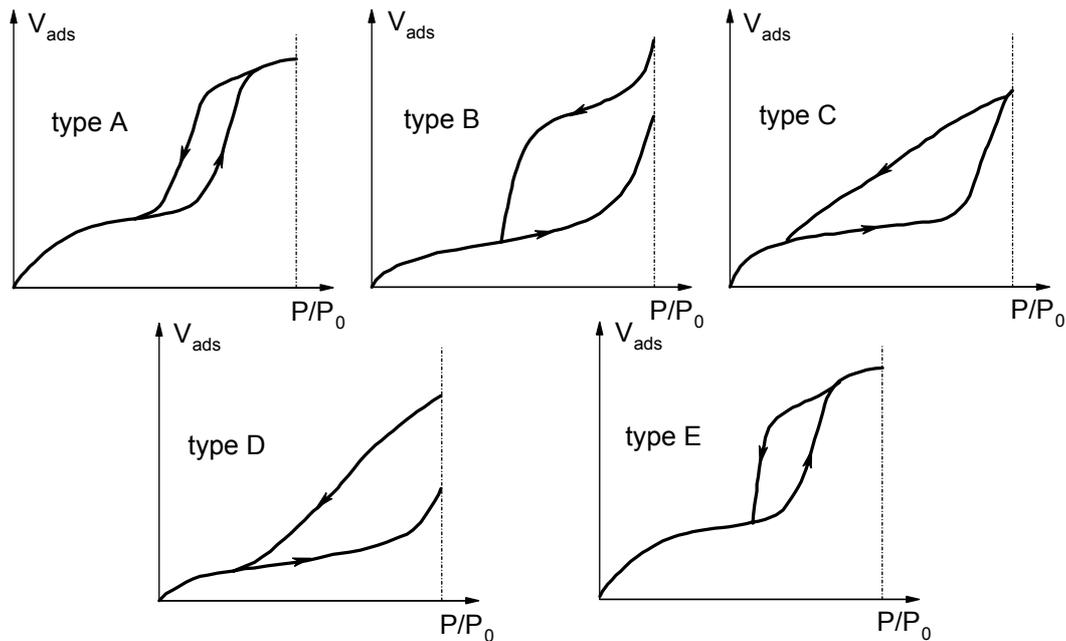


Figure 19. Formes des cycles d'hystérèse d'adsorption/désorption d'après De Boer (V_{ads} : volume fixé).

5.2 Volume poreux total et rayon moyen des pores

Pour déterminer le volume total des pores, il est nécessaire de mesurer le volume total V_T adsorbé à une pression relative la plus élevée possible, par exemple à $P/P_0 = 0,99$. Dans ces conditions, la relation de Kelvin (équation (16)) indique que les plus grands pores cylindriques remplis de gaz condensé ont un rayon de $\approx 950 \text{ \AA}$. Si l'on admet que le volume de gaz condensé dans les pores est grand devant le volume de gaz adsorbé sur les surfaces autres que les parois des pores, le volume V_T représente le volume total de tous les pores dont le rayon d'entrée est inférieur à 950 \AA .

L'hypothèse des pores cylindriques permet de calculer le rayon moyen des pores à partir du volume total adsorbé V_T et de la surface S_{BET} mesurée par la méthode B.E.T. :

$$r_{\text{moyen}} = \frac{2V_T}{S_{BET}} \quad (25)$$

5.3 La méthode B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda)

Pour déterminer la distribution des tailles de pores, il est préférable d'utiliser l'isotherme de désorption qui est plus représentative de l'équilibre, car pour la désorption, on peut admettre que l'angle de contact α est nul. Dans le cas toutefois d'une isotherme présentant une hystérèse de type E qui caractérise des pores en forme de bouteille, il est préférable de faire appel à l'isotherme d'adsorption car, avec cette morphologie de pores, le gaz liquéfié contenu dans les cavités importantes n'a pas la possibilité de s'évaporer tant que les goulots étroits ne se sont pas vidés.

Soit un capillaire cylindrique de rayon r rempli de gaz condensé et qui se vide par évaporation à une pression P . En réalité, seul le cœur du pore se vide, car ses parois restent recouvertes d'une **couche adsorbée dont l'épaisseur t est fonction de P/P_0 (équation de Hasley)**. Vis à vis de la condensation capillaire (loi de Kelvin), le rayon critique qui permettra son

remplissage ou son vidage ne sera pas r , mais un rayon $r_K = r-t$ appelé rayon de Kelvin. La quantité de gaz désorbée au cours d'une diminution de pression de P_1 à P_2 est la somme de deux contributions :

- L'évaporation du gaz liquide condensé dans les pores dont le rayon de Kelvin permet le vidage à la pression P_2 . Avec l'azote comme adsorbat, les pores qui se videront entre P_1 et P_2 auront un rayon de Kelvin vérifiant :

$$\frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)} \leq r_K < \frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_1}\right)} \quad \text{en \AA.}$$

- La quantité désorbée provenant de la diminution d'épaisseur de la couche de gaz condensée sur les parois des pores dont le rayon de Kelvin à la pression P_2 sera supérieur à $\frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)}$. L'épaisseur t de cette couche adsorbée est donnée en fonction

de P_0/P par la relation de Hasley. Pour l'azote, elle passera de :

$$t_{P_1} = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P_0}{P_1}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{à} \quad t_{P_2} = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{en \AA.}$$

La distribution des volumes poreux en fonction des rayons d'entrée des pores s'obtient par intégration numérique en découpant des intervalles dans l'échelle des pressions et en commençant par les pressions relatives les plus élevées :

1. Pour chaque limite d'intervalle, la relation de Kelvin fournit le rayon r_K correspondant et la relation de Hasley permet de calculer l'épaisseur t de la couche adsorbée. On en déduit les rayons réels des pores : $r = r_K + t$.
2. On admet que la surface totale est égale à l'aire développée par les pores, ce qui revient à négliger les quantités désorbées sur les surfaces non poreuses et sur les surfaces des pores dont le rayon est supérieur au grand rayon accessible ($\approx 1\,000 \text{ \AA}$) devant la quantité de gaz adsorbée et condensée dans les pores où la condensation capillaire peut se produire. Pour le premier intervalle, la quantité désorbée provient alors uniquement de la décondensation dans les pores de rayons r_K correspondant aux limites de l'intervalle et de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée sur la surface de ces pores.
3. On admet que **les pores sont cylindriques**, ce qui permet de relier leur surface latérale au volume : $S = 2V/r$.
4. Pour les intervalles suivants, le processus est le même, mais la quantité désorbée est augmentée de celle qui provient de la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée sur les surfaces des pores des intervalles précédents.
5. L'intégration numérique doit être arrêtée lorsque P/P_0 s'approche de 0,3 (**limite de validité de la loi de Hasley**), lorsque la diminution de la couche adsorbée devient égale à la quantité désorbée (il n'y a plus de décondensation capillaire, le remplissage des pores est dû à la couche adsorbée) ou **lorsque la pression relative devient inférieure à la fermeture de la boucle d'hystérèse** (absence de pores en dessous de cette pression relative).

Les calculs sont longs et complexes mais ils sont maintenant réalisés de façon automatique par voie informatique à partir des données directement saisies lors des mesures.

5.4 La méthode MP (Micro Pore Analysis)

La méthode **BJH** qui repose sur la condensation capillaire est limitée à l'étude des **mésopores** (diamètres de pores $\geq 20 \text{ \AA}$). Les micropores, de dimensions inférieures, sont en effet remplis à basse pression relative dès que leurs parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées.

La méthode MP est due à Mikhail, Brunauer et Bodor, et utilise le **concept d'épaisseur t de la couche adsorbée**. Elle permet de déterminer le volume, la surface et la distribution dimensionnelle des micropores à partir d'une isotherme.

Considérons une isotherme de type I (cf. Figure 10) qui caractérise une surface microporeuse. A partir des volume TPN de gaz adsorbé, on calcule les volumes équivalents de liquide adsorbé V_{liq} , puis l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée par la relation $t = V_{\text{liq}} / S_{\text{BET}}$, ce qui permet de tracer le graphe $V-t$ (cf. Figure 20). Les trois premiers points s'alignent avec l'origine (entre $t = 0$ et $t = 4 \text{ \AA}$) sur la droite 1 de pente 0,0792. A ce stade, la courbe étant une droite, aucun micropore n'est rempli et la surface de $792 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ qui est obtenue par la relation $S = V_{\text{liq}} / t$ est la surface totale = la surface BET.

La droite 2 est tracée tangente à la courbe entre 4 et $4,5 \text{ \AA}$. Elle a une pente égale à 0,052 ce qui conduit à une surface de $520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La différence $792 - 520 = 272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est la surface occupée par les pores compris entre 4 et $4,5 \text{ \AA}$. En traçant ainsi des tangentes à la courbe $V-t$ pour des portions successives ayant des valeurs de t espacées de $0,5 \text{ \AA}$, on détermine les surfaces des pores correspondant. Le calcul est arrêté lorsque la pente devient nulle, indiquant que tous les pores sont remplis.

Il faut remarquer que la signification physique de la dimension mesurée n'est pas clairement définie. En se référant au mode de calcul, elle est obtenue par le rapport du volume des pores à leur surface ; il s'agit alors d'un rayon hydraulique r_h . Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon hydraulique est égal à la moitié du rayon de la section droite du cylindre. Pour un pore à bordure parallèles, r_h est égal à la demi-distance entre les deux parois.

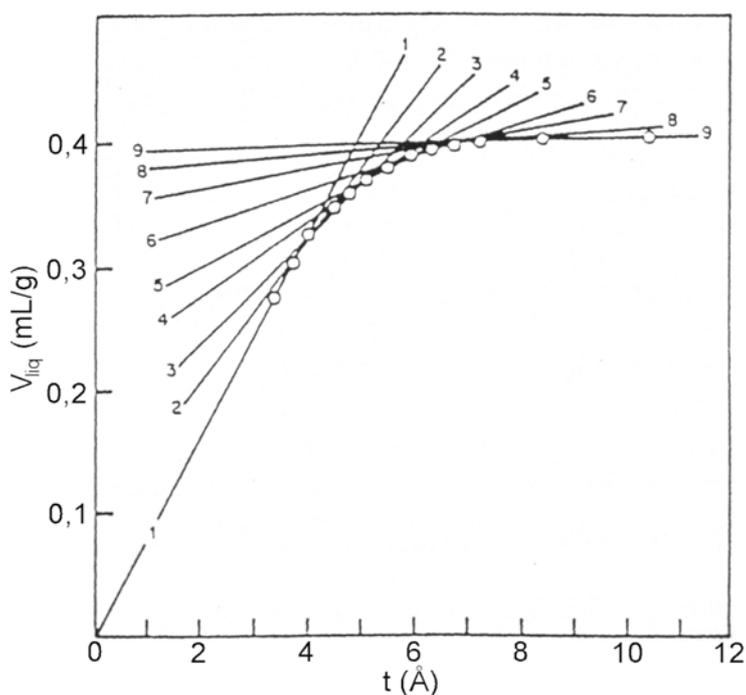


Figure 20. Méthode MP : courbe $V-t$, avec le tracé de ses tangentes.

[1] **Recommendations for the characterization of porous solids**, J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, vol. 66 n°8, 1739-1758.