

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION SUR LA
FACE 111 DU SOUFRE ORTHORHOMBIQUE

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

DANIEL MOREL
INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

JUILLET 1980

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude théorique et expérimentale de l'adsorption sur la face (111) du soufre orthorhombique

de Monsieur Daniel Morel

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

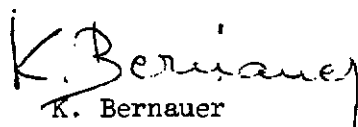
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs F. Stoeckli, W. Form et
W. Rudzinski (Lublin)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 juillet 1980

Le doyen :


K. Bernauer

Obéir à la flamme, c'est à la fois ce qu'il y a de plus facile et de plus difficile. Il est bon cependant que l'homme, en se mesurant à la difficulté, se juge quelquefois.

Camus

A Eva

Le présent travail a été réalisé au Département de Chimie Physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Professeur H.F. STOECKLI. Je lui exprime toute ma gratitude et le remercie de l'accueil qu'il m'a réservé dans ses laboratoires ainsi que des précieux conseils et du soutien qu'il m'a prodigués.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Dr W. RUDZINSKI pour les conseils judicieux dont il m'a fait bénéficier lors de sa récente visite dans nos laboratoires et pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

Je remercie Madame Dr H. STOECKLI-EVANS de l'aide qu'elle m'a apportée dans l'élaboration des programmes d'ordinateur. Ma gratitude va aussi à Monsieur M.SCHWEIZER pour son instruction fort appréciée concernant l'emploi de l'ordinateur.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur W. FORM, pour avoir mis à ma disposition l'infrastructure de ses laboratoires et pour son aimable participation au jury. Je remercie tout particulièrement Monsieur R. WENGER pour la réalisation des photographies au microscope électronique.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à ma femme EVA pour sa patience, l'aide et le réconfort qu'elle a su m'apporter dans les moments difficiles. Je la remercie de la peine qu'elle s'est donnée pour mener à bien la frappe de mon manuscrit.

Je ne saurais oublier mon collaborateur et ami, Monsieur le Dr A. PERRET qui m'a apporté son appui constant dans tous les domaines touchant à ce travail, ainsi que mes collègues, MM. J.-Ph. HOURIET et J.-P. MASSET dont j'ai apprécié l'aide et l'amitié.

Que toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la bonne réussite du présent travail, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Ma reconnaissance va également au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour son soutien financier et au Département de l'Instruction Publique du Canton de Neuchâtel pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'attribuant un poste partiel d'assistant.

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE

1.1. L'INTERACTION GAZ-SOLIDE 5

INTERACTION ENTRE DEUX MOLECULES 5

INTERACTION GAZ-SOLIDE 8

- Le potentiel d'interaction gaz-solide ϕ 8

- Le potentiel d'adsorption U_o 11

- La chaleur d'adsorption isostérique Q^{st} 12

1.2. LES MODÈLES DE PHASE ADSORBÉE 15

CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 15

L'EQUATION DE DUBININ ET RADUSHKEVICH (DR) 20

LES MODELES THEORIQUES, SURFACES HOMOGENES 24

- L'isotherme de LANGMUIR 25

- L'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM (FG) 27

- L'isotherme de VOLMER 28

- L'isotherme de HILL-DE BOER 29

- L'équation de l'état du viriel bidimensionnelle 32

1.3. LES SURFACES HÉTÉROGÈNES 33

METHODE DES TRANSFORMEES INTEGRALES, GENERALITES 35

APPROXIMATION PAR L'ISOTHERME LOCALE ADMETTANT UNE
CONDENSATION 38

- L'isotherme locale admettant une condensation 39

- La fonction de distribution $\chi(U_o)$ 41

L'ISOTHERME TOTALE BASEE SUR L'ISOTHERME LOCALE DE
FOWLER-GUGGENHEIM ET ADMETTANT LA CONDENSATION LOCALE 42

- Cas des isothermes totales du type DR et DRK 46

- Les fonctions de distribution $\chi^p(U_o)$ et $\chi^a(U_o)$ 47

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON DE SOUFRE- α	53
2.2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	56
2.3. MESURE DES ISOTHERMES	61

RESULTATS

3.1. CALCUL A PRIORI DU POTENTIEL D'ADSORPTION u_0	67
3.2. ISOTHERMES MESURÉES	75
3.3. REPRÉSENTATION DES ISOTHERMES SELON L'ÉQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER (DRK)	80
3.4. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'INTERACTION LATÉRALE ET DU PARAMÈTRE B. MÉTHODE DE RUDZINSKI	87
3.5. FONCTION DE DISTRIBUTION DES POTENTIELS D'ADSORPTION	97
ARGON SUR LE SOUFRE- $\alpha\{111\}$	97
- Influence de la constante K	100
AZOTE, METHANE ET NEOPENTANE SUR LE SOUFRE- $\alpha\{111\}$	105

COMMENTAIRES

- Le modèle de surface hétérogène	113
- L'isotherme locale d'adsorption	113
- L'isotherme totale d'adsorption	115
- Le paramètre d'hétérogénéité B_{RUD}	116
- Les fonctions de distribution $\chi^a(u_0)$	117
- L'isotherme locale admettant une condensation	118
- Influence de la constante K	119

CONCLUSIONS	121
-------------	-----

LISTE DES SYMBOLES	123
--------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	131
---------------	-----

ANNEXE	137
--------	-----

INTRODUCTION

L'étude de l'adsorption gaz-solide constitue le champ d'activité principal du Département de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel dirigé par Monsieur le Professeur H.F. STOECKLI. Dans ce cadre, des travaux ont été menés par PERRET (Thèse, 1977) puis HOURIET (Thèse, 1978) sur la caractérisation structurale des charbons actifs ainsi que par JEANNERET (Thèse, 1973) sur l'interaction des gaz avec les polymères halogénés. D'autre part, notre travail s'inscrit dans la suite logique de l'étude menée par SOLLBERGER (Thèse, 1980) sur l'adsorption par le soufre.

Le choix de l'adsorbant a été guidé par les propriétés structurales du soufre- α . Contrairement aux métaux, l'absence de valence libre évite l'énergie d'interaction avec la surface qui conduit à la chimisorption. De plus, l'interaction gaz-solide est dépourvue d'effets électrostatiques dus au champ électrique engendré par les solides ioniques. Ce corps est thermodynamiquement stable, monoatomique et présente des faces bien caractérisées. Il est non-poreux. Des raisons expérimentales ont conduit à l'étude spécifique de la face {111} du soufre orthorhombique. Le substrat présente toutefois une topologie énergétique plus complexe que celle des solides monoatomiques non-ioniques les plus étudiés (graphite, cristaux de gaz rares).

L'adsorption à basse température dans un domaine inférieur à la monocouche est décrite dans un grand nombre de cas par l'équation empirique de DUBININ-RADUSHKEVICH. Les limites de cette équation, appliquée à

l'adsorption des charbons actifs hétérogènes par opposition aux charbons présentant des propriétés de tamis moléculaires, ont déjà été mises en évidence par HOURIET; STOECKLI a modifié l'équation DR en conséquence. Notre travail présente un autre cas où l'équation DR est inadéquate; celui de l'adsorption sur une surface hétérogène avec interactions latérales. L'équation a dû être également adaptée pour ce cas précis.

La vraisemblance des fonctions de distribution du potentiel des sites d'adsorption établies à partir des isothermes d'adsorption expérimentales est confirmée par la comparaison directe avec celle obtenue par le calcul des énergies potentielles d'interaction entre l'argon et la face (111) du soufre- α . Cette concordance justifie l'utilisation du modèle d'adsorption décrit dans ce travail.

PARTIE THEORIQUE

1.1. L'INTERACTION GAZ-SOLIDE [1] [2]

INTERACTION ENTRE DEUX MOLECULES [3]

Les types de forces intermoléculaires les plus importants en physio-sorption sont:

- a) Les forces dites de LONDON [4] qui résultent de l'interaction entre dipôles et quadrupôles induits mutuellement dans des molécules très rapprochées. Elles sont de nature attractive et correspondent à une énergie d'interaction de la forme

$$U(r)_{\text{dispersion}} = -C_{6L}r^{-6} - C_{8L}r^{-8} - C_{10L}r^{-10} \quad (1.1)$$

Les différents termes correspondent aux interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle induits. Les paramètres C_{6L} , C_{8L} et C_{10L} sont spécifiques à la paire considérée, r étant la distance séparant les centres des deux atomes considérés.

- b) Les forces de répulsion, prédominantes aux courtes distances, correspondent à une énergie potentielle de la forme

$$U(r)_{\text{rép.}} = B \cdot e^{-Cr} \quad (1.2)$$

B et c sont des paramètres spécifiques de la paire considérée.

L'énergie de répulsion (1.2) peut également être représentée par l'expression analytique (empirique)

$$U(r)_{\text{rép.}} = B'/r^n$$

qui présente des avantages du point de vue mathématique (n est généralement pris égal à 12).

L'énergie potentielle intermoléculaire $U(r)$ de molécules simples, sans dipôle permanent, est représentée de façon satisfaisante par la fonction de potentiel dite de LENNARD-JONES ou (6-12) [5],

$$U(r) = - C_6 r^{-6} + B r^{-12} \quad (1.4)$$

On peut également écrire (1.4) sous la forme équivalente

$$U(r) = \epsilon \left[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6 \right] \quad (1.5)$$

C_6 et B , ou ϵ et r_0 , sont des paires de paramètres spécifiques au système. ϵ et r_0 sont définis sur la figure (1.1) et le tableau 1.1. en donnent quelques valeurs typiques.

Les termes en r^{-8} et r^{-10} , de moindre importance, peuvent souvent être négligés. Le coefficient de r^{-6} , C_6 , peut être estimé au moyen de différentes relations. Citons celles de LONDON [4]

$$C_{6L} = (3/2) \alpha_1 \alpha_2 (h \nu_1 \nu_2 / (\nu_1 + \nu_2)) \quad (1.6)$$

de SLATER et KIRKWOOD [6]

$$C_{6SK} = \frac{3eh}{4\pi m_e} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1/N_1)^{1/2} + (\alpha_2/N_2)^{1/2}} \quad (1.7)$$

et de KIRKWOOD et MULLER [7]

$$C_{6KM} = 6m_e c^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2} \quad (1.8)$$

Dans les relations ci-dessus, α_1 et α_2 sont les polarisabilités électroniques des molécules 1 et 2 participant à l'interaction, χ_1 et χ_2 leurs susceptibilités magnétiques, ν_1 et ν_2 des fréquences caractéristiques, N_1 et N_2 le nombre d'électrons de 1 et 2. m_e et e sont la masse et la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière et h la constante de Planck. Les meilleurs accords avec les valeurs expérimentales sont obtenus pour la constante de KIRKWOOD et MULLER [3].

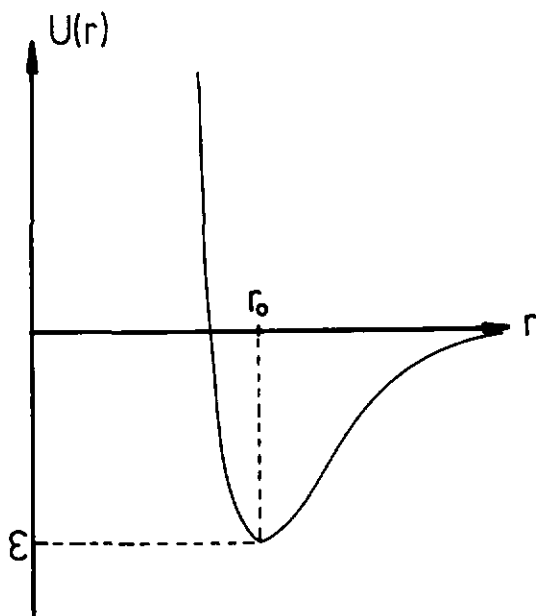


Fig. 1.1. Forme générale du potentiel de paire $U(r)$

(tiré de [1])

Tableau 1.1. Minimum du potentiel de LENNARD-JONES, ϵ et distance correspondante r_0 . Valeurs obtenues à partir du coefficient du viriel $B(T)$ de quelques gaz [1].

	$(\epsilon/k_B)/K$	$r_0/\text{\AA}$
Ne	36,3	3,16
Ar	119,3	3,87
Kr	159,0	4,14
Xe	228,0	4,56
CH ₄	148,0	4,22

Dans le cas de systèmes mixtes (interaction entre molécules différentes A et B), on se sert des relations

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB})^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

$$r_{OAB} = \frac{1}{2}(r_{OAA} + r_{OBB}) \quad (1.10)$$

Ces deux relations sont d'origine empirique [8].

INTERACTION GAZ-SOLIDE

Le potentiel d'interaction gaz-solide Φ

L'utilisation des potentiels de paire du paragraphe précédent rend possible la calculation des potentiels gaz-solide. L'approximation

la plus simple, pour l'interaction d'un atome ou d'une molécule de gaz avec un solide est de supposer que l'énergie potentielle gaz-solide $\phi(Z)$ résulte de la somme des énergies d'interactions de paires de la particule gazeuse avec chaque atome du solide,

$$\phi(Z) = \sum_{i=1}^n U_i(r_i) \quad (1.11)$$

Pour le potentiel de LENNARD-JONES (6-12), on obtient

$$\phi(Z) = \sum_{i=1}^n -C \left(\frac{1}{r_i^6} - \frac{r_o^6}{2r_i^{12}} \right) \quad (1.12)$$

Z représente l'éloignement de la particule du plan cristallographique de surface, au site considéré, mesuré le long de la normale. Le vecteur r_i , par contre, mesure la distance séparant la molécule gazeuse et l'atome (i) du solide. Une sommation sur les $n = 100$ à 150 voisins immédiats est en général suffisante. La variation de ϕ avec Z est la même que celle de l'énergie potentielle de paire U dont elle dérive (Fig. 1.2). Son minimum du potentiel est $\phi_o = \phi(Z_o)$.

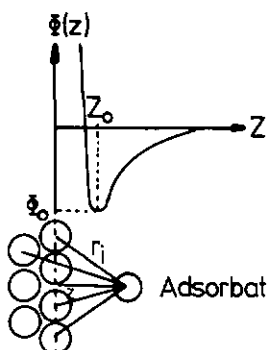


Fig. 1.2. Potentiel d'adsorption $\phi(Z)$ [1]

Si l'ensemble discret des atomes du solide est remplacé par une distribution continue et uniforme de ρ_0 atomes par unité de volume, comme suggéré initialement par POLANYI et LONDON [9], la sommation (1.11) devient une intégrale. Le potentiel $\phi(Z)$ ne dépend plus alors que de la distance Z perpendiculaire à la surface du solide. Dans ce cas, $r = ((Z + z')^2 + x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}$ où x , y et z' sont les coordonnées d'un élément de volume dV et

$$\phi(Z) = \int_V U(r) \rho_0 dx dy dz' \quad (1.13)$$

L'intégration conduit à

$$\phi(Z) = - \frac{\rho_0 \pi C}{6 \cdot Z_0^3} \left[(Z_0/Z)^3 - 1/3 (Z_0/Z)^9 \right] \quad (1.14)$$

Plusieurs auteurs [2, 10, 11] ont déjà signalé que, pour les surfaces planes et ouvertes, le calcul de $\phi(Z)$ par intégration donnait des résultats moins satisfaisants: l'énergie potentielle est plus faible que celle obtenue par sommation, que ce soit sur les sites d'adsorption ou sur les points les moins favorables. Cela signifie que la valeur obtenue par intégration ne peut être considérée comme une valeur moyenne de la surface du solide. De plus, une distribution continue de la matière est une approximation imparfaite aux courtes distances (premiers voisins).

Le potentiel d'adsorption U_0 [12]

L'existence du potentiel d'interaction $\phi(Z)$ conduit à l'existence d'un mode de vibration de surface qui peut être décrit par le modèle de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique. Par rapport à l'état à $Z = \infty$, la molécule adsorbée aura une énergie potentielle

$$-U_0 = \phi_0 + {}_a E^v \quad (1.15)$$

où ${}_a E^v$ représente l'énergie de vibration calculable par l'expression classique de Boltzmann. Aux basses températures, on peut en général se limiter à l'énergie de vibration fondamentale

$${}_a E_0^v = \left(\frac{1}{2}\right) N_{Av} h \nu^\perp \quad (1.16)$$

$\nu^\perp$ étant la fréquence de vibration perpendiculaire à la surface.

Cette fréquence peut se calculer par la relation

$$\nu^\perp = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.17)$$

où m est la masse de la molécule adsorbée. La constante de force k de l'oscillateur est elle-même reliée au potentiel $\phi(Z)$ par

$$k = -\left(\frac{d^2\phi(Z)}{dZ^2}\right)_{Z \rightarrow Z_{\text{éq}}} \quad (1.18)$$

($Z_{\text{éq}}$ = valeur de Z à l'équilibre d'adsorption). Les valeurs typiques de la fréquence de vibration orthogonale se situent entre $0,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pour les systèmes de physisorption simples. (cf. P. 75)

La chaleur d'adsorption isostérique Q^{st}

A l'équilibre entre les phases gazeuse et adsorbée, le potentiel chimique de l'adsorbat est le même dans les deux phases

$$\mu^{(g)}(T,p) = \mu^{(a)}(T,p) \quad (1.19)$$

Par conséquent,

$$d\mu^{(g)}(T,p) = d\mu^{(a)}(T,p) \quad (1.20)$$

Un raisonnement analogue à celui conduisant à l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON [12] mais en considérant l'état adsorbé comme état final, nous permet d'introduire la grandeur Q^{st} appelée chaleur d'adsorption isostérique [1] et définie par

$$(\partial \ln p / \partial T)_{Na} = - Q^{st} / RT^2 \quad (1.21)$$

Q^{st} s'obtient à partir de plusieurs isothermes à différentes températures (représentation linéaire de $\ln p$ en fonction de $1/T$). Deux isothermes peuvent suffire, et l'on tire Q^{st} de la relation

$$\ln p_2/p_1 = \frac{Q^{st}}{R} (1/T_2 - 1/T_1) \quad (1.22)$$

La grandeur Q^{st} définie par (1.21) est du même ordre de grandeur que l'enthalpie d'adsorption

$$\Delta H_{ads}(T,p) = H^{(a)}(T,p) - H^{(g)}(T,p) \quad (1.23)$$

dont elle diffère par un terme faisant intervenir la pression de surface [14].

Par la définition (1.21), Q^{st} est une grandeur négative, en accord avec les expériences calorimétriques. Dans la littérature, on se sert souvent de la quantité positive $q^{st} = -Q^{st}$ qui est en fait une chaleur de désorption isostérique [15].

On montre que la chaleur d'adsorption isostérique est reliée aux potentiels ϕ_o ou U_o par [16]

$$Q^{st} = \phi_o + \frac{1}{2} E^v + \Delta E^{cin} + E^{lat} - RT \quad (1.24a)$$

ou

$$Q^{st} = -U_o + \Delta E^{cin} + E^{lat} - RT \quad (1.24b)$$

ΔE^{cin} représente la variation de l'énergie cinétique (rotation + translation) de l'adsorbat lors du processus d'adsorption. E^{lat} est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules adsorbées. Le terme RT représente la différence qui existe entre une grandeur de type enthalpie (Q^{st}) et de type énergie interne (ϕ).

Ces relations sont illustrées par la figure 1.3. pour le cas de l'interaction latérale nulle.

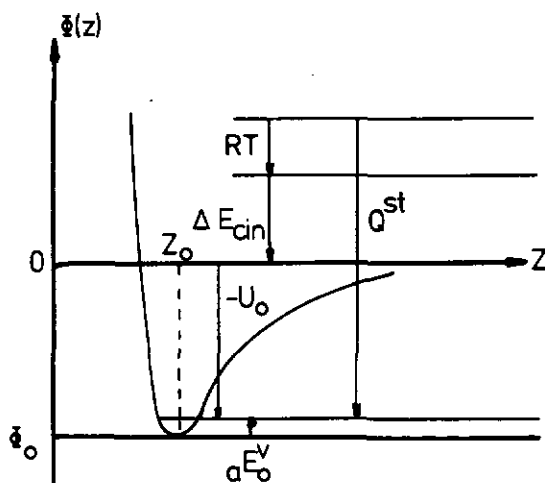


Fig. 1.3. Variation de l'énergie potentielle d'interaction adsorbat-adsorbant montrant la contribution des différents termes ($E^{\text{lat}} = 0$)

Q^{st} est fonction du taux de recouvrement θ égal à N_a/N_{am} , où N_{am} est la quantité de gaz adsorbée à la monocouche. La forme de $Q^{\text{st}}(\theta)$ donne des indications sur l'état énergétique de la surface. Le recouvrement d'une surface a lieu, en principe, à partir de sites de plus forte énergie d'adsorption. Du point de vue des interactions gaz-solide, cela correspond à une décroissance de la contribution à Q^{st} . Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente, la contribution de E^{lat} croît et l'évolution totale de $Q^{\text{st}}(\theta)$ dépendra des valeurs relatives de U_0 et de E^{lat} . La combinaison de ces deux facteurs conduit aux trois types de variation de Q^{st} principaux reproduits ci-dessous.

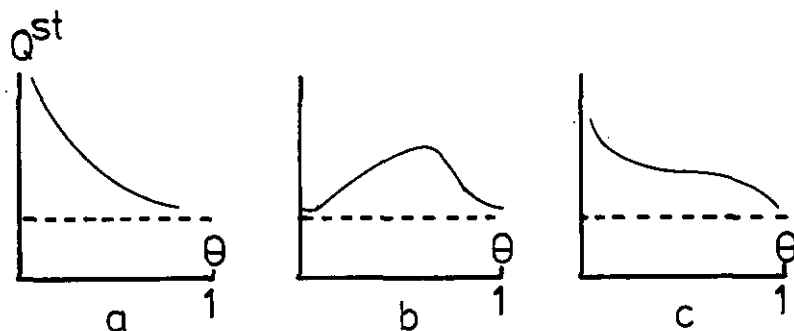


Fig. 1.4. Variations typiques de $Q^{st}(\theta)$

Le premier cas (a) relève d'une surface énergétiquement hétérogène avec une distribution assez large. Le deuxième cas (b) correspond à l'adsorption sur une surface homogène: l'augmentation de Q^{st} reflète directement l'augmentation de E^{lat} avec θ , ϕ_o (ou U_o) étant constant. Souvent, une compensation des deux termes se manifeste par un plateau dans la représentation de $Q^{st}(\theta)$: c'est le troisième cas (c).

1.2. LES MODELES DE PHASE ADSORBEE

CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION [17]

La quantité de gaz adsorbé dépend de plusieurs variables thermodynamiques, ainsi que de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

$$N_a = N_a(T, p, \text{adsorbat}, \text{adsorbant} + \text{traitement}) \quad (1.25)$$

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, et à une température constante, N_a ne dépend plus que de la pression.

$$N_a = N_a(p)_T \quad (1.26)$$

Cette fonction est appelée isotherme d'adsorption, elle est la source principale des informations de type thermodynamique sur l'interaction gaz-solide. Les isothermes d'adsorption physique peuvent être classées en cinq groupes (Fig. 1.5.) proposés à l'origine par BRUNAUER, DEMING, DEMING et TELLER (BDDT) [18] mais plus communément attribués à BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET) [19].

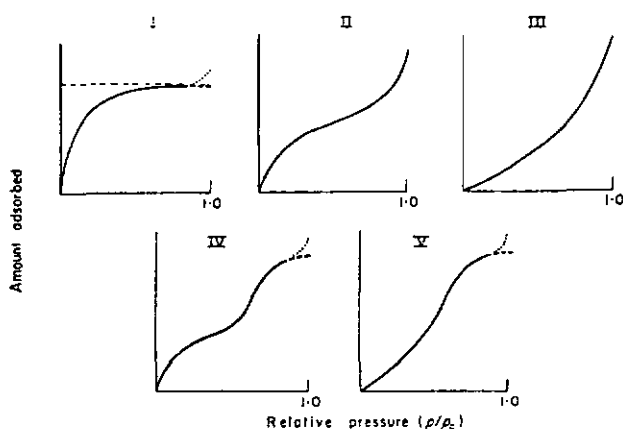


Fig. 1.5. Les cinq types d'isothermes classiques [18]

(tirés de [17])

L'isotherme de type I, dite de LANGMUIR, est décrite par un modèle théorique. Elle est caractéristique de l'adsorption en monocouche telle qu'on la rencontre en chimisorption. Elle peut être dérivée soit par un traitement de type dynamique [1, 20], soit par la thermodynamique statistique [1, 21]. Les deux méthodes conduisent à la relation

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1.27)$$

et donnent un sens précis au paramètre b. Elle sera explicitée dans un paragraphe ultérieur. L'asymptote horizontale représente la quantité adsorbée à la monocouche qui est le maximum de l'adsorption.

L'isotherme du type I (asymptote horizontale) est également représentative du remplissage des micropores, une situation entièrement différente du modèle de LANGMUIR. Une expression analytique d'origine empirique a été proposée par DUBININ et RADUSHKEVICH [22]. TEMKIN [23] (énergies d'adsorption décroissant linéairement avec θ) et FREUNDLICH [23] ($\theta \sim p^{1/n}$) ont également proposé des équations conduisant à l'isotherme du type I. L'équation de FREUNDLICH est généralement limitée à la possibilité d'exprimer analytiquement les résultats expérimentaux puis de comparer les constantes déterminées.

La détermination de la surface spécifique d'un adsorbant est plus aisée lorsque l'isotherme d'adsorption est du type II. Elle est représentative d'une adsorption qui, contrairement au type I, ne s'arrête pas après la complétion de la première couche mais se poursuit

jusqu'à la condensation lorsque $p \rightarrow p_0$ (pression de saturation). Par un traitement dynamique, BRUNAUER, EMMETT et TELLER [19] ont obtenu une expression mathématique basée sur les suppositions suivantes:

- Seule la première couche est influencée énergétiquement par le solide, l'énergie de désorption étant E_d ;
- Les couches supérieures ont une énergie de désorption $E_d \approx \Delta H_{vap}$;
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsqu'on atteint la pression de saturation p_0 ;
- Les vitesses de condensation et d'évaporation dans les couches supérieures sont égales;
- La surface est énergétiquement uniforme, tous les sites sont équivalents;
- On ne tient pas compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées de la première couche.

Ces considérations ont conduit à l'équation dite du BET

$$\frac{p}{N_a(p_0 - p)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{c-1}{N_{am} \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1.28)$$

où c est une constante caractérisant l'interaction gaz-solide

$c = \exp\{(E_d - \Delta H_{vap})/RT\}$. Cette équation représente une isotherme du type II dans un domaine de pressions relatives $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$. Une

représentation de $p/N_a(p_0-p)$ en fonction de p/p_0 , dans ce domaine, donne une droite de pente $(c-1)/N_{am} \cdot c$ et d'ordonnée à l'origine $1/n_{am} \cdot c$. On en tire aisément N_{am} exprimé généralement en mole/g. La surface spécifique S_m du solide est obtenue par

$$S_m = N_{am} \cdot N_{Av} \cdot A_m \quad (1.29)$$

où N_{Av} est le nombre d'Avogadro et A_m la surface moléculaire de l'adsorbat.

La surface moléculaire de l'azote à 77 K, définie par calcul à partir de la densité du liquide [17], est $A_m(N_2; 77 K) = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Cette valeur est admise comme un standard. Les valeurs pour les autres molécules ont été tabulées [24] mais leur inconsistance nous incite à les considérer avec prudence (l'arrangement relatif des molécules à la surface influence A_m).

L'isotherme de type III ne se prête pas à une analyse satisfaisante par l'équation (1.29). Elle est représentative d'une interaction plus faible entre le solide et l'adsorbat qu'entre les molécules d'adsorbat elles-mêmes, c'est-à-dire $E_d < \Delta H_{vap}$. Le passage du type II au type III, l'isotherme linéaire, correspond formellement à la valeur $c = 2$.

Les isothermes du type IV et V indiquent une adsorption mono- puis multimoléculaire avec une saturation à une pression inférieure à p_0 due à la condensation capillaire [18].

L'EQUATION DE DUBININ ET RADUSHKEVICH (DR)

L'étude de l'adsorption dans les micropores a conduit DUBININ et RADUSHKEVICH [22], [23, 25] à formuler une équation fondée sur la théorie du potentiel d'adsorption, due à POLANYI [26] et basée sur la grandeur

$$A = RT \ln p_0/p \quad (1.30)$$

A est un potentiel thermodynamique et ne peut pas être identifié au potentiel Φ_0 , décrit précédemment et résultant des forces de LONDON. A représente un travail de compression isotherme de type PdV. Si la température d'adsorption est inférieure à la température critique, la densité des vapeurs adsorbées peut être considérée comme égale à celle du liquide, l'adsorbat étant supposé être dans un état voisin de l'état liquide. A est alors le travail nécessaire pour compresser les vapeurs de la pression d'équilibre p dans la phase gazeuse à la pression de saturation p_0 du liquide. Nous voyons donc que

$$A = - \Delta G \quad (1.31)$$

Ce potentiel est maximum près de la surface, il décroît lorsqu'on s'en éloigne. Les plans équipotentiels A_1 comprennent entre eux et la surface un volume W qui est le volume adsorbé. Le plan $A = 0 = A_0$ définit le volume W_0 qui est la quantité maximale adsorbable. A est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption

$$A = f(W(p)) \quad (1.32)$$

Cette relation définit la courbe caractéristique du solide, indépendante de la température selon les nombreux travaux de DUBININ et al. Il s'en suit le postulat d'invariance

$$(\partial A / \partial T)_W = 0 \quad (1.33)$$

D'autre part, on constate que les courbes caractéristiques pour différents adsorbats sur un même adsorbant sont en général affines, le coefficient d'affinité étant défini par

$$\beta = (A_a / A_b)_W \quad (1.34)$$

L'affinité a lieu pour les adsorbats sans interaction spécifique avec le solide. Par convention, le benzène a été choisi comme standard ($\beta=1$).

La fonction inverse de (1.32)

$$W = f(A) \quad (1.35)$$

peut être représentée avec une bonne approximation par une courbe de Gauss de la forme

$$W = W_0 e^{-kA^2} \quad (1.36)$$

où la constante k caractérise le solide et l'adsorbat. L'introduction de la relation (1.30) dans (1.36) permet d'exprimer l'isotherme

d'adsorption par

$$W = W_0 \cdot \exp\{-B_{DR} (T/\beta)^2 (\log p_0/p)^2\} \quad (1.37)$$

où

$$B_{DR} = k(2,303 \cdot R)^2 \quad (1.38)$$

C'est l'équation de DUBININ et RADUSHKEVICH (DR). B_{DR} est appelée constante structurale, elle caractérise le solide, tandis que le coefficient d'affinité β se rapporte exclusivement à l'adsorbat. Des études comparatives de PERRET [27] ou HOURIET [28] ont suggéré le recours à diverses propriétés moléculaires pour le calcul empirique et a priori du coefficient β donné par les rapports

- a) des constantes a de VAN DER WAALS (POLANYI [29])
- b) des volumes molaires de la vapeur (DUBININ et TIMOFEEV [22])
- c) des parachores (DUBININ et SAVERINA [30])
- d) des polarisabilités moyennes (DUBININ [31] et REUCROFT [32])
- e) des réfractions moléculaires (REUCROFT [32])

Une représentation de $\ln W$ en fonction de $(\log p_0/p)^2$ doit donner une droite de pente $-BT^2/\beta^2$ et d'ordonnée à l'origine $\ln W_0$.

KAGANER [33], reprenant le traitement de DUBININ et RADUSHKEVICH, montra que leur équation pouvait également être appliquée aux surfaces ouvertes. Il supposa que la distribution des potentiels d'adsorption des sites de la surface était de type gaussien et pouvait être représentée par

$$\Theta(A) = \exp -k_1 A^2 \quad (1.39)$$

où $\Theta(A)$ est maintenant la fraction occupée de la surface. Il en tira l'équation dite de DUBININ, RADUSHKEVICH et KAGANER (DRK)

$$N_a = N_{am} \cdot \exp \{-B_{DRK} (RT \ln p_o/p)^2\} \quad (1.40)$$

et

$$B_{DRK} = B_{DR} / (2,303 \cdot R \cdot \beta)^2 \quad (1.41)$$

Logiquement, N_a remplace W qui représentait un volume adsorbé dans les micropores.

L'équation DRK est d'origine empirique, mais CEROFOLINI [34] lui fait correspondre une base physique, bien que la pression caractéristique p_m ne soit pas nécessairement égale à p_o .

LES MOELES THEORIQUES, SURFACES HOMOGENES

L'étude des phénomènes d'adsorption doit sa progression à la mise au point de modèles théoriques permettant de relier les isothermes d'adsorption expérimentales à des expressions analytiques dans lesquelles on trouve les paramètres physiques mis en jeu. Les surfaces homogènes, c'est-à-dire présentant une énergie potentielle d'adsorption uniforme, sont à la base de la mise au point de ces modèles.

Cette approche admet que les molécules adsorbées forment une nouvelle phase, dont la population en équilibre avec la phase gazeuse à une pression donnée est obtenue par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases (relation (1.19) et gaz supposé parfait).

Deux modèles extrêmes peuvent être utilisés dans une première approximation de la phase adsorbée: le gaz bi-dimensionnel (2 D) pour l'adsorption mobile et le réseau gazeux (2 D) pour l'adsorption localisée. Les isothermes peuvent être résumés ainsi [35]:

$\theta \ll 1$	{	localisé	{	sans interaction latérale LANGMUIR [20]
			}	avec interaction latérale FOWLER-GUGGENHEIM [36]
	{	mobile	{	sans interaction latérale VOLMER [37]
			}	avec interaction latérale HILL-DE BOER [11, 38, 39]

L'isotherme de LANGMUIR

Considérons une surface en contact avec un gaz à une température T et une pression p . Le modèle de LANGMUIR est basé sur les suppositions suivantes:

- a) les gaz est parfait,
- b) les molécules adsorbées sont des objets localisés sur les sites d'adsorption,
- c) toute la surface a la même énergie d'adsorption (surface homogène),
- d) pas d'interactions latérales,
- e) l'adsorption maximale N_{am} correspond à une couche monomoléculaire.

Le taux de recouvrement $\Theta = N_a/N_{am}$ est alors donné par

$$\Theta(U_o, p, T) = [1 + \frac{K}{p} \cdot \exp\{-U_o/RT\}]^{-1} \quad (1.42)$$

La constante K est donnée sous une forme détaillée par la thermodynamique statistique [36]

$$K(T) = \frac{k_B T \cdot f_g^{(i)} \cdot f_g^{(e)}}{\Lambda^3 \cdot q_x \cdot q_y \cdot q_z \cdot f_s^{(i)} \cdot f_s^{(e)}} \quad (1.43)$$

où

$$\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (1.44)$$

Dans l'équation (1.43), $f_g^{(i)}$ est la fonction de partition des degrés de liberté électroniques et nucléaires internes dans la phase gazeuse; $f_g^{(e)}$ est la fonction de partition des vibrations internes et des degrés de liberté de rotation dans la même phase. Les termes $f_s^{(i)}$ et $f_s^{(e)}$ correspondent aux molécules de la phase adsorbée. q_x , q_y et q_z sont les fonctions de partition de vibration de la molécule entière de masse m , parallèlement à la surface (x , y) et perpendiculairement (z).

Pour les molécules simples, la physisorption n'affecte que très peu les vibrations internes ainsi que les rotations moléculaires. Nous considérons donc que

$$f_g^{(i)} \cdot f_g^{(e)} / f_s^{(i)} \cdot f_s^{(e)} = 1 \quad (1.45)$$

Supposant que les fréquences des vibrations parallèles à la surface soient égales,

$$\nu_x = \nu_y = \nu'' \quad (1.46)$$

la constante K est donnée par

$$K = (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2} \cdot k_B T \cdot (1 - \exp\{-h\nu^4 / k_B T\}) \cdot (1 - \exp\{-h\nu'' / k_B T\})^2 \quad (1.47)$$

Aux très basses températures, l'approximation suivante peut être faite:

$$K = (2\pi mk_B T/h^2)^{3/2} \cdot k_B T \quad (1.48)$$

Pour des gaz simples, K peut être évalué par les relations suivantes proposées par HOBSON [40]

$$K = 1,76 \cdot 10^4 (M.T)^{3/2} [\text{Torr}] \quad (1.49)$$

ou par ADAMSON [41, 42]

$$K = p_0 \exp\{\Delta H_{\text{vap}}/RT\} [\text{Torr}] \quad (1.50)$$

où M est la masse moléculaire de l'adsorbant, p_0 la pression de saturation et ΔH_{vap} l'enthalpie de vaporisation. Les conséquences de l'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux relations ont été étudiées par SOKOLOWSKI, JARONIEC et CEROFOLINI [43].

L'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM (FG)

Si l'on fait intervenir les interactions entre les molécules adsorbées, on obtient l'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM [36]. Chaque molécule adsorbée interagit avec un nombre limité d'autres molécules qui se trouvent sur les sites d'adsorption les plus proches. La contribution de ces interactions accroît le potentiel d'adsorption et l'équation (1.42) devient

$$\theta(U_0, p, T) = [1 + \frac{K}{p} \exp\{- (U_0 + zV\theta)/RT\}]^{-1} \quad (1.51)$$

où z est le nombre de sites d'adsorption voisins les plus proches. Ce facteur doit tenir compte de la morphologie du substrat. V est l'énergie d'interaction entre 2 molécules adsorbées sur deux sites voisins. Ainsi le terme $zV\theta$, obtenu par l'approximation de Bragg-Williams [44], donne l'énergie d'interaction moyenne d'une molécule adsorbée dans le champ de force de ses voisines immédiates. La constante K est également exprimée par (1.47) ou ses approximations.

L'isotherme de VOLMER

Si l'on modifie la condition b) de l'isotherme de LANGMUIR en admettant que les molécules adsorbées se déplacent librement dans la phase adsorbée, leur mouvement n'étant limité que par leur taille, nous obtenons l'isotherme de VOLMER [37, 39, 11]. Elle représente un film adsorbé constitué de disques rigides mobiles. Le taux de recouvrement est donné par

$$\theta(U_o, p, T) = \left[1 + \frac{K}{p} \exp\left\{-\frac{U_o}{RT} + \theta/(1-\theta)\right\} \right]^{-1} \quad (1.52)$$

L'isotherme de VOLMER est peu employée, car sa validité est limitée aux faibles recouvrements, où les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables.

L'isotherme de HILL-DE BOER

Sur la base du modèle du fluide mobile, DE BOER [39] développa un modèle d'adsorption traitant la phase adsorbée comme un fluide en deux dimensions et compressible. Afin de tenir compte de la non-idéalité du fluide, il l'assimila à un gaz de Van der Waals bidimensionnel qu'il relia au phénomène d'adsorption. Le taux de recouvrement est alors exprimé par l'équation

$$\Theta(U_0, p, T) = [1 + \frac{K}{p} \exp\{-\{U_0 - 2\alpha\Theta/\beta\}/RT + \Theta/(1-\Theta)\}]^{-1} \quad (1.53)$$

Par la thermodynamique statistique, HILL [38] dérive la même équation. Le terme $\Theta/(1-\Theta)$ tient compte de la place déjà occupée par les molécules, tandis que $2\alpha\Theta/RT\beta$ exprime les interactions moyennes du type de Van der Waals entre les molécules adsorbées. Les constantes α et β sont reliées aux constantes des gaz de Van der Waals habituelles a et b par

$$\alpha^{id} = a(9\pi/256b)^{1/3} \quad (1.54)$$

$$\beta^{id} = 2b(9\pi/256b)^{1/3} \quad (1.55)$$

donc

$$\alpha^{id}/\beta^{id} = a/2b \quad (1.56)$$

Si l'adsorbat est soit orienté, soit polarisé, ou encore que le film

perde sa mobilité, les relations (1.54) et (1.55) ne sont plus valables exactement.

Lors du passage de la phase gazeuse au film mobile, une molécule ne perd qu'un seul degré de liberté de translation et gagne de la vibration de surface. A la complétion de la monocouche, elle se meut sur une aire égale à sa surface moléculaire A_m qui, dans le cas du gaz de Van der Waals bidimensionnel, est égale à β . K est alors donné par la relation

$$K = \frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h} \cdot \frac{k_B T}{\beta} \cdot (1 - \exp\{-h\nu^2/k_B T\}) \quad (1.57)$$

Cette relation a été proposée par HOORY et PRAUSNITZ [45]. Une bonne approximation en est donnée par la relation (1.49).

Comme l'analogue tridimensionnel de Van der Waals, l'équation de HILL-DE BOER prédit une condensation en deux dimensions, ainsi qu'un point critique correspondant. Exprimée sous la forme de p en fonction de Θ , (1.53) devient

$$p = K \cdot \exp\left\{-\frac{U_0}{RT}\right\} \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \exp\left\{\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{2\alpha\Theta}{RT\beta}\right\} \quad (1.58)$$

ou encore

$$p = K \cdot \exp\{-U_0/RT\} \cdot g(\Theta, T) \quad (1.59)$$

HOUSE [46] a montré que le point critique est donné par les conditions

suivantes:

$$d^2g(\theta, T)/d\theta^2 = 0 \quad (1.60)$$

et

$$dg(\theta, T)/d\theta = 0 \quad (1.61)$$

Cela correspond à $2\alpha/RT\beta = 6,75$, $\theta = 0,3333$ et $p/K\exp\{-U_0/RT\} = 0,08688697$.

La figure 1.6. montre qu'en-dessous de ce point critique, l'isotherme d'adsorption passe brusquement de $\theta_{\min}$ à $\theta_{\max}$ pour une pression constante. En-dessus du point critique, l'isotherme possède un point d'inflexion à $\theta = 0,3333$.

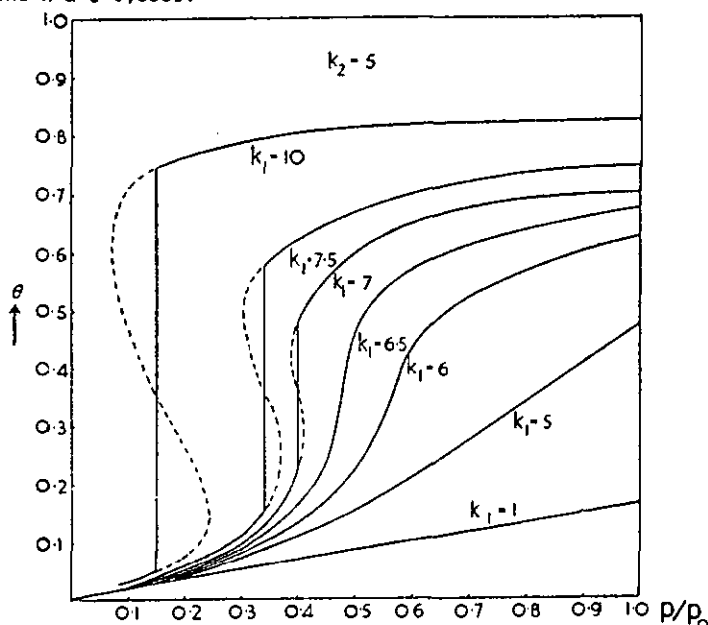


Fig. 1.6. Courbes isothermes calculées par la relation (1.53)

où $k_1 = 2\alpha/RT\beta$ et $k_2 = K \cdot \exp\{-U_0/RT\}/p_0 = 5$ [39]

L'isotherme d'adsorption de FOWLER et GUGGENHEIM (1.51), qui tient compte des interactions latérales de l'adsorbat, prévoit également une transisition de phase sigmoïdale caractéristique et pour des valeurs de $zV/RT \geq 4$ avec un point d'inflexion à $\Theta = \frac{1}{2}$. Les valeurs de $\Theta_{\min}$ et $\Theta_{\max}$ en-dessous du point critique peuvent être obtenues par les conditions de symétrie

$$\Theta_{\min} = 1 - \Theta_{\max} \quad (1.62)$$

pour une valeur de $p/K \cdot \exp\{-U_0/RT\}$ donnée.

L'équation d'état du viriel bidimensionnelle

L'équation d'état dite du viriel est une description du comportement des gaz plus proche de la réalité physique. Elle a été relativement peu employée dans le contexte de l'adsorption. Le manque d'information sur les coefficients 2D en a réduit considérablement l'application. Nous rappellerons ici les travaux de pionnier de SAMS, CONSTABARIS et HALSEY [47]. Des valeurs tabulées du second coefficient B_{2D} ont été publiées par BARKER et EVERETT [48], JOHNSON et KLEIN [49], SAMS [50], WOLFE et SAMS [51, 52], MCRURY et SAMS [53] et MORRISON et ROSS [54]. Une dérivation théorique en a été donnée par STEELE [55, 56].

L'équation d'état du viriel en 2 dimensions est analogue à l'expression tridimensionnelle [54]. Pour les six premiers coefficients elle devient

$$\pi A/k_B T = 1 + B_{2D}/A + C_{2D}/A^2 + D_{2D}/A^3 + E_{2D}/A^4 + F_{2D}/A^5 \quad (1.63)$$

où A est l'aire à disposition de chaque molécule et π la pression d'étalement. B_{2D} , C_{2D} , D_{2D} , E_{2D} et F_{2D} sont les 2ème, 3ème, 4ème, 5ème et 6ème coefficients du viriel bidimensionnel.

L'isotherme d'adsorption correspondante s'exprime sous la forme [54]

$$\ln p/K \cdot \exp \{-U_O/RT\} = \ln n/S + 2nB_{2D}/S + 3n^2C_{2D}/2S^2 + 4n^3D_{2D}/3S^3 + 5n^4E_{2D}/4S^4 + 6n^5F_{2D}/5S^5 \quad (1.64)$$

où S est la surface spécifique du solide (en m^2/g) et n le nombre de moles adsorbées par g de solide.

1.3. LES SURFACES HETEROGENES

L'hétérogénéité énergétique d'une surface est définie par la fonction de distribution des énergies d'adsorption. Cette hétérogénéité n'est limitée ni aux impuretés et défauts du solide, ni même aux angles et arêtes entre différentes faces cristallographiques, elle est intrinsèque à la topographie atomique des surfaces considérées.

Les travaux de pionniers sur des modèles simples tels que l'adsorption de gaz nobles sur des cristaux de gaz nobles ont été menés par STEELE et ROSS [57] ainsi que RICCA [58] et RICCA, PISANI et GARRONE [59].

Deux modèles de topographie énergétique de surface ont été proposés: Le premier suppose que les sites d'adsorption de même énergie sont groupés en parcelles (anglais "patches"), lesquelles sont suffisamment étendues pour être considérées comme des zones d'adsorption totalement indépendantes. L'interaction entre molécules adsorbées sur des parcelles voisines est par conséquent négligeable. En d'autres termes, il y a une corrélation spatiale totale entre les sites de même énergie d'adsorption.

Nous l'appellerons le modèle de la topographie en parcelles des surfaces énergétiquement hétérogènes.

Le modèle de la distribution superficielle aléatoire par contre, suppose qu'il n'y a pas ou peu de corrélation spatiale entre les sites de même énergie, c'est-à-dire que ceux-ci sont distribués totalement au hasard sur la surface.

Il est difficile, a priori, de décider du choix des deux modèles pour caractériser l'hétérogénéité d'une surface. Nous constatons que la majorité des auteurs étudiant l'adsorption par des surfaces hétérogènes ont choisi le premier modèle. Citons HALSEY [60, 61], HONIG [62], ROSS [63], ROSS et OLIVIER [11], ROSS et MORRISON [64], HOUSE et JAYCOCK [65], ADAMSON et LING [42], CEROFOLINI [34], HARRIS [66-68] et HOBSON [40, 69]. Le second modèle, qui nous semble plus réaliste,

n'a été que peu étudié (HILL [70], TOMPKINS [71], STELLE [72],
PIEROTTI et THOMAS [73], RUDZINSKI et coll. [74]).

METHODE DES TRANSFORMEES INTEGRALES, GENERALITES

Quel que soit le modèle choisi, la distribution des énergies d'adsorption des parcelles ou des sites aléatoirement répartis est une fonction quasiment continue. Considérons dans les deux cas l'isotherme locale $\theta_1(U_0; p; T)$. Cette fonction correspond à l'occupation des sites d'énergie U_0 donnée à la pression p . Si la fonction de distribution des énergies locales U_0 sur l'ensemble de la surface est $\chi(U_0)$, l'isotherme d'adsorption totale à T et p sera

$$\theta_t(T; p) = \int_{\omega} \theta_1(U_0; p; T) \chi(U_0) d U_0 \quad (1.65)$$

ω est le domaine de variation de U_0 compris dans l'intervalle $[0; +\infty]$ [74].

L'isotherme totale s'obtient expérimentalement sous la forme d'une série de points reliés par une fonction $\theta_t(p)$ à déterminer. La forme analytique est représentée par l'équation (1.65). Le calcul de cette intégrale ne peut être mené que si $\theta_1(U_0, p)$ et $\chi(U_0)$ sont connues. Or, la fonction de distribution des énergies potentielles d'adsorption $\chi(U_0)$ est en général la fonction que l'on cherche, pour caractériser l'hétérogénéité de la surface.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour résoudre l'intégrale (1.65). Nous rappellerons ici les plus importantes. On cherche à déterminer $\chi(U_0)$ à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale $\theta_t(p)$ et d'une isotherme locale supposée, $\theta_1(U_0, p)$. SIPS [75] a montré que l'équation (1.65) pouvait être résolue au moyen des transformées de Stieltjes. Il obtint ainsi une fonction de distribution unique approximativement gaussienne. Pour des raisons mathématiques, cette approche n'est possible que pour l'isotherme locale de Langmuir et les expressions empiriques de Freundlich et de Temkin comme isothermes totales.

Des solutions non-analytiques ont également été proposées. La méthode d'ADAMSON et LING [42] est l'une des plus connues et souvent utilisée. Leur technique emploie une suite d'itérations graphiques pour résoudre l'équation (1.65). La méthode fondée sur l'isotherme locale de Langmuir a été modifiée pour l'équation BET (1.28) par DORMANT et ADAMSON [41].

Les deux méthodes ci-dessus (SIPS et ADAMSON), ne font aucune hypothèse quant à la forme de la fonction de distribution. Ce n'est pas le cas de la méthode de ROSS et OLIVIER [11]. Ces auteurs considèrent la surface comme étant composée d'un nombre limité de parcelles énergétiquement homogènes dont la distribution, a priori, est gaussienne et où l'isotherme locale est celle de Hill-de Boer (1.53). Une isotherme totale théorique peut ainsi être calculée complètement en faisant la somme pondérée de tous les recouvrements locaux. En appendice à la référence [11], on donne une série d'isothermes théoriques calculées pour diverses hétérogénéités exprimées en termes de la largeur de la distribution et pour diverses contributions de l'interaction latérale

$2\alpha/RT\beta$. Une comparaison graphique d'isothermes théoriques avec l'isotherme expérimentale permet de déterminer les paramètres caractérisant la fonction de distribution gaussienne. Les limites de cette méthode ont été discutées par WALDSAX [76] et par JAYCOCK et WALDSAX [77].

Les caractéristiques principales sont:

- a) La fonction $\chi(U_0)$ est limitée à une gaussienne ou à une combinaison. Le nombre de variables à déterminer ainsi que l'incertitude sur le choix des fonctions croissent avec le nombre de gaussiennes;
- b) La combinaison, a priori, de l'isotherme de Hill-de Boer avec la distribution gaussienne peut, du point de vue mathématique, correspondre à une intégrale de fonctions effectives θ_1 et $\chi(U_0)$ différentes. Cela conduit à un accord fictif avec le modèle de Ross et Olivier, dont des conclusions erronées sont ensuite tirées quant à la surface étudiée;
- c) Pour le moment, seules les isothermes théoriques pour le modèle de Hill-de Boer ont été calculées;
- d) La résolution est graphique et nécessite du temps.

HOUSE et JAYCOCK [46, 78, 79] développèrent une méthode par itération numérique pour le calcul de $\chi(U_0)$ basée sur les travaux d'ADAMSON et LING [42], et de HOUSE et JAYCOCK [65]. Ce procédé nécessite l'emploi d'un ordinateur.

Citons encore les travaux de HOORY et PRAUSNITZ [45] qui, se basant sur les travaux de ROSS et OLIVIER, utilisèrent une fonction de distribution des énergies d'adsorption asymétrique et présentant une "queue" vers les hautes valeurs de U_o . Dans le même ordre d'idée, WOJCIECHOWSKI et coll. [80, 81] ont décrit la fonction de distribution des énergies d'adsorption par une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann. Les travaux de CEROFOLINI et de RUOZINSKY seront analysés plus en détail ci-dessous.

APPROXIMATION PAR L'ISOTHERME LOCALE ADMETTANT UNE CONDENSATION

L'isotherme totale étant donnée par

$$\theta_t(p) = \int_w \theta_1(U_o, p) \chi(U_o) d U_o \quad (1.65)$$

CEROFOLINI [34] tente de résoudre le problème suivant: "Une isotherme locale $\theta_1(U_o, p)$ étant choisie et l'isotherme totale $\theta_t(p)$ étant déterminée expérimentalement, trouver la fonction de distribution qui satisfasse l'équation (1.65)". Dans ce but, il choisit le modèle de la distribution topographique des sites d'adsorption en parcelles et l'isotherme de Langmuir comme isotherme locale:

$$\theta_1(U_o, p) = [1 + \frac{K}{p} \exp\{-U_o/RT\}]^{-1} \quad (1.42)$$

et l'isotherme DRK comme isotherme totale:

$$\theta_t(p) = \begin{cases} \exp\{-B(RT \ln p_0/p)^2\} & \leq p \leq p_0 \\ 1 & \leq p > p_0 \end{cases} \quad (1.66)$$

La validité du modèle choisi est limitée aux taux de recouvrement inférieurs à la monocouche, c'est-à-dire

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \theta_1(u_0, p) = 1 \quad (1.67)$$

et

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \theta_t(p) = 1 \quad (1.68)$$

Reprenant les travaux de HARRIS [65, 67, 68], de HOBSON [40, 69], et de HOBSON et ARMSTRONG [82], CEROFOLINI remplace l'isotherme locale par l'isotherme discontinue présentée ci-dessous. Par ce choix l'équation (1.65) est réduite à une équation intégrale dont la transformée est connue.

L'isotherme locale admettant une condensation

Cette isotherme, choisie par CEROFOLINI, est définie par les conditions

$$\theta_c(p, u_0) = \begin{cases} 0 & \leq p < p_c(u_0) \\ 1 & \leq p \geq p_c(u_0) \end{cases} \quad (1.69)$$

Elle est représentée sur la figure 1.7.

$p_c(U_0)$ est une pression de condensation qui décroît de façon monotone avec l'énergie U_0 du site. Le problème, traité par le calcul variationnel, consiste à trouver la fonction $p_c(U_0)$ telle que la distance entre $\theta_c(p, U_0)$ et $\theta_1(p, U_0)$ soit minimale pour tous les U_0 .

La figure 1.7. montre que cette condition est réalisée pour

$$\theta_1(p_c(U_0), U_0) = \frac{1}{2} \quad (1.70)$$

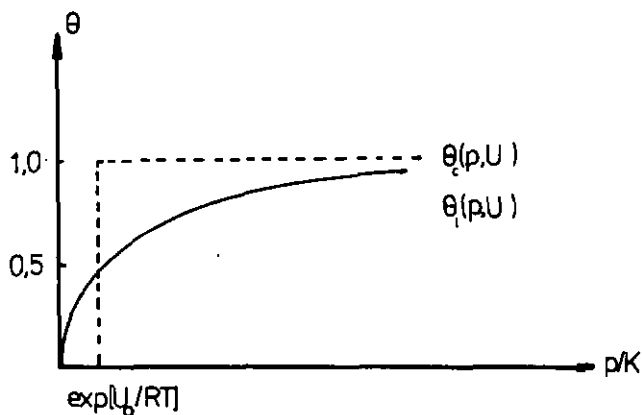


Fig. 1.7. Comparaison entre l'isotherme de Langmuir et l'isotherme locale admettant une condensation la plus proche

La combinaison des relations (1.70) et (1.42) conduit à

$$p_c(u_o) = K \cdot \exp \{-u_o/RT\} \quad (1.71)$$

ou, inversement,

$$u_{oc}(p) = RT \ln K/p \quad (1.72)$$

Ainsi, la meilleure approximation de l'isotherme locale par l'isotherme de condensation sera

$$\theta_c(p, u_o) \begin{cases} 0 \leq p < K \exp\{-u_o/RT\} \\ 1 \leq p \leq K \exp\{-u_o/RT\} \end{cases} \quad (1.73)$$

La fonction de distribution $X(u_o)$

En remplaçant les pressions p et p_o par leurs expressions en fonction de u_{oc} et u_{ooc} respectivement, l'isotherme totale DRK (1.66) peut être exprimée en fonction de u_{oc}

$$\theta_t(u_{oc}) = \begin{cases} \exp\{-B(u_{oc} - u_{ooc})^2\} & \leq u_{oc} \geq u_{ooc} \\ 1 & \leq u_{oc} < u_{ooc} \end{cases} \quad (1.74)$$

où

$$u_{ooc} = RT \ln K/p_o \quad (1.75)$$

L'emploi de l'isotherme de condensation (1.73) réduit l'expression intégrale (1.65) à la forme

$$\Theta_t(U_o) = \int_{U_{oc}}^{\infty} \chi(U_{oc}) d U_{oc} \quad (1.76)$$

ce qui montre que pour ce modèle, la distribution des énergies d'adsorption est reliée à l'isotherme totale Θ_t par

$$\chi(U_{oc}) = - \partial \Theta_t(U_{oc}) / \partial U_{oc} \quad (1.77)$$

donc

$$\chi(U_{oc}) = \begin{cases} 2B(U_{oc} - U_{oc}) \exp\{-B(U_{oc} - U_{oc})^2\} & \text{si } U_{oc} \geq U_{oc} \\ 0 & \text{si } U_{oc} < U_{oc} \end{cases} \quad (1.78)$$

C'est la fonction de distribution des énergies d'adsorption basée sur l'approximation de l'isotherme locale de condensation. De type maxwellien, elle est limitée à gauche par U_{oc} , l'énergie minimale d'adsorption correspondant à p_o .

L'ISOTHERME TOTALE BASEE SUR L'ISOTHERME LOCALE DE FOWLER-GUGGENHEIM ET ADMETTANT LA CONDENSATION LOCALE

La méthode développée ci-dessus pour l'isotherme locale de Langmuir sur une surface hétérogène et dont les sites d'adsorption sont répartis

en parcelles, a été appliquée à l'isotherme locale de Fowler-Guggenheim par CEROFOLINI [83]. RUDZINSKI [74] a transposé cette approche au cas des sites de distribution topographique aléatoire, correspondant mieux à la surface de nombreux cristaux.

L'isotherme locale de Fowler-Guggenheim pour une distribution topographique des sites en parcelles est

$$\theta_1^p(p, u_o) = \left[1 + \frac{K}{p} \exp\{-(u_o + zV\theta_1)/RT\} \right]^{-1} \quad (1.79)$$

tandis que pour une distribution topographique aléatoire on obtient

$$\theta_1^a(p, u_o) = \left[1 + \frac{K}{p} \exp\{-(u_o + zV\theta_t)/RT\} \right]^{-1} \quad (1.80)$$

Le champ de force moyen créé par les molécules adsorbées est ici fonction du taux de recouvrement total: θ_t .

Comme pour l'isotherme locale de Langmuir, le calcul variationnel sur le minimum de la distance entre $\theta_c(p, u_o)$ et $\theta_{1(FG)}(p, u_o)$ conduit dans ce cas à

$$\theta_c(p, u_o) = \frac{1}{2}$$

La substitution dans les équations (1.79) et (1.80) permet de tirer les relations pression-énergie $p_c^p(u_o)$ et $p_c^a(u_o)$

$$p_c^p(U_o) = K \exp\{-(U_o + \frac{1}{2}zV)/RT\} \quad (1.81)$$

et

$$p_c^a(U_o) = K \exp\{-(U_o + zV\theta_t)/RT\} \quad (1.82)$$

Inversement

$$U_{oc}^p(p) = RT \ln K/p - \frac{1}{2} zV \quad (1.83)$$

et

$$U_{oc}^a(p) = RT \ln K/p - zV \theta_t \quad (1.84)$$

La comparaison entre (1.83) et (1.84) conduit à la relation

$$U_{oc}^a(p) = U_{oc}^p(p) + \frac{1}{2} zV (1 - 2\theta_t) \quad (1.85)$$

Les sites d'adsorption de haute énergie sont mis à contribution lorsque θ_t tend vers 0. D'après l'équation (1.85), la relation entre les énergies potentielles maximales d'adsorption pour une distribution topographique des sites en parcelles, et une distribution aléatoire, devient

$$U_{oc \max}^a = U_{oc \max}^p + \frac{1}{2} zV \quad (1.86)$$

Inversement, lorsque θ_t tend vers 1, le même argument nous permet

d'évaluer la différence entre les énergies minimales d'adsorption

$$U_{oc \min}^a = U_{oc \min}^p - \frac{1}{2} zV \quad (1.87)$$

Lorsque la distribution topographique des sites est aléatoire (anglais: random), le domaine estimé des énergies d'adsorption est élargi d'une grandeur zV par rapport à une distribution en parcelles. Cela signifie que la fonction de distribution $\chi^a(U_0)$, déterminée à partir du modèle de la distribution topographique aléatoire, sera élargie et aplatie, par rapport à la fonction de distribution $\chi^p(U_0)$.

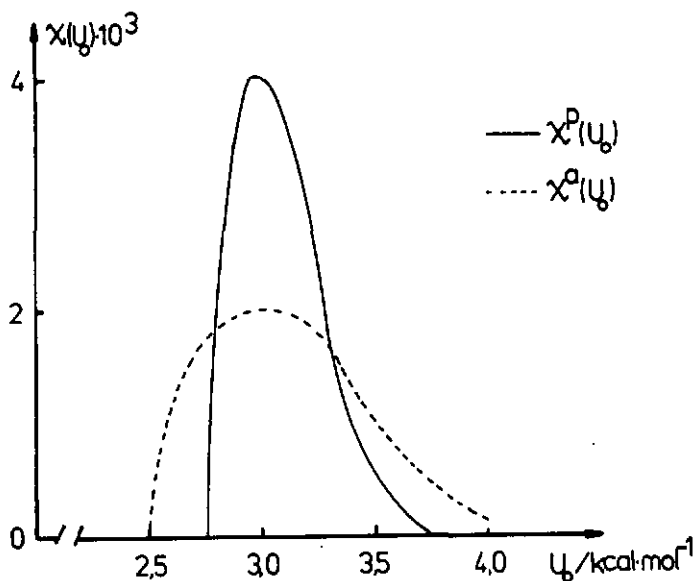


Fig. 1.8. Comparaison des fonctions de distribution $\chi^p(U_0)$ et $\chi^a(U_0)$ équations (1.86) - (1.87) obtenues par RUDZINSKI [74]. Système: azote-graphite à 78K étudié expérimentalement par ISIRIKYAN et KISELEV [88]

Cas des isothermes totales du type DR et DRK

L'isotherme DRK, valable pour les surfaces ouvertes, est exprimée par CEROFOLINI [43] sous la forme

$$\theta_t(p) = \exp\{-B(RT \ln p_0/p)^2\} \quad (1.40)$$

L'emploi de la pression de saturation de l'adsorbat p_0 , introduite par le potentiel thermodynamique de Polanyi, donne de bons résultats pour des solides microporeux décrits par l'équation DR.

Pour les surfaces planes hétérogènes, CEROFOLINI [84] introduit une équation DRK modifiée (mDRK) et définie par les conditions

$$\theta_t(p) = \begin{cases} \exp\{-B(RT \ln p_m/p)^2\} & \text{si } p \leq p_m \\ 1 & \text{si } p > p_m \end{cases} \quad (1.88)$$

La grandeur p_m est une pression caractéristique du système adsorbat-adsorbant, inconnue a priori et déterminée par la meilleure linéarisation des valeurs expérimentales par l'équation (1.88).

L'isotherme DRK (1.40) prédit un taux de recouvrement $\theta_t(p) = 1$ lorsque $p = p_0$. En fait, pour des couples gaz-solide présentant une isotherme d'adsorption du type II, la monocouche est déjà atteinte à une pression p_a inférieure à p_0 . De plus, les isothermes locales choisies ici (Langmuir ou Fowler-Guggenheim) sont limitées au domaine des couches monomoléculaires. Comme SOKOLOWSKI, JARONIEC et CEROFOLINI [43], nous

remplacerons p_o (respectivement p_m) par p_a : la pression à la monocouche déterminée par la méthode BET qui est valable dans le cas des surfaces ouvertes. On aura ainsi la définition alternative pour θ_t ,

$$\theta_t(p) = \begin{cases} \exp\{-B(RT \ln p_a/p)^2\} & \leq p < p_a \\ 1 & \leq p > p_a \end{cases} \quad (1.89)$$

Les fonctions de distribution $\chi^p(U_o)$ et $\chi^a(U_o)$

Le remplacement dans l'isotherme totale $\theta_t(p)$ (1.89) des pressions p_a et p par leurs expressions en fonction de U_{oac} et U_{oc} (1.81) et (1.82), pour les distributions topographiques en parcelles et aléatoires, conduit aux isothermes totales

$$\theta_t^p(U_{oc}^p) = \exp \{-B(U_{oc}^p - U_{oac}^p)^2\} \quad (1.90)$$

pour le modèle des sites en parcelles et

$$\theta_t^a(U_{oc}^a) = \exp \{-B(U_{oc}^a - U_{oac}^a + zV(\theta_t^a(U_{oc}^a) - 1))^2\} \quad (1.91)$$

pour le modèle de distribution aléatoire des sites.

Par l'intermédiaire des relations (1.76) et (1.77), nous obtenons la fonction de distribution pour une répartition topographique des sites

en parcelles dont la forme mathématique est équivalente à celle obtenue pour l'isotherme locale de Langmuir,

$$\chi^p(u_{oc}^p) = 2B \cdot (u_{oc}^p - u_{oac}^p) \cdot \exp\{-B(u_{oc}^p - u_{oac}^p)^2\} \quad (1.92)$$

pour $u_{oc}^p > u_{oac}^p$.

Le même traitement appliqué à l'isotherme totale $\theta_t^a(u_{oc}^a)$ (1.91), conduit à une relation qui permet d'exprimer la fonction de distribution des énergies d'adsorption pour une surface hétérogène avec répartition topographique aléatoire des sites en fonction de $\chi^{(p)}(u_{oc}^p)$.

$$\chi^a(u_{oc}^a) = \frac{\chi^p(u_{oc}^p(u_{oc}^a, \theta_t^a(u_{oc}^a)))}{1 + zV\chi^p(u_{oc}^p(u_{oc}^a, \theta_t^a(u_{oc}^a)))} \quad (1.93)$$

L'approximation de l'isotherme de condensation n'est pas la seule à être employée. CERDFOLINI [34, 86] et RUDZINSKI [87] ont également étudié l'approximation de l'isotherme locale par une correction asymptotique, c'est-à-dire suivant la loi de Henry. Ces auteurs ont montré les conséquences que de telles considérations pouvaient avoir sur la fonction de distribution.

Les paramètres B et zV sont obtenus directement à partir de l'isotherme expérimentale $\theta_t(p)$. Pour $p \ll p_a$, donc $\theta_t(p) \ll 1$, l'équation DRK modifiée (1.89) peut s'écrire sous la forme (RUDZINSKI: [85])

$$\ln p = - \frac{1}{\sqrt{B} RT} (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}} + \ln p_a \quad (1.94)$$

Avec les expressions (1.81) et (1.82) pour p_a , nous obtenons respectivement les isothermes

$$\ln p = - \frac{1}{\sqrt{B} RT} (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}} + \ln K' (p) - \frac{1}{2} \frac{zV}{RT} \quad (1.95)$$

(modèle des sites en parcelles)

et

$$\ln p = - \frac{1}{\sqrt{B} RT} (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}} + \ln K' (a) - \frac{zV}{RT} \theta_t \quad (1.96)$$

(modèle de la distribution aléatoire des sites)

Dans ces expressions, les grandeurs $K' (p)$ et $K' (a)$ sont définies par les relations

$$K' (p) = K \cdot \exp\{-U_{Oac}^p/RT\} \quad (1.97)$$

et

$$K' (a) = K \cdot \exp\{-U_{Oac}^a/RT\} \quad (1.98)$$

Pour le modèle de la distribution topographique aléatoire des sites (1.96), une représentation graphique de

$$\ln p + \frac{zV}{RT} \theta_t \text{ en fonction de } (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}}$$

doit théoriquement donner une droite de pente $-1/\sqrt{B} RT$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K'$. Le paramètre zV/RT doit cependant être ajusté. La meilleure linéarisation permet d'obtenir la valeur de B directement liée à la largeur de la distribution $\chi^a(U_0)$ (1.93). zV/RT peut être comparé au facteur $2\alpha/RT\beta$ correspondant de l'isotherme de Hill-de Boer (1.53).

La constante K ne peut pas être obtenue directement de manière indépendante. Elle est calculée par la relation (1.47) provenant de la thermodynamique statistique [36].

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. PREPARATION DE L'ECHANTILLON DE SOUFRE- α

Le soufre orthorhombique cristallise dans le groupe spatial $Fdd\bar{2}$ [89]. Selon NIGGLI [90], les faces $\{111\}$, $\{11\bar{3}\}$, $\{011\}$ et $\{001\}$ sont les plus fréquentes pour le cristal de soufre- α . Ce sont celles que l'on observe sur un cristal dont la croissance s'est développée dans une solution de CS_2 (Fig. 2.2.). Dans le but d'étudier l'adsorption sur l'une de ces faces exclusivement, il est nécessaire de préparer des cristaux de soufre- α dont l'une des faces est nettement prédominante. Des cristaux qui présentent essentiellement la face $\{111\}$ ont été obtenus par la méthode décrite ci-dessous.

Le matériau de base employé pour la préparation de l'échantillon est de la fleur de soufre "Technique" de la maison SIEGFRIED SA. Il s'agit d'un mélange de soufre- α (S_8) soluble dans CS_2 et de soufre amorphe (S_n) insoluble dans ce solvant. Nous effectuons la séparation des deux formes allotropiques à l'aide d'un appareil extracteur de Soxhlet, en employant du CS_2 purifié (SIEGFRIED SA). La solution de S_8 dans CS_2 obtenue à $46^\circ C$ est refroidie et thermostatisée au minimum pendant 48 heures à $23^\circ C$. L'excès de S_8 cristallise. La solution saturée est filtrée puis conservée à $23^\circ C$.

Selon KITCHENER et STRICKLAND-CONSTABLE [91], une solution formée de $2/3$ de CS_2 et $1/3$ de chloroforme diminue la solubilité de S_8 et favorise le développement des faces $\{111\}$ des cristaux de soufre- α .

Nous avons thermostatisé séparément 100 ml de la solution de CS_2

saturée de soufre et 50 ml de chloroforme à $23 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, puis le chloroforme a été ajouté rapidement. Après 10 secondes environ, des microcristaux de soufre apparaissent. 20 secondes plus tard, nous filtrons rapidement la solution sur un large filtre de Büchner, par aspiration. Il est nécessaire d'éliminer le plus rapidement possible la solution de CS_2 et de chloroforme afin d'éviter l'agglomération des cristaux. Ces derniers sont ensuite séchés à l'air, puis tamisés sur un filtre de nylon SCRYNEL-FILTRYL dont les mailles ont une largeur de 0,1 mm. Seuls les cristaux de taille inférieure à cette grandeur sont conservés pour l'étude de l'adsorption. La distribution des particules en fonction de leur dimension a été déterminée à l'aide d'un appareil COULTER COUNTER modèle T/A. Elle est représentée par la figure 2.1.

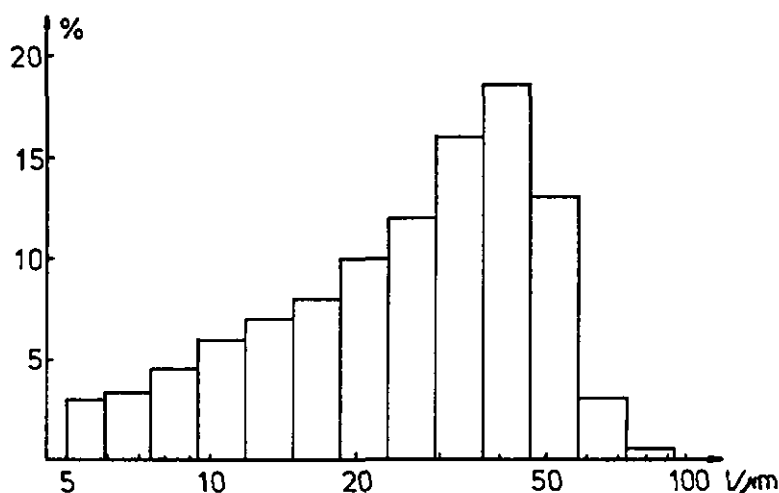


Fig. 2.1. Distribution des particules en fonction de leur longueur maximale (échelle logarithmique)

L'opération produit environ 10 g de cristaux de soufre- α en forme de bipyramides tétraogonales à 8 faces du type $\{111\}$ (Fig. 2.3.). On remarque encore de très petites faces $\{011\}$ et $\{113\}$. Un contrôle de qualité de l'échantillon a été effectué par photographies d'agrandissement prises sur un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS.

Un échantillon total de 130 g a été préparé de cette manière. Il a ensuite été dégazé pendant 1 mois à 10^{-3} Torr afin d'éliminer la plus grande partie des solvants (CS_2 et CHCl_3) retenus lors de la cristallisation rapide.

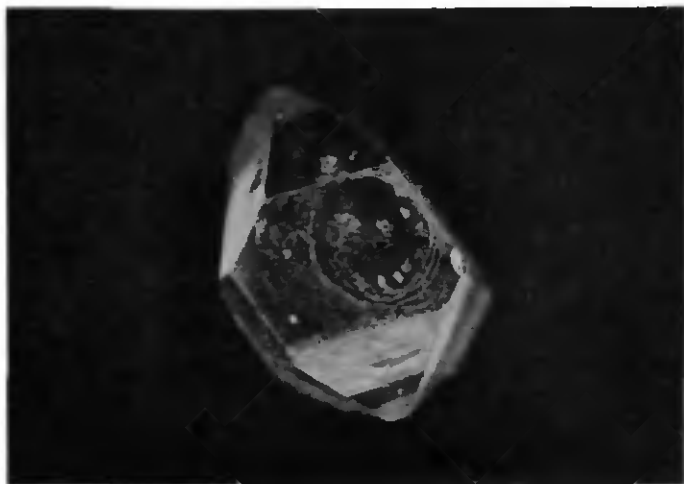


Fig. 2.2. Cristal de soufre développé dans une solution de CS_2
(agrandissement: 22x)



Fig. 2.3. Cristal de soufre préparé par précipitation rapide
avec du chloroforme (agrandissement: 108 x)

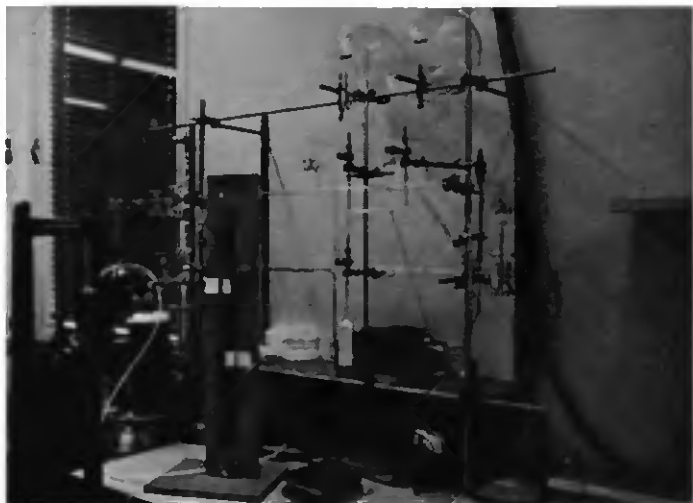
2.2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Les premières mesures d'adsorption ont été effectuées par la méthode gravimétrique à l'aide d'une microbalance METTLER ME 21 placée sous atmosphère contrôlée (précision 10^{-7} g). Cependant, les phénomènes secondaires tels que les charges électrostatiques, les courants de convection, les courants thermomoléculaires décrits par CZANDERNA [92], et surtout la poussée d'Archimède ont rendu impossible une me-

sure précise de la quantité adsorbée sur nos échantillons de surface spécifique de $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$ environ.

La méthode volumétrique appliquée à l'aide de l'appareillage décrit ci-dessous a finalement été adoptée.

L'appareil, schématisé par la figure 2.4., est constitué d'un groupe de pompage, d'une section de stockage des gaz, d'un système de mesure de pression, de 2 volumes calibrés et de l'échantillon. Les tubulures sont en verre PYREX. Afin d'éviter la diffusion de certains gaz dans la graisse, la section de mesure est équipée de vannes métalliques fournies par L'AIR LIQUIDE SA et montées par un système GYROLOK sur des joints métal-verre. Les autres parties sont séparées par des robinets SPRINGHAM (haut vide) lubrifiés à l'aide de graisse APIEZON N.



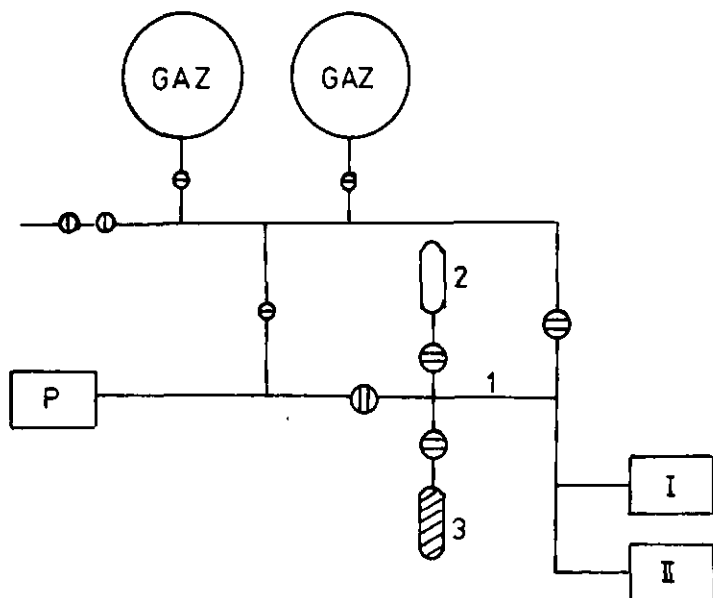


Fig. 2.4. Schéma et photographie de l'appareil

I et II: jauges à capacité variable BAROCEL 570 A

1: volume calibré $v_{\text{cal}} = 51,97 \text{ cm}^3$, tube $\varnothing$ int. 6 mm

2: volume étalonné $v_{\text{Et}} = 106,59 \text{ cm}^3$

3: échantillon de soufre- α (111), 103,02 g,
 v_E (77 K) = $58,13 \text{ cm}^3$

P: groupe de pompage

⊖: robinet à vide SPRINGHAM

⊖: vannes métalliques

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à double étage EDWARDS EDM2 (pression minimale $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) à laquelle est couplée une pompe à diffusion à huile EDWARDS EOL (10^{-5} Torr). Un piège à azote liquide évite les remontées de vapeurs et joue un rôle d'appoint lors du pompage.

La pression est mesurée au moyen d'un système à 2 jauges à capacité variable, du type BAROCEL 570A. Elles permettent une mesure indépendante de la nature du gaz. La première travaille dans un domaine de pression compris entre 10^{-3} et 10 Torr, la seconde de 1 à 1000 Torr. Ces deux jauges sont reliées à un lecteur électronique DATAMETRICS, modèle 1173, couplé à un voltmètre digital SOLARTRON 7045. Afin d'éviter la variation du signal électrique avec la température, les deux jauges sont fixées sur une plaque de cuivre thermostatisé à $24 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Les pressions sont lues avec une erreur inférieure à 0,5%. L'emploi des jauges à capacité évite également l'utilisation de manomètres à mercure, incompatible avec le substrat étudié ici.

La partie calibrée de l'appareil est constituée d'un volume V_{Et} , étalonné avant le montage avec du mercure ($V_{\text{Et}} = 106,59 \text{ cm}^3$), et d'un volume calibré par détente ($V_{\text{cal}} = 51,97 \text{ cm}^3$). Les cellules BAROCEL ont un volume mort interne qui varie linéairement avec la pression. Il est maximal à la pleine échelle de la cellule et vaut $0,16 \text{ cm}^3$ pour chacune d'elles. Le volume V_{cal} varie avec la pression et la quantité de gaz qu'il contient est donnée par la relation

$$n_{V_{\text{cal}}} = \frac{p \cdot V_{\text{cal}}}{R \cdot T_a} + p^2 \frac{C_1}{R \cdot T_a} \quad (2.1)$$

pour $p < 10$ Torr, où $C_1 = (0,16/10) + (0,16/1000)$ et T_a est la température ambiante. Pour $p > 10$ Torr, (2.1) devient

$$n_{V_{cal}} = \frac{p \cdot V_{cal}}{R \cdot T_a} + p \frac{C_3}{R \cdot T_a} + p^2 \frac{C_2}{R \cdot T_a} \quad (2.2)$$

où $C_2 = 0,16/1000$ et $C_3 = 0,16$. Le gaz est considéré comme parfait.

L'échantillon de soufre- α (103,02 g) est enfermé dans une éprouvette reliée à V_{cal} . Le volume mort de cette éprouvette (V_E) est calibré à la température ambiante et à 77 K. La différence des coefficients d'expansion thermique du verre PYREX et du soufre- α introduit une variation non négligeable pour V_E :

$$\begin{aligned} V_E (77 \text{ K}) &= 58,13 \text{ cm}^3 \\ V_E (297 \text{ K}) &= 57,20 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

La thermostatisation de l'échantillon est assurée soit au moyen d'un ULTRA KRYOSTAT (UK 60 SDW LAUDA) travaillant de -50 à 0°C , soit par un bain d'azote liquide ($\sim 77 \text{ K}$), ou encore par un mélange d'azote et d'oxygène liquéfié (températures comprises entre 79 et 86 K). Dans ce dernier cas, la température exacte du bain est déterminée à l'aide d'un thermomètre à pression de vapeur d'Argon. La mesure est effectuée avec un manomètre à mercure classique. Un cathétomètre assure la lecture à $\pm 0,05 \text{ mmHg}$. La température est alors connue avec une précision supérieure à $\pm 0,05 \text{ K}$.

2.3. MESURE DES ISOTHERMES

Les mesures d'adsorption sont effectuées dans une salle thermostatisée à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Le support des jauges de pression est thermostatisé à la même température que la salle.

Avant chaque série de mesures, l'échantillon est dégazé sous une pression de 10^{-3} Torr à la température ambiante et pendant 36 heures au minimum. Il est ensuite isolé et plongé dans le bain thermostatique. La mesure d'un point de l'isotherme d'adsorption s'effectue en trois étapes:

- 1) Introduction de gaz de la partie de stockage dans V_{cal} . La quantité de gaz est donnée par (2.1) ou (2.2);
- 2) Mise en contact du gaz et de l'échantillon;
- 3) Mesure de la pression d'équilibre et calcul de la quantité de gaz restée en phase gazeuse. La quantité adsorbée est obtenue par différence.

L'équilibre d'adsorption est déterminé en suivant l'évolution de la pression à l'aide d'un enregistreur potentiométrique à papier SERVO-TRACE SEFRAM. En général, l'équilibre est atteint après 10 minutes. L'échantillon est ensuite isolé et une nouvelle quantité de gaz est introduite dans V_{cal} .

La pression d'équilibre lue par les jauges à une température différente de l'échantillon doit être corrigée. Le gaz tend à passer de la région la plus froide à la région la plus chaude et un équilibre dynamique est atteint lorsque la différence de pression entre les 2 régions est suffisante pour compenser cette transpiration thermique. Le phénomène est mis en évidence dans une atmosphère raréfiée où le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre du tube de connection soumis au gradient de température.

WEBER [93] a proposé l'équation suivante pour la transpiration d'un gaz le long d'un tube cylindrique:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{2T} (\alpha y^2 + \beta y + \mu)^{-1}, \quad y = d/\lambda \quad (2.3)$$

où d est le diamètre intérieur du tube (6 mm dans notre cas),
 λ le libre parcours moyen des molécules et les coefficients sont donnés par les relations

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi/128 \\ \beta &= \pi/12 \\ \mu &= (1+gy)/(1+hy) \\ g &= 2,5 \\ h &= 2 \end{aligned}$$

Une solution approximative de l'équation (2.3) est suggérée par MILLER [94]

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \cdot \frac{2T}{p} \approx \frac{1 - (p_1/p_2)}{1 - (T_1/T_2)^{1/2}} = \eta \quad (2.4)$$

où $\eta = (\alpha\gamma^2 + \beta\gamma + \mu)$ et $T_2 > T_1$. Ici γ est une valeur moyenne entre $\gamma(p_1, T_1)$ et $\gamma(p_2, T_2)$ calculée par la théorie cinétique des gaz.

Dans notre expérience, les grandeurs p_2 , T_2 et T_1 sont connues, tandis que p_1 est la valeur recherchée. La relation suivante évite la dépendance de γ avec p_1

$$\gamma = (p_2 \cdot d \cdot \sigma^2 / 2,33 \cdot T) \cdot 10^3 \quad (2.5)$$

où p_2 est en mmHg, σ est le diamètre moléculaire (sphère rigide) en Å et $T = (T_1 + T_2)/2$. La pression p_1 est alors donnée par

$$p_1 = (1 - (1 - (T_1/T_2)^{1/2} \cdot \eta)) \cdot p_2 \quad (2.6)$$

Des valeurs de σ en fonction de T ont été tabulées [95] pour plusieurs gaz. La relation (2.7) permet de les calculer

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right) \quad (2.7)$$

où σ_T est le diamètre à la température T , σ_∞ le diamètre à très haute température et C une constante caractéristique. Les valeurs de σ_∞ et C pour les gaz sur lesquels nous avons effectué la correction de la transpiration thermique sont données par le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Valeurs de σ_{∞} et C tirées de [95]

Gaz	$\sigma_{\infty}/\text{\AA}$	C
Ar	2,99	142
N ₂	3,22	105
CH ₄	3,33	162

Nous avons déterminé les isothermes d'adsorption sur le soufre de l'argon à 76,9 K et 85,6 K; de l'azote à 76,9 K et 85,7 K, du néopentane à 253,1 K, 263,1 K et 273,1 K et du méthane à 76,8 K et 79,5 K. Pour chaque isotherme, nous avons mesuré environ 50 points répartis régulièrement sur le domaine de θ compris entre 10^{-3} et 1. La méthode volumétrique nous permet de mesurer des quantités adsorbées de l'ordre d'une nanomole par gramme de solide avec une précision d'environ 1%.

Les résultats expérimentaux sont ensuite traités à l'aide d'un ordinateur DIGITAL PDP 1134 A.

RESULTATS

3.1. CALCUL A PRIORI DU POTENTIEL D'ADSORPTION ϕ_0

Le soufre orthorhombique cristallise dans le groupe spatial Fddd. La maille élémentaire contient 128 atomes et a les dimensions $a = 10,44$, $b = 12,85$ et $c = 24,37 \text{ \AA}$ [89]. La face {111} est un plan de clivage. Un plan individuel est constitué de surfaces élémentaires, limitées par la maille élémentaire et reliées par de simples opérations de symétrie. La connaissance de la topographie atomique de l'une de ces surfaces élémentaires suffit pour caractériser l'ensemble du plan.

En utilisant les données cristallographiques de ABRAHAMS [89], STOECKLI-EVANS et STOECKLI [96] ont calculé par ordinateur les énergies potentielles d'interaction $\phi(z)$ d'un atome d'argon avec les faces {111}, {001} et {110} du soufre- α . L'approche suivie est similaire à celle de RICCA [10] pour le xénon solide. La surface élémentaire {111} a été divisée en un réseau de points de coordonnées m et n le long des traces du plan {111} avec les faces {100} et {001} ($m, n = 0, 1, 2, \dots, 8$). Ils définissent 249 centres de sites d'adsorption formels.

Pour chaque site d'adsorption, l'atome d'argon est placé perpendiculairement à une distance $z = 6 \text{ \AA}$ au-dessus du plan. Tous les atomes de soufre se trouvant dans un rayon de $15 \text{ \AA}$ (env. 100 à 150) sont pris en considération et $\phi(z)$ est calculé par sommation directe selon la relation (1.12). L'atome adsorbé est ensuite approché de la surface par étapes de $0,2 \text{ \AA}$ et le potentiel $\phi(z)$ est calculé à chaque étape. Le minimum ϕ_0 est obtenu par interpolation.

La constante C de la relation (1.12) est celle de KIRKWOOD-MÜLLER donnée par l'équation (1.8). Elle vaut $C_{KM} = 8504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6$ pour le potentiel de paire argon-soufre, la polarisabilité d'un atome de soufre étant $\alpha = 30 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Pour l'argon, $r_0 = 3,87 \text{ \AA}$ et pour le soufre, $r_0 = 3,69$ (Il s'agit de la distance S S la plus faible séparant 2 atomes de cycles différents). La relation (1.10) donne la distance d'équilibre de l'interaction de paire argon-soufre $r_{0 \text{ Ar-S}} = 3,78 \text{ \AA}$. Trois courbes caractéristiques du potentiel $\Phi(z)$ sur la face {111} sont représentées dans la figure 3.1.

Un histogramme de distribution des sites d'adsorption de la face {111} en fonction de Φ_0 (intervalles de $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est donné dans la figure 3.2. La moyenne arithmétique des minima du potentiel d'interaction est $\bar{\Phi}_0 = -8,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Afin de mieux se rendre compte de la distribution topographique des énergies potentielles d'interaction, nous avons construit une maquette tridimensionnelle représentée sur la figure 3.3. Les coordonnées x et y sont celles de la maille élémentaire de surface, alors que la coordonnée z correspond à Φ_0 au point (x,y).

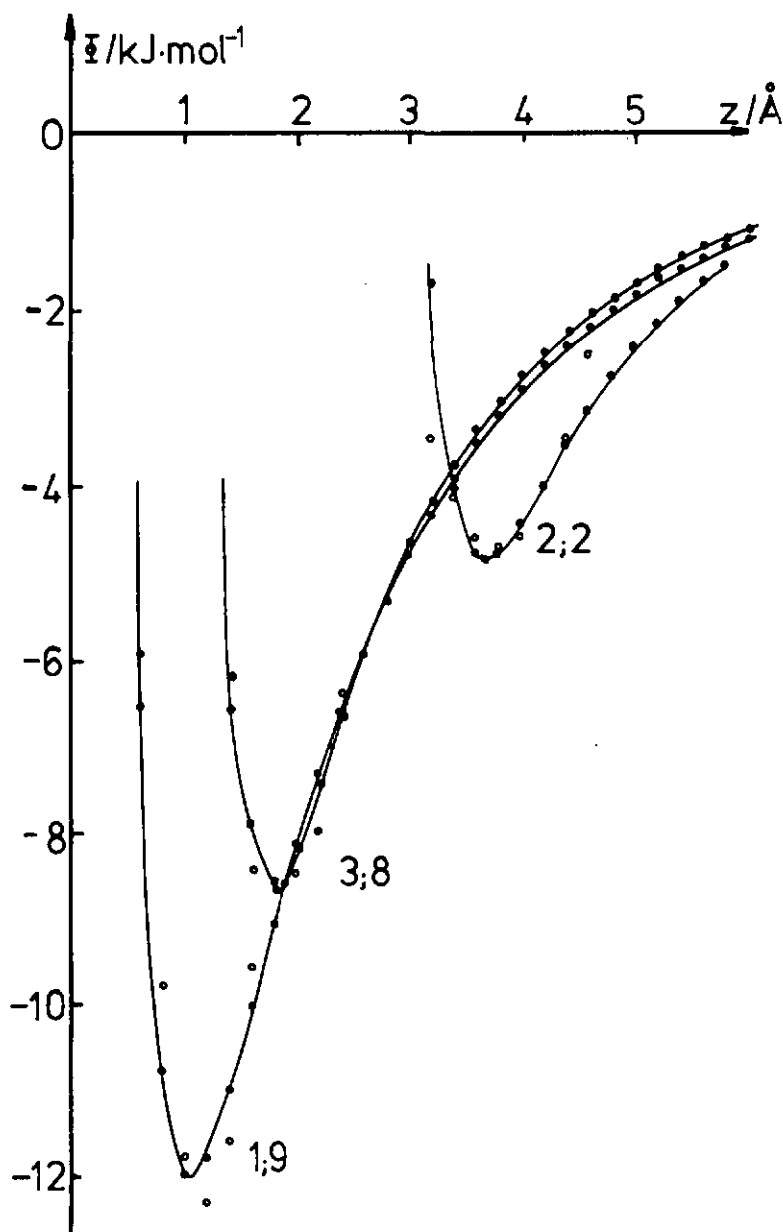


Fig. 3.1. Potentiels d'adsorption typique de l'argon sur la face (111) du soufre- α (●) et leurs approximations paraboliques (○) décrites plus loin. (Sites formels de coordonnées (1;9), (3;8) et (2;2)).

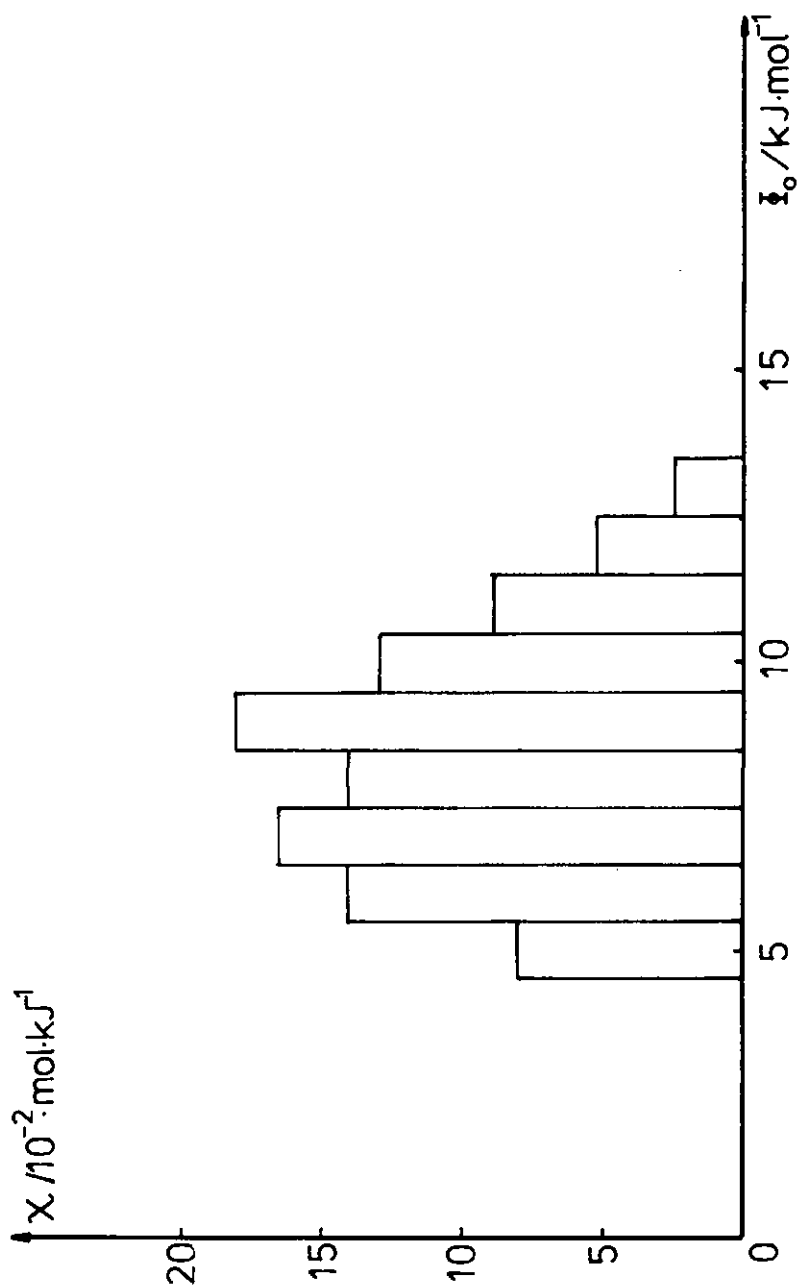


Fig. 3.2. Distribution des sites d'adsorption sur la face {111} en fonction de ΔG° .

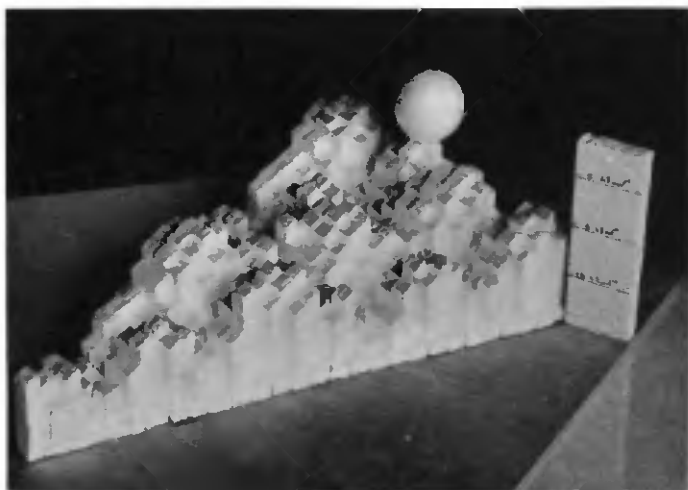


Fig. 3.3. Distribution topographique des énergies potentielles d'interaction Φ_0 sur la maille élémentaire de la face {111} (sphère = atome d'argon)

Seuls les éléments de symétrie du groupe spatial du soufre orthorhombique déterminent la corrélation topographique des sites d'adsorption de même énergie sur toute la surface. Ces derniers ne forment pas des parcelles énergétiquement homogènes, mais sont répartis apparemment de façon aléatoire. Ils ont pour voisins des sites d'adsorption d'énergie différente. Nous adopterons donc le modèle de la surface hétérogène avec une distribution topographique aléatoire des sites d'adsorption.

Le potentiel d'adsorption U_0 est relié à Φ_0 par la relation (1.15),
faisant intervenir l'énergie de vibration de surface,

$$- U_0 = \Phi_0 + \frac{1}{2} E^v \quad (1.15)$$

Pour résoudre cette équation il faut premièrement déterminer la
fréquence de vibration orthogonale à la surface $\nu^\perp$.

L'énergie potentielle d'interaction $\Phi(z)$ peut être représentée par
la relation empirique de MORSE [97, 98, 2]

$$\Phi(z) = \Phi_0 \{ (1 - \exp\{-a(z-z_0)\})^2 + 1 \} \quad (3.1)$$

dans laquelle a est une constante empirique. Pour de légers déplacements autour de la distance d'équilibre z_0 , l'expression exponentielle peut être développée en série et les termes supérieurs négligés.

La relation (3.1) devient alors

$$\Phi(z) = \Phi_0 [a^2 (z-z_0)^2 + 1] \quad (3.2)$$

Cette expression est équivalente à l'équation d'une parabole

$$y = A x^2 + B x + C \quad (3.3)$$

où

$$\begin{aligned} A &= \Phi_0 a^2 \\ B &= -2\Phi_0 a^2 z_0 \\ C &= \Phi_0 (a^2 z_0^2 + 1) \end{aligned}$$

Les courbes $\phi(z)$, calculées de façon discrète pour chaque site d'adsorption par STOECKLI-EVANS et STOECKLI [96], sont approchées dans un domaine voisin de la distance d'équilibre z_0 par une régression parabolique. Si le mode de vibration de la molécule est décrit par le modèle de l'oscillateur harmonique, la relation (1.18) conduit à la constante de force

$$k = 2A \quad (3.4)$$

La fréquence de vibration orthogonale à chaque site, $\nu^\perp$, est calculée par la relation (1.17).

Les approximations paraboliques sont représentées sur la figure 3.1. ci-dessus pour trois courbes caractéristiques du potentiel $\phi(z)$. On calcule ensuite le minimum du potentiel d'adsorption U_0 pour chaque site. Un nouvel histogramme de distribution des sites en fonction de U_0 est ainsi obtenu (Fig. 3.4.). La moyenne arithmétique du potentiel d'adsorption vaut $\bar{U}_0 = 8,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre $\bar{\phi}_0 = -8,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On constate que la correction (1.15) est relativement faible.

Les fréquences $\nu^\perp$ correspondant aux trois courbes $\phi(z)$ de la figure 3.1. sont données dans le tableau 3.1. Elles sont comparées avec les fréquences de vibration pour l'argon sur d'autres adsorbants obtenues par différents auteurs.

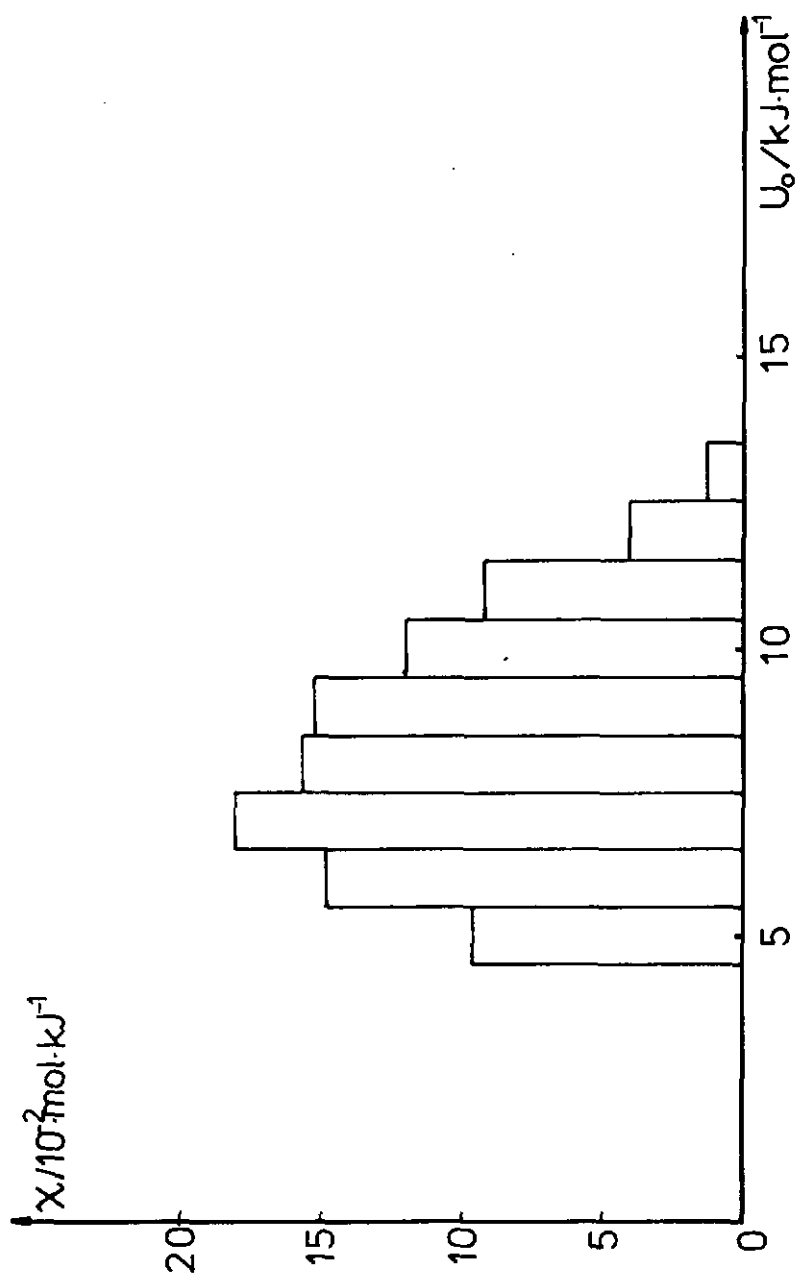


Fig. 3.4. Distribution des sites d'adsorption sur la face {111} en fonction de U_0 .

Tableau 3.1. Fréquences de vibration ν^1 , $-\Phi_o$, U_o et ${}_aE_o^V$ calculées pour les potentiels et énergies d'interaction $\Phi(z)$ de la figure 3.1. Comparaison avec quelques valeurs de la littérature

Adsorbant	$\nu^1/10^{12} \cdot s^{-1}$	$-\Phi_o/kJ \cdot mol^{-1}$	$U_o/kJ \cdot mol^{-1}$	${}_aE_o^V/kJ \cdot mol^{-1}$
Sq(111) site (1;9)	1,45	12,33	12,04	0,29
Sq(111) Site (3;8)	1,04	8,61	8,40	0,21
Sq(111) site (2;2)	0,66	4,69	4,56	0,13
Charbon graphitisé[11]	1,28	8,86	8,64	0,22
Charbon graphitisé[56]	1,40	9,25	8,97	0,28
NaCl (100) [99]	1,42	7,43	7,15	0,28

Rappelons que la constante de force k qui détermine la fréquence de vibration n'est pas directement fonction du minimum de l'énergie potentielle Φ_o mais de la largeur du creux de la fonction $\Phi(z)$.

3.2. ISOTHERMES MESUREES

Les isothermes mesurées sont données dans les figures 3.5. à 3.8.

Elles sont toutes du type II pour les adsorbats choisis ici.

Les quantités adsorbées à la monocouche, N_{am} , sont déterminées par la méthode BET. La surface spécifique S_m est calculée par la relation

(1.29) à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 76,9 K et de la valeur standard de la section moléculaire spécifique $A_m = 16,2 \text{ \AA}^2$.

On obtient

$$\underline{S_m (N_2; 76,9 \text{ K}) = 0,0599 \text{ m}^2/\text{g}}$$

Cette valeur, obtenue pour notre échantillon de soufre- α tamisé à 100 μm , n'est pas directement comparable à celle obtenue par SOLLBERGER et STOECKLI [100] pour la fleur de soufre tamisée à 60 μm ($S_m = 0,40 \text{ m}^2/\text{g}$).

Parallèlement, de nouvelles valeurs de A_m sont déterminées pour les autres adsorbats et reportées sur le tableau 3.2.

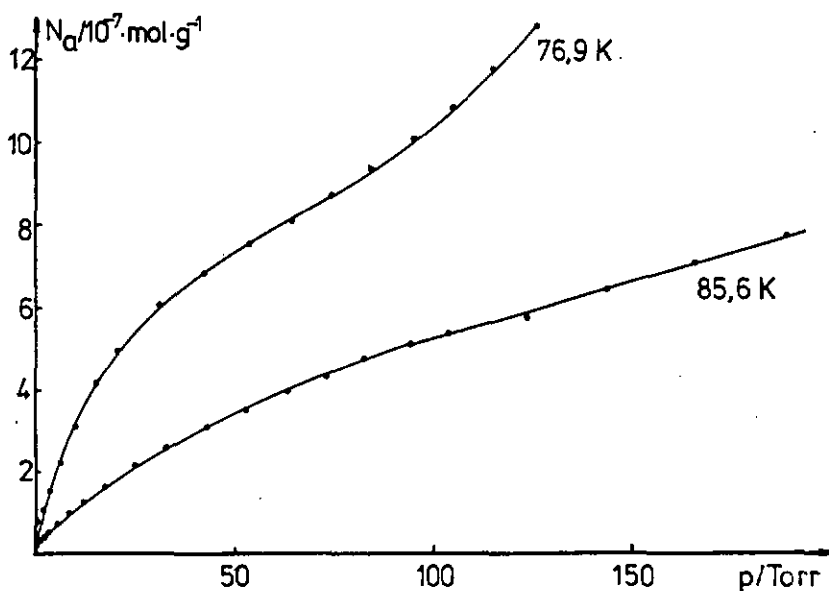


Fig. 3.5. Isothermes d'adsorption de l'argon sur le soufre- $\alpha\{111\}$.

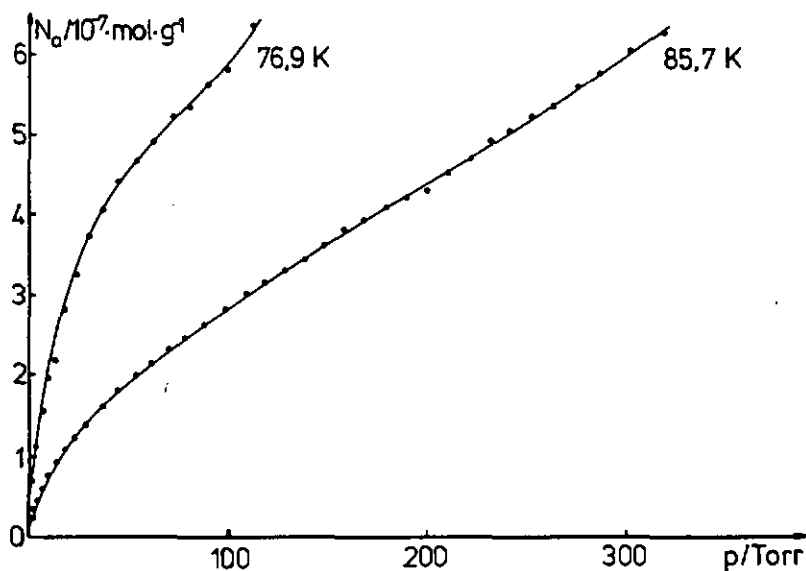


Fig. 3.6. Isothermes d'adsorption de l'azote sur le soufre- $\alpha\{111\}$.

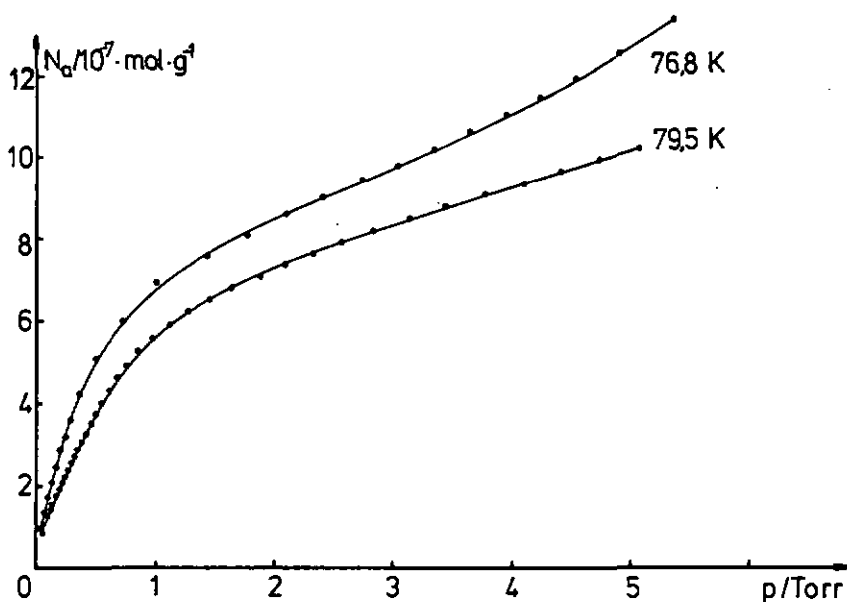


Fig. 3.7. Isothermes d'adsorption du méthane sur le soufre- $\alpha\{111\}$

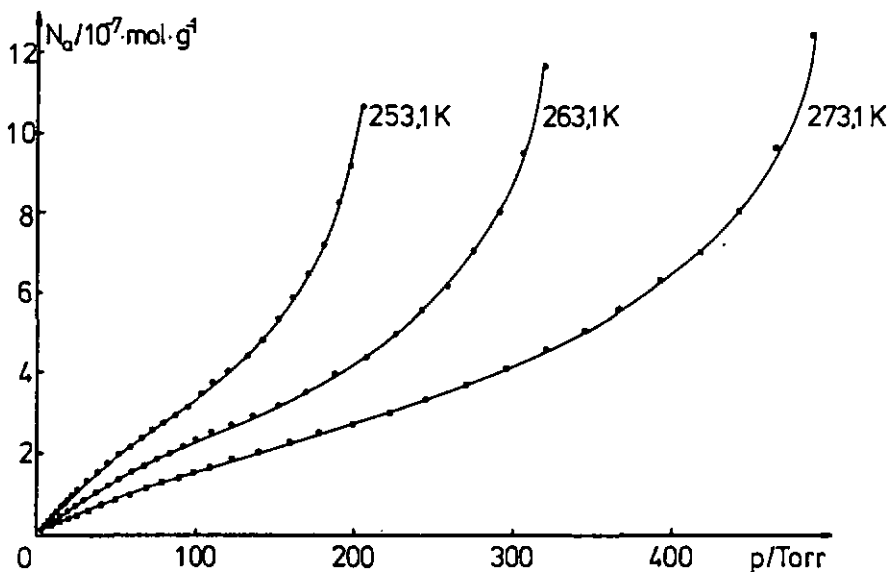


Fig. 3.8. Isothermes d'adsorption du néopentane sur le soufre- $\alpha\{111\}$

Tableau 3.2. Quantités adsorbées à la monocouche N_{am} et surfaces moléculaires spécifiques A_m de différents adsorbats sur $Sa \{111\}$ déterminées à partir de la valeur de S_m (N_2 ; 76,9K)

Gaz	T/K	$N_{am}/10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$A_m/\text{\AA}^2$
N_2	76,9	6,14	16,2
N_2	85,7	5,69	17,5
Ar	76,9	6,94	14,3
Ar	85,6	6,40	15,5
CH_4	76,8	6,88	14,5
CH_4	79,5	7,18	13,9
Néo- C_5H_{12}	253,1	2,45	40,5
Néo- C_5H_{12}	263,1	2,51	39,6
Néo- C_5H_{12}	273,1	2,38	41,8

A titre de comparaison, nous citons les valeurs de A_m suivantes tirées de la littérature:

$A_m(N_2; 90,5 \text{ K})$	= 17,2 $\text{\AA}^2$	densité du liquide
$A_m(\text{Ar}; 77 \text{ K})$	= 13,8 $\text{\AA}^2$	densité du liquide [101]
$A_m(\text{Ar}; 77 \text{ K})$	= 15,7 $\text{\AA}^2$	sur du noir de charbon corrigée par rapport à l'azote à 77K [102]
$A_m(\text{Ar}; 90 \text{ K})$	= 14,4 $\text{\AA}^2$	sur du noir de charbon [102]
$A_m(\text{Ar}; 90 \text{ K})$	= 16,4 $\text{\AA}^2$	valeur ajustée par rapport à l'azote [102]
$A_m(CH_4; 77 \text{ K})$	= 15,8 $\text{\AA}^2$	densité du liquide
$A_m(\text{néo-}C_5H_{12}) (-46 \text{ à } +20^\circ\text{C})$	= 41 $\text{\AA}^2$	sur charbon graphitisé
$A_m(\text{néo-}C_5H_{12}) (0 - 21^\circ\text{C})$	= 39 $^{+1}$ $\text{\AA}^2$	sur PVDC [103]
$A_m(\text{néo-}C_5H_{12}) (283 \text{ K})$	= 37 $\text{\AA}^2$	densité du liquide

Les valeurs calculées de A_m sont en accord avec d'autres déterminations [24] à l'exception de celle du méthane généralement citée ($A_m = 15,8 \text{ Å}^2$). Notre valeur se rapproche toutefois de celle obtenue par calcul à partir des données cristallographiques du méthane aux environs de -200°C : $A_m = 13,6 \text{ Å}^2$. Cet accord laisse supposer que le méthane adsorbé sur le soufre à 76,8 et 79,5 K est dans un état correspondant à un film bidimensionnel solide.

3.3. REPRESENTATION DES ISOTHERMES SELON L'EQUATION DE DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER (DRK)

Si l'équation DRK (1.40) exprime l'adsorption d'un gaz sur un solide, une représentation de $\ln N_a$ en fonction de $(\ln p_0/p)^2$ doit donner une droite de pente $-B_{DRK} R^2 T^2$ et d'ordonnée à l'origine $\ln N_{am}$. Les isothermes expérimentales sont représentées selon l'équation DRK par les figures 3.9. à 3.12.

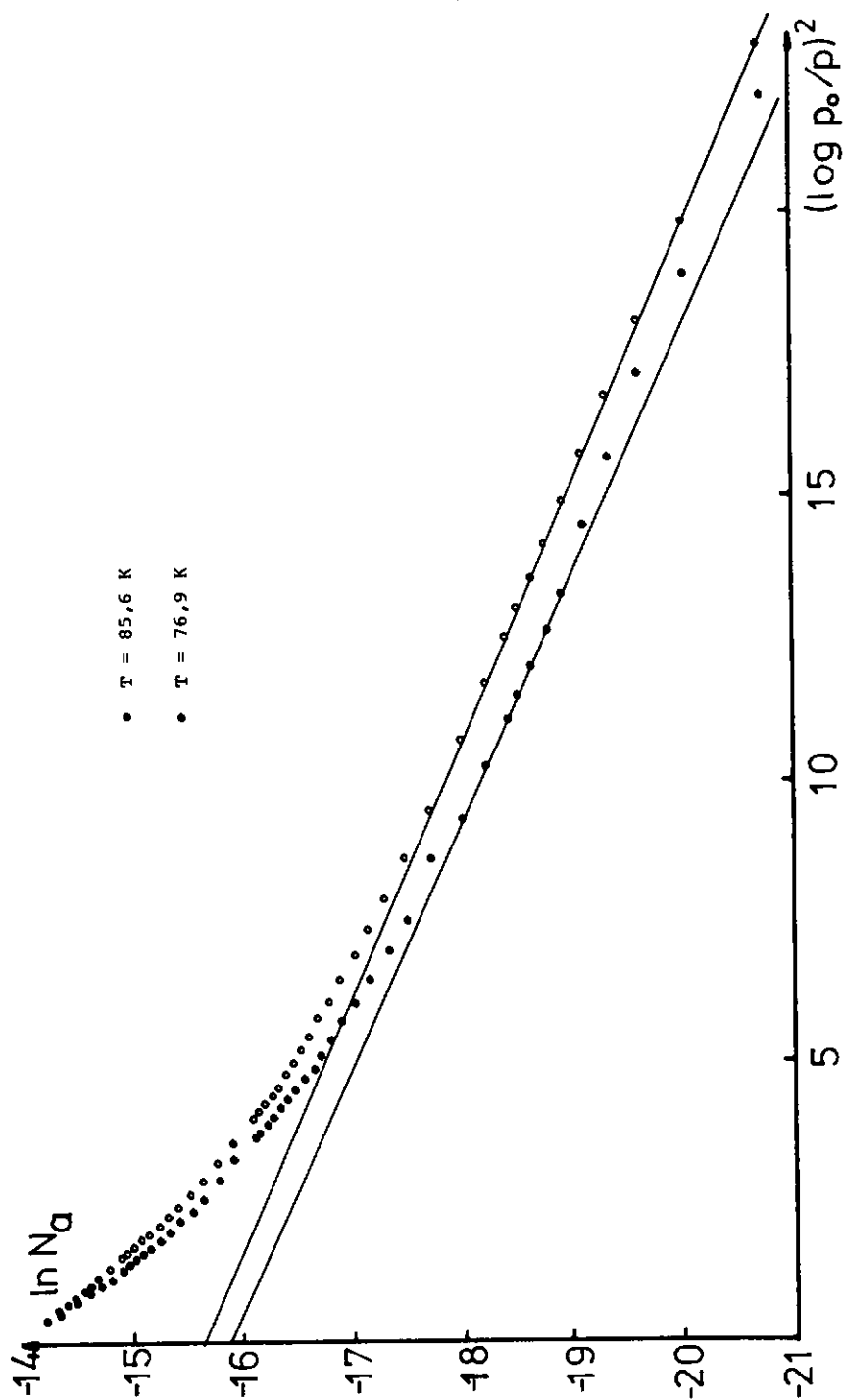


Fig. 3.9. Représentation DRK pour l'argon sur le soufre- $\alpha[111]$

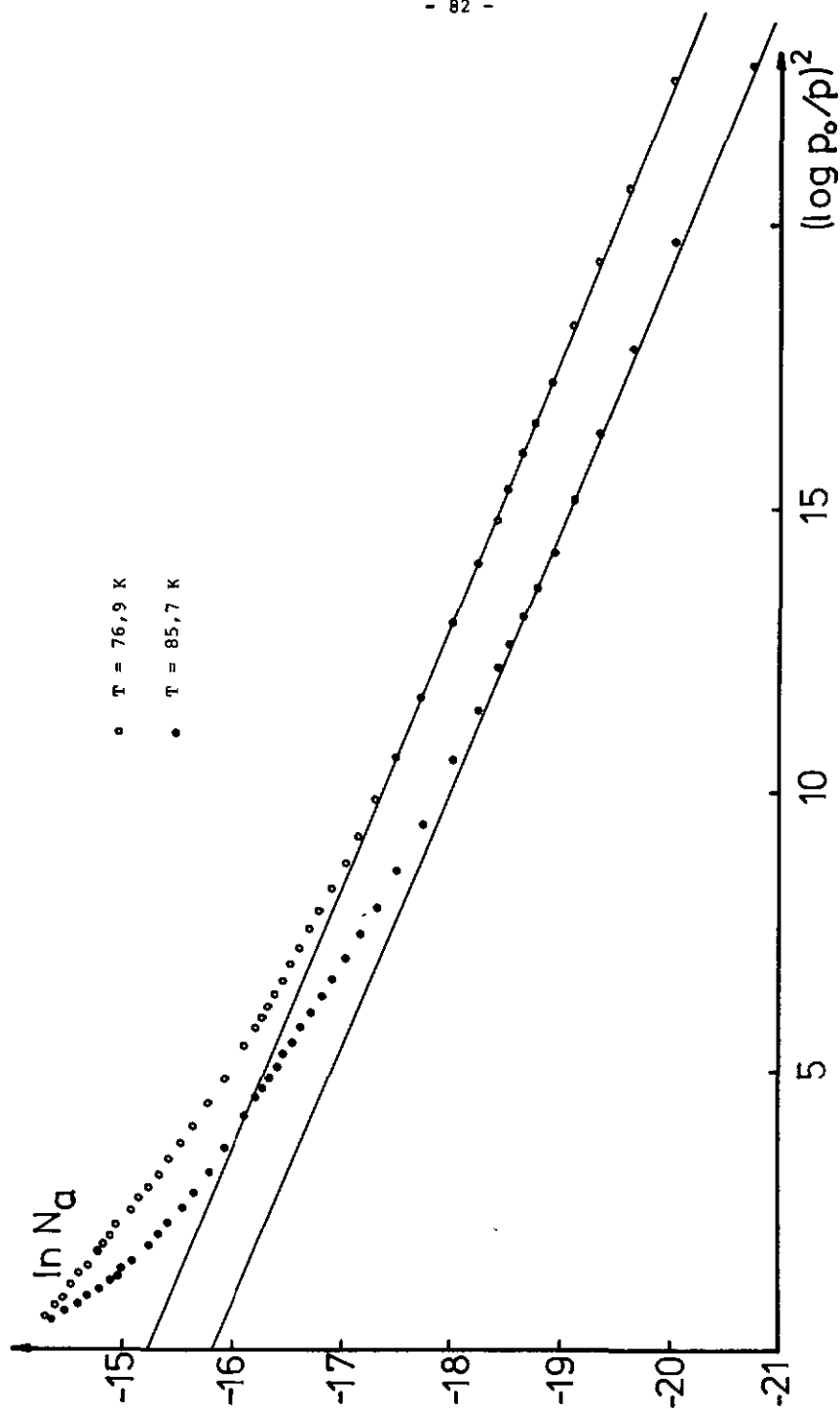


Fig. 3.10. Représentation DRK pour l'azote sur le soufre- $\alpha\{111\}$

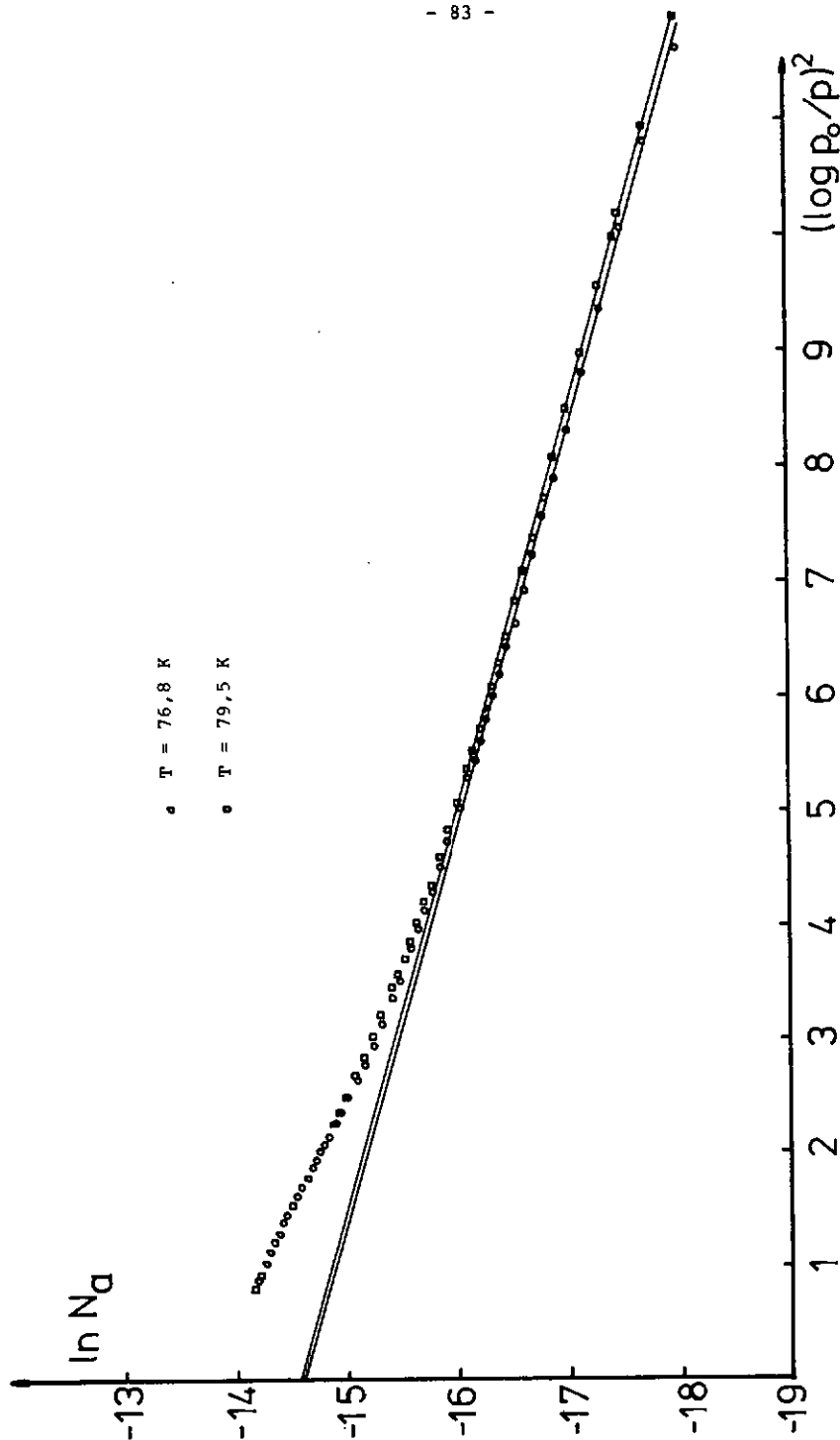


Fig. 3.11. Représentation DRK pour le méthane sur le soufre- α {lll}

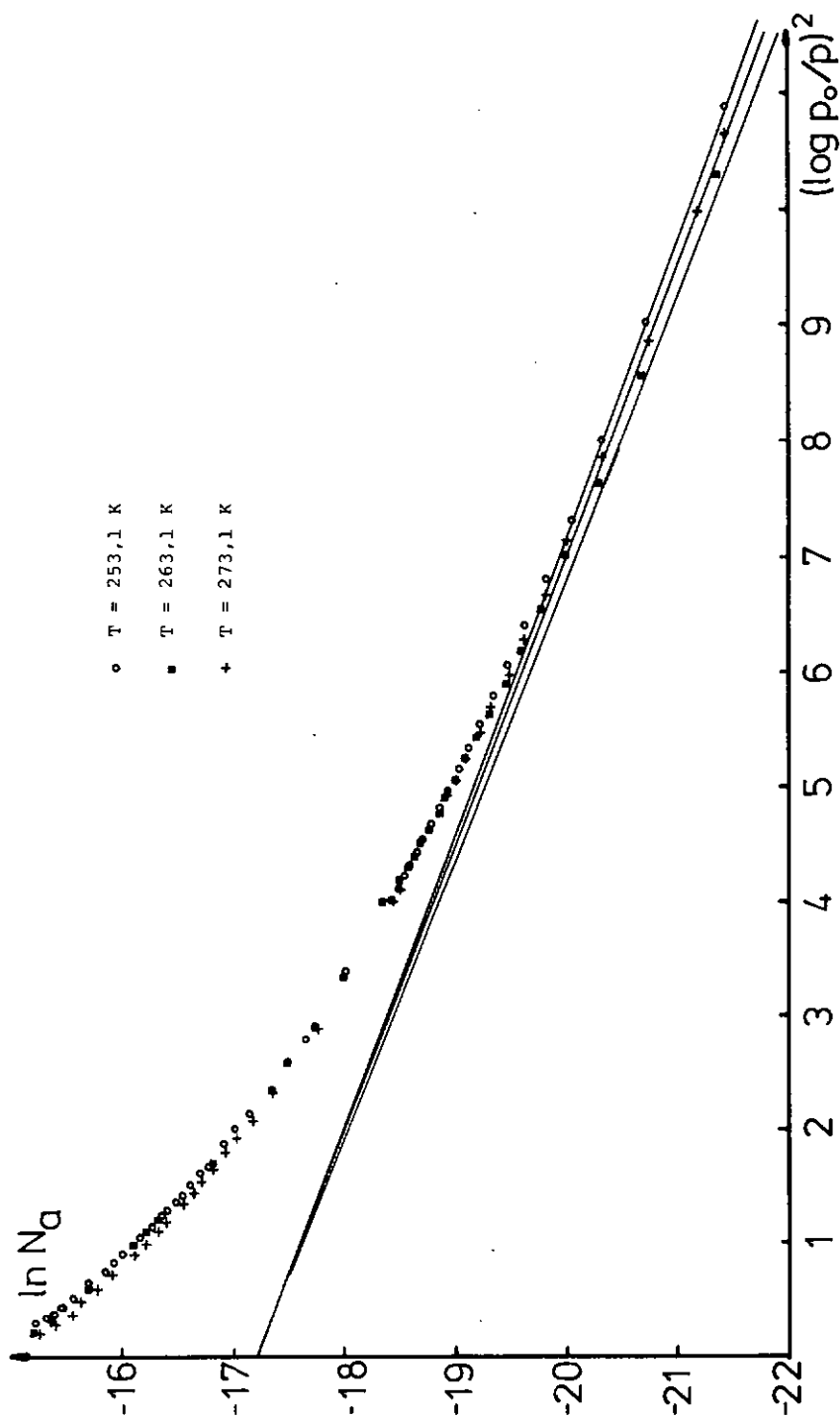


Fig. 3.12. Représentation DRK pour le néopentane sur le soufre- α {lll}

Tableau 3.3. Valeurs de B_{DRK} et N_{am} (DRK) obtenues pour différents gaz à plusieurs températures sur le soufre- α {111}. Domaine de linéarité

Adsorbat	T/K	$B_{DRK}/$ $10^{-2} \text{ kJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$	domaine de validité	coef. corr.	$N_{am} \text{ (DRK)}/$ $10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$N_{am} \text{ (BET)}/$ $10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
Ar	76,9	10,19	$1,44 \cdot 10^{-3} < \theta < 2,88 \cdot 10^{-2}$	0,99989	1,62	6,94
Ar	85,6	8,589	$9,38 \cdot 10^{-3} < \theta < 1,88 \cdot 10^{-2}$	0,99969	1,27	6,40
N ₂	76,9	9,893	$8,14 \cdot 10^{-4} < \theta < 4,07 \cdot 10^{-2}$	0,99958	2,46	6,14
N ₂	85,7	8,003	$8,78 \cdot 10^{-4} < \theta < 1,76 \cdot 10^{-2}$	0,99918	1,36	5,69
CH ₄	76,8	13,46	$3,63 \cdot 10^{-2} < \theta < 0,13$	0,99915	4,59	6,88
CH ₄	79,5	12,43	$2,09 \cdot 10^{-2} < \theta < 0,15$	0,99984	4,66	7,18
néo-C ₅ H ₁₂	253,1	1,644	$2,03 \cdot 10^{-3} < \theta < 8,13 \cdot 10^{-3}$	0,99952	0,334	2,45
néo-C ₅ H ₁₂	263,1	1,620	$2,00 \cdot 10^{-3} < \theta < 5,97 \cdot 10^{-3}$	0,99918	0,340	2,51
néo-C ₅ H ₁₂	273,1	1,457	$2,10 \cdot 10^{-3} < \theta < 8,41 \cdot 10^{-3}$	0,99974	0,347	2,38

L'équation DRK n'est pas une expression analytique satisfaisante de l'adsorption sur le soufre- α . Aucune des représentations n'est linéaire si ce n'est pour les taux de recouvrement faibles. Lorsque la pression croît, les valeurs expérimentales divergent de la droite extrapolée en lui étant supérieures. Des valeurs de B_{DRK} et de $N_{am}(DRK)$ peuvent cependant être calculées à partir de la droite définie par les points à faible taux de recouvrement; elles sont reportées sur le tableau 3.3.

La divergence entre les résultats expérimentaux et l'équation DRK est due aux fondements mêmes de cette dernière. D'après CEROFOLINI [43], l'équation (1.40) est basée sur l'isotherme locale de LANGMUIR (eq. (1.42)), laquelle néglige les interactions latérales. Ces dernières contribuent de façon positive et non négligeable à l'adsorption. Les représentations des figures 3.9. à 3.12. montrent que les interactions latérales ne peuvent, en effet, pas être négligées dans le cas de l'adsorption sur les surfaces planes telles que celle du soufre- α {111}.

L'introduction de la pression de saturation p_0 par l'intermédiaire du potentiel de POLANYI dans l'équation DRK conduit à une valeur extrapolée de N_{am} nettement inférieure à celle obtenue par la méthode BET. Ceci confirme que l'équation DRK sous la forme (1.40) ne représente pas l'adsorption physique sur une surface plane hétérogène du type étudié ici. Nous montrerons plus loin qu'il est nécessaire de tenir compte des interactions latérales et de remplacer p_0 par un paramètre adaptable.

4. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'INTERACTION LATÉRALE ET DU PARAMÈTRE B. METHODE DE RUDZINSKI

L'introduction de p_a , pression à la monocouche BET, en remplacement de p_0 , et l'utilisation de l'isotherme locale de FOWLER-GUGGENHEIM (éq. (1.51)) sur une surface hétérogène avec une distribution topographique aléatoire des sites d'adsorption permet d'exprimer l'isotherme sous la forme proposée par RUDZINSKI [85]

$$\ln p = -\frac{1}{\sqrt{B} RT} (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}} + \ln p_a \quad (1.94)$$

La pression p_a est explicitée en fonction de l'énergie potentielle d'adsorption U_{oc}^a en admettant l'isotherme locale de condensation. La relation (1.94) devient

$$\ln p = -\frac{1}{\sqrt{B} RT} (\ln 1/\theta_t)^{\frac{1}{2}} + \ln K' - \frac{zV}{RT} \theta_t \quad (1.96)$$

où

$$K' = K \cdot \exp \{-U_{oac}^a / RT\} \quad [\text{Torr}] \quad (1.98)$$

De manière à permettre la comparaison avec l'équation DRK (1.40), la relation (1.96) est écrite sous la forme

$$\theta_t = \exp \left\{ -B \left[RT \left(\ln \frac{K'}{p} - \frac{zV}{RT} \theta_t \right) \right]^2 \right\} \quad (1.96')$$

La valeur de N_{am} , obtenue par la méthode BET, détermine le taux de

recouvrement total θ_t . Ce paramètre n'est pas tiré de l'équation (1.96') elle-même, dans la présente approche. La représentation de $\ln p + zV\theta_t/RT$ en fonction de $(\ln 1/\theta_t)^{1/2}$ est linéaire en ajustant le paramètre zV . La meilleure droite ainsi obtenue nous donne le facteur de proportionnalité entre l'énergie d'interaction latérale, zV , et le taux de recouvrement θ_t . La pente de la droite, égale à $(\sqrt{B} RT)^{-1}$, permet de trouver la constante B que nous noterons B_{RUD} . Nous avons représenté nos isothermes d'adsorption sur les figures 3.13. à 3.16., selon le modèle de RUDZINSKI, sans tenir compte de l'énergie d'interaction latérale ($zV=0$) d'une part et selon la meilleure linéarisation en adaptant zV , d'autre part.

Les résultats obtenus à partir des graphiques des figures 3.13. à 3.16. sont résumés dans le tableau 3.4.

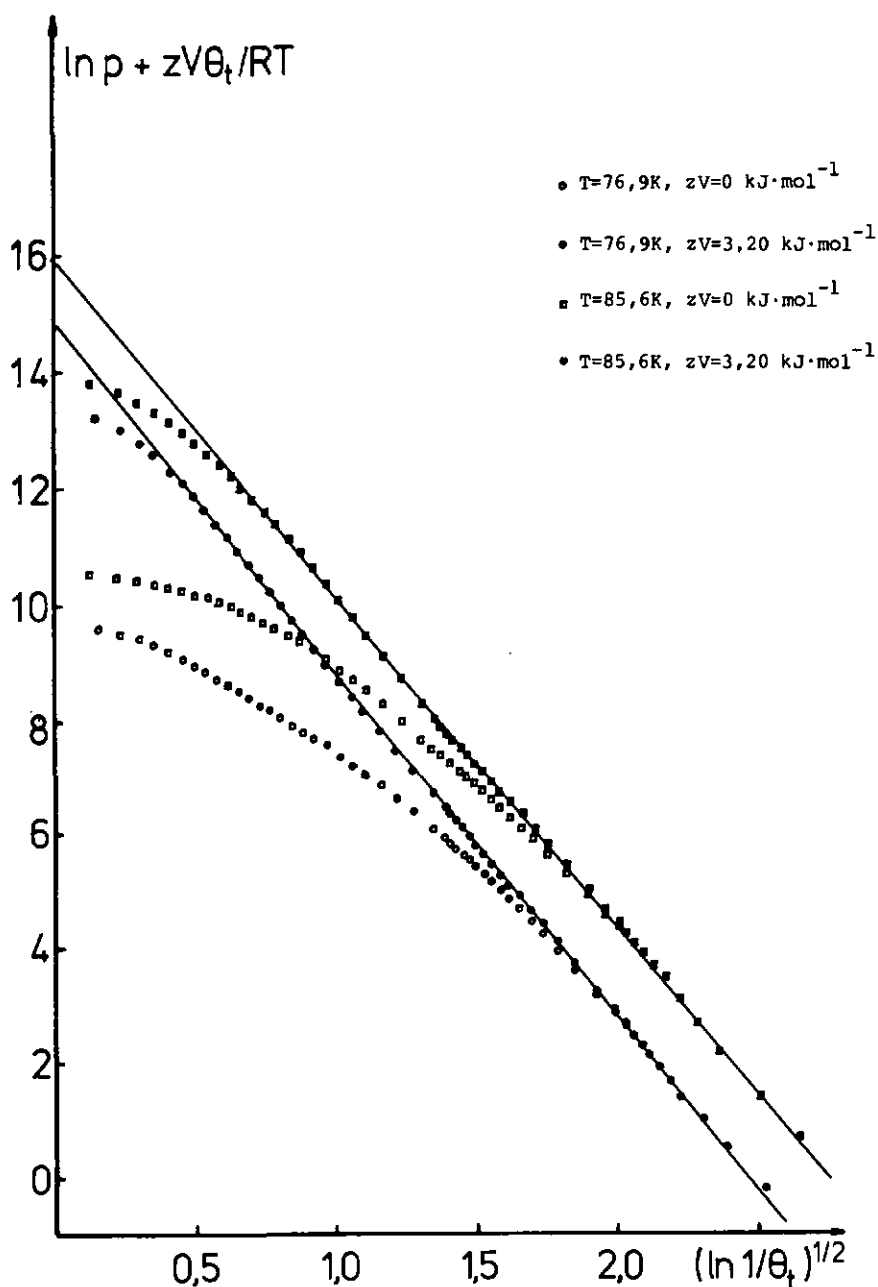


Fig. 3.13. Représentation selon RUDZINSKI pour l'argon sur le soufre- $\alpha\{111\}$

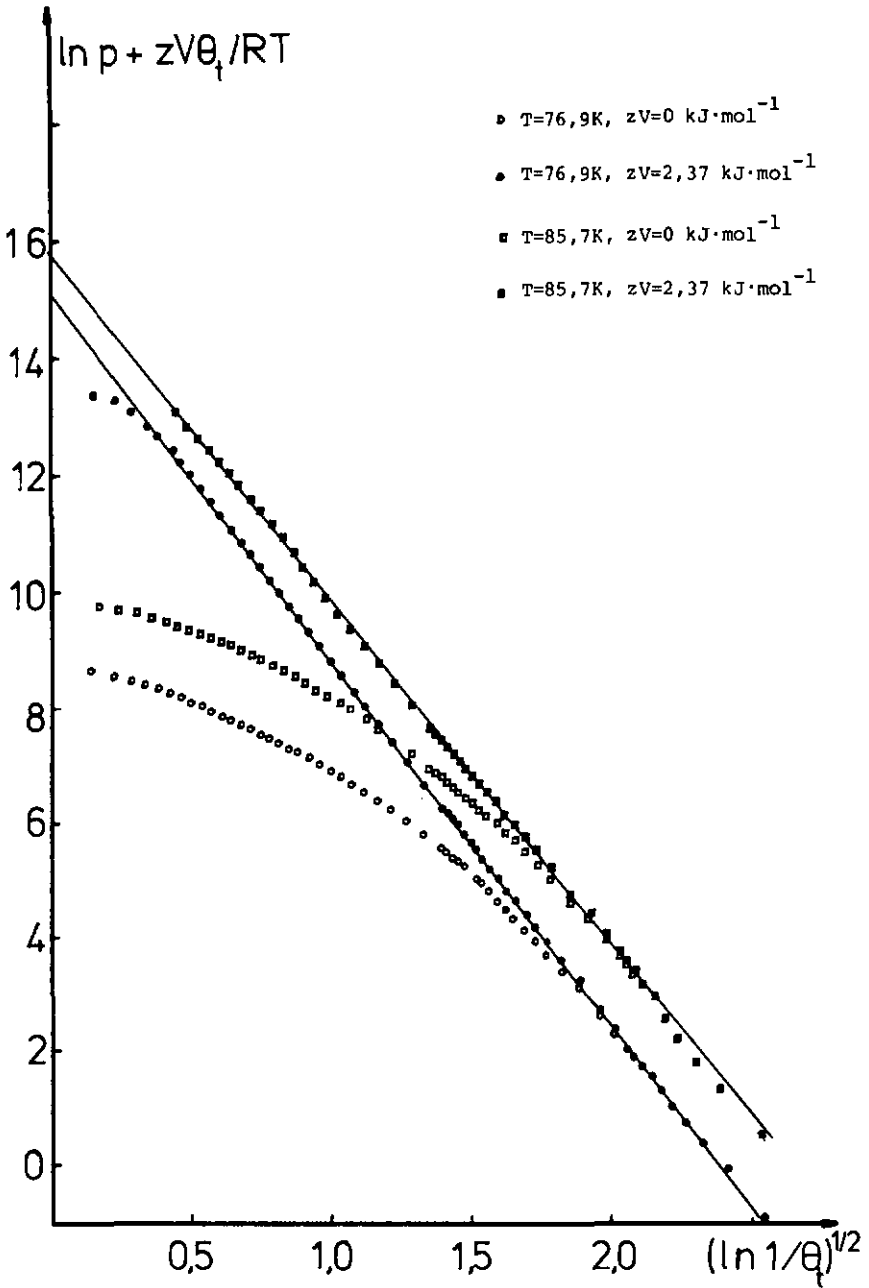


Fig. 3.14. Représentation selon RUDZINSKI pour l'azote sur le
soufre- $\alpha\{111\}$

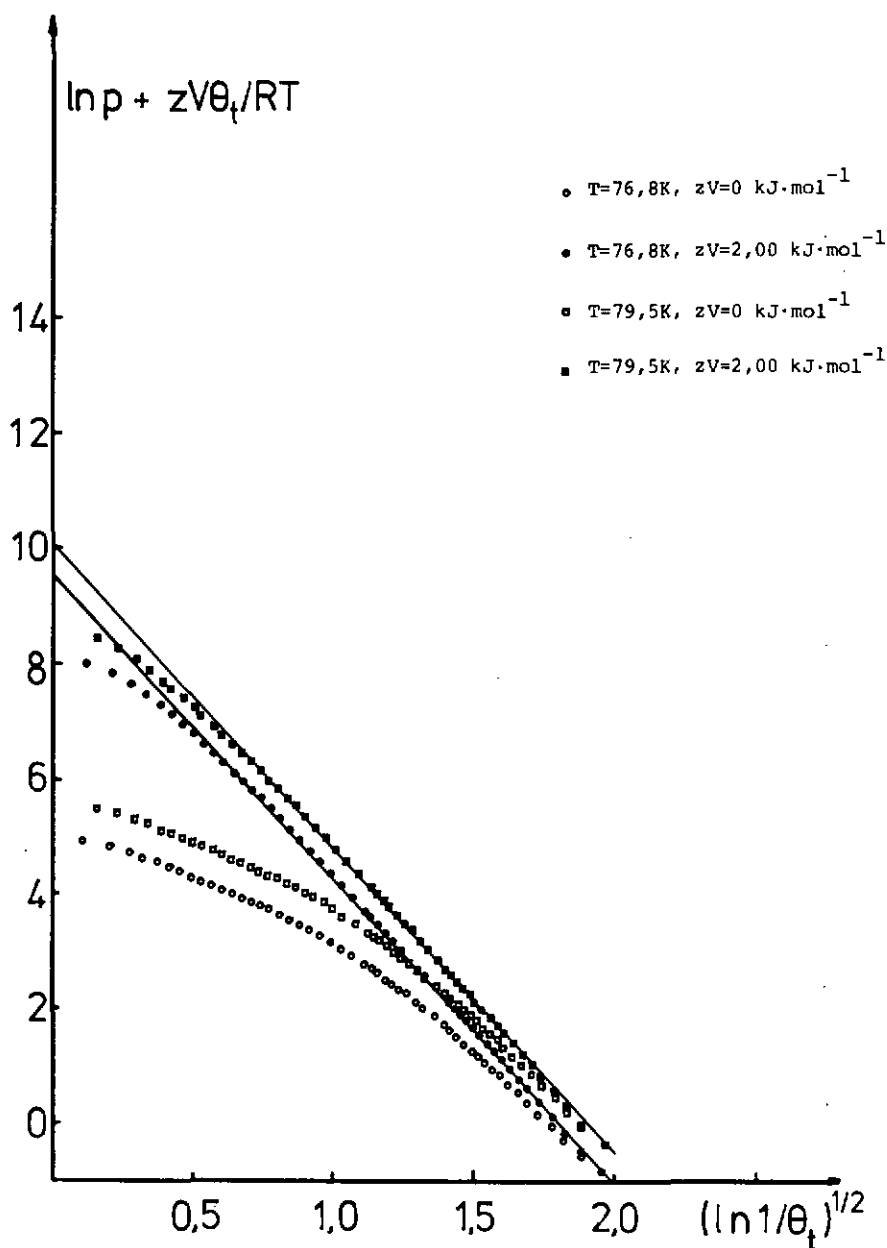


Fig. 3.15. Représentation selon RUDZINSKI pour le méthane sur

le soufre- $\alpha\{111\}$

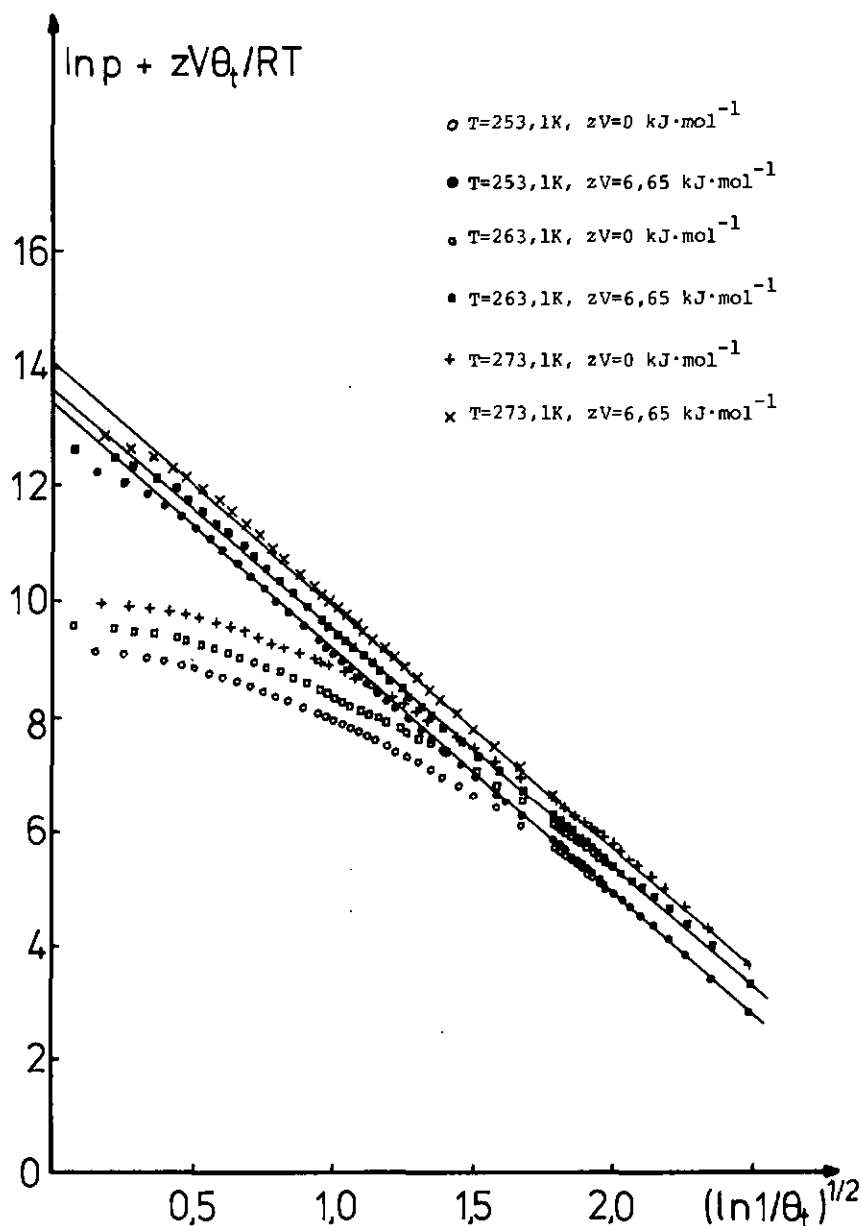


Fig. 3.16. Représentation selon RUDZINSKI pour le néopentane sur le soufre- $\alpha\{111\}$

Tableau 3.4. Paramètre B_{RUD} et énergie d'interaction latérale zV obtenus pour la représentation de RUDZINSKI. Domaine de validité.

Adsorbat	T/K	$B_{\text{RUD}} / 10^{-2} \cdot \text{kJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$	$zV / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K' / Torr	domaine de validité	coef. corr.
Ar	76,9	6,161	3,20	$2,539 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,75$	0,99983
Ar	85,6	5,517	3,20	$5,959 \cdot 10^4$	$9,38 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,81$	0,99972
N ₂	76,9	6,841	2,37	$1,974 \cdot 10^4$	$3,31 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,78$	0,99992
N ₂	85,7	6,014	2,37	$5,829 \cdot 10^4$	$8,79 \cdot 10^{-4} < \Theta < 0,70$	0,99968
CH ₄	76,8	8,915	2,00	96,90	$2,18 \cdot 10^{-2} < \Theta < 0,81$	0,99933
CH ₄	79,5	8,286	2,00	165,03	$2,09 \cdot 10^{-2} < \Theta < 0,80$	0,99930
néo-C ₅ H ₁₂	253,1	1,278	6,65	4530	$2,03 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,85$	0,99962
néo-C ₅ H ₁₂	263,1	1,246	6,65	6258	$2,00 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,88$	0,99947
néo-C ₅ H ₁₂	273,1	1,121	6,65	9791	$2,10 \cdot 10^{-3} < \Theta < 0,84$	0,99969

Les isothermes d'adsorption sur une surface plane qui ne suivent pas l'équation DRK, trop simpliste, peuvent être décrites sous la forme proposée par RUDZINSKI jusqu'à une valeur de θ_t proche de la monocouche. La représentation linéaire permet de déterminer :

- a) Le paramètre B lié à la largeur de la distribution des énergies d'adsorption. On constate que ce dernier n'est pas invariant avec la température.
- b) L'ordonnée à l'origine donne K'. On en tire une pression caractéristique pour l'interaction adsorbat-adsorbant à la température considérée assimilable à la pression p_m de l'équation (1.88)
- c) Le facteur adapté zV correspondant à l'énergie d'interaction latérale . Nous le comparons dans le tableau 3.5. à des valeurs de $2\alpha/\beta$ théoriques et expérimentales obtenues pour le modèle de Hill-de Boer (1.53). On constate que l'énergie d'interaction latérale de l'adsorbat sur le soufre- α est nettement inférieure aux valeurs théoriques, mais plus proche des valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption sur le noir de charbon P-33, graphitisé à 2700°C [11].

Tableau 3.5. Energie d'interaction latérale zV pour divers adsorbats sur le soufre- α , comparée à quelques valeurs de $2\alpha/\beta$ théoriques et expérimentales.

Gaz et température / K	$zV/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$2\alpha/\beta$ exp. sur P-33/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11]	$2\alpha/\beta$ théor./ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ar, 76,9	3,20	3,87 (77,5 K)	4,20
Ar, 85,6	3,20	3,90 (90,1 K)	4,20
N ₂ , 76,9	2,37	2,64 (77,5 K)	3,55
N ₂ , 85,7	2,37	2,62 (90,1 K)	3,55
néo-C ₅ H ₁₂ 253,1 - 273,1	6,65	-	12,19
CH ₄ , 76,8 - 79,5	2,00	-	5,50

Afin d'illustrer l'amélioration apportée à la représentation DRK primitive, nous représentons sur la figure 3.17. l'isotherme d'adsorption d'azote à 76,9 K selon la relation (1.96'). La représentation de $\ln N_a$ en fonction de $(\ln K'/p + zV\theta_t/RT)^2$ linéarise l'isotherme jusqu'à un taux de recouvrement $\theta_t = 0,97$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,99995.

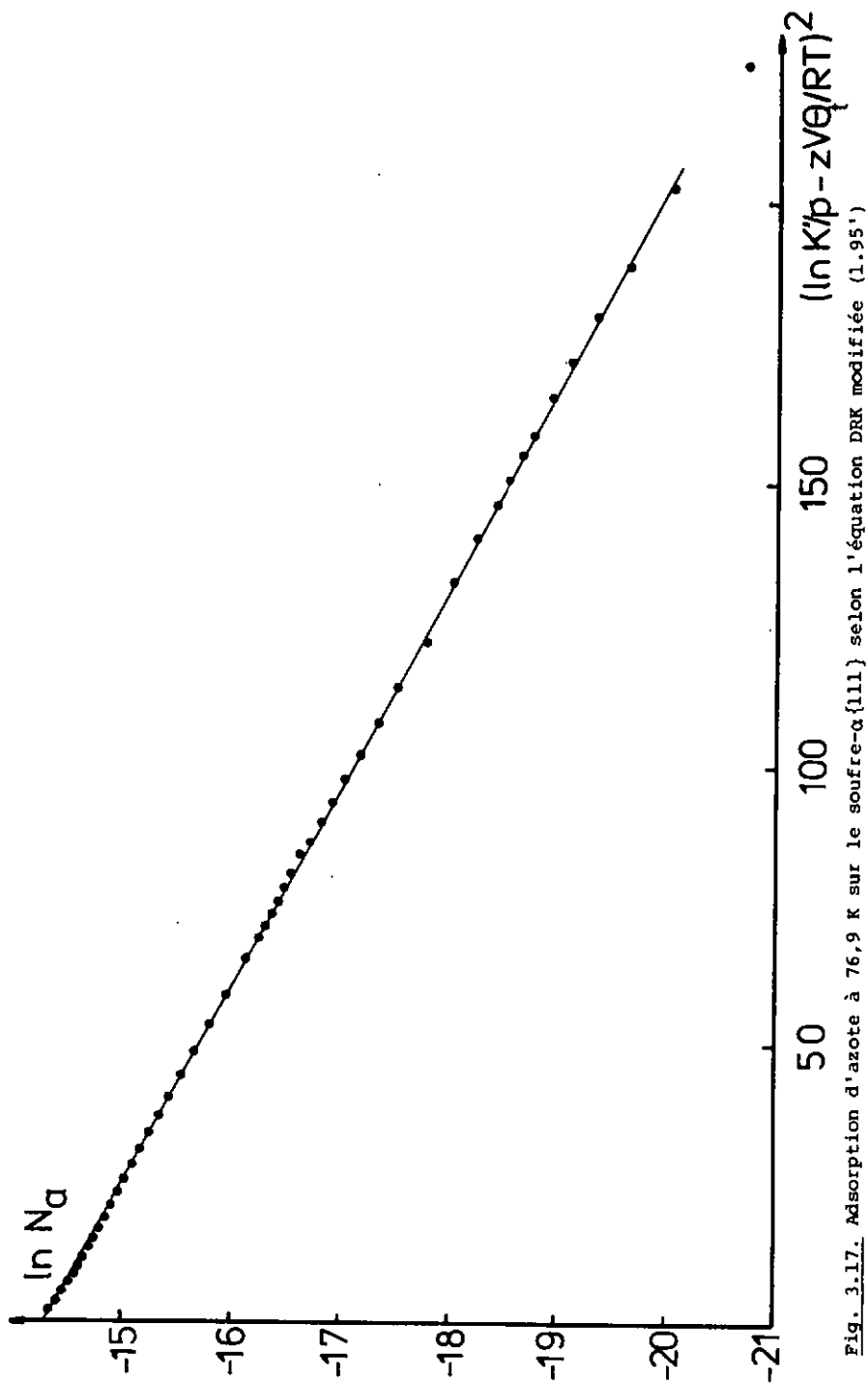


Fig. 3.17. Adsorption d'azote à 76,9 K sur le soufre- α {111} selon l'équation DRK modifiée (1.95')

3.5. FONCTION DE DISTRIBUTION DES POTENTIELS D'ADSORPTION

Pour le modèle de la distribution topographique aléatoire des sites d'adsorption (cf. page 34), la fonction de distribution expérimentale des potentiels d'adsorption $\chi^a(U_0)$ est calculée par les relations (1.92) et (1.93) en employant les paramètres obtenus par la représentation de RUDZINSKI. L'énergie minimale d'adsorption U_{Oac}^a , calculée par la relation (1.84), nécessite la détermination préalable de la constante K.

ARGON SUR LE SOUFRE- α {111}

Deux fonctions de distribution, représentées par la figure 3.18., sont calculées à partir des isothermes d'adsorption d'argon sur le soufre- α {111} à 76,9 K et 85,6 K. La constante K, reportée sur le tableau 3.6., est calculée par la relation (1.47). La fréquence de vibration orthogonale $\nu^1 = 1,00 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ est une moyenne des fréquences de vibration sur tous les sites d'adsorption formels calculées sur la base du modèle de l'oscillateur harmonique. La fréquence de vibration parallèle au plan de la surface, ν'' , est prise égale à $0,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ en accord avec les résultats obtenus par HOUSE et JAYCOCK [99] pour l'adsorption de l'argon sur NaCl. La masse d'un atome d'argon vaut $m = 6,6359 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

Tableau 3.6. Valeurs de K , B_{RUD} , de la pression p_a à la monocouche BET et du potentiel minimal U_{oac}^a pour l'adsorption d'argon sur le soufre- $\alpha\{111\}$ à 76,9 et 85,6 K.

T/K	$K/10^6 \cdot \text{Torr}$	$B_{RUD}/10^{-2} \text{kJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$	p_a/Torr	$U_{oac}^a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
76,9	8,505	6,161	46,0	4,55
85,6	8,543	5,517	141,5	4,63

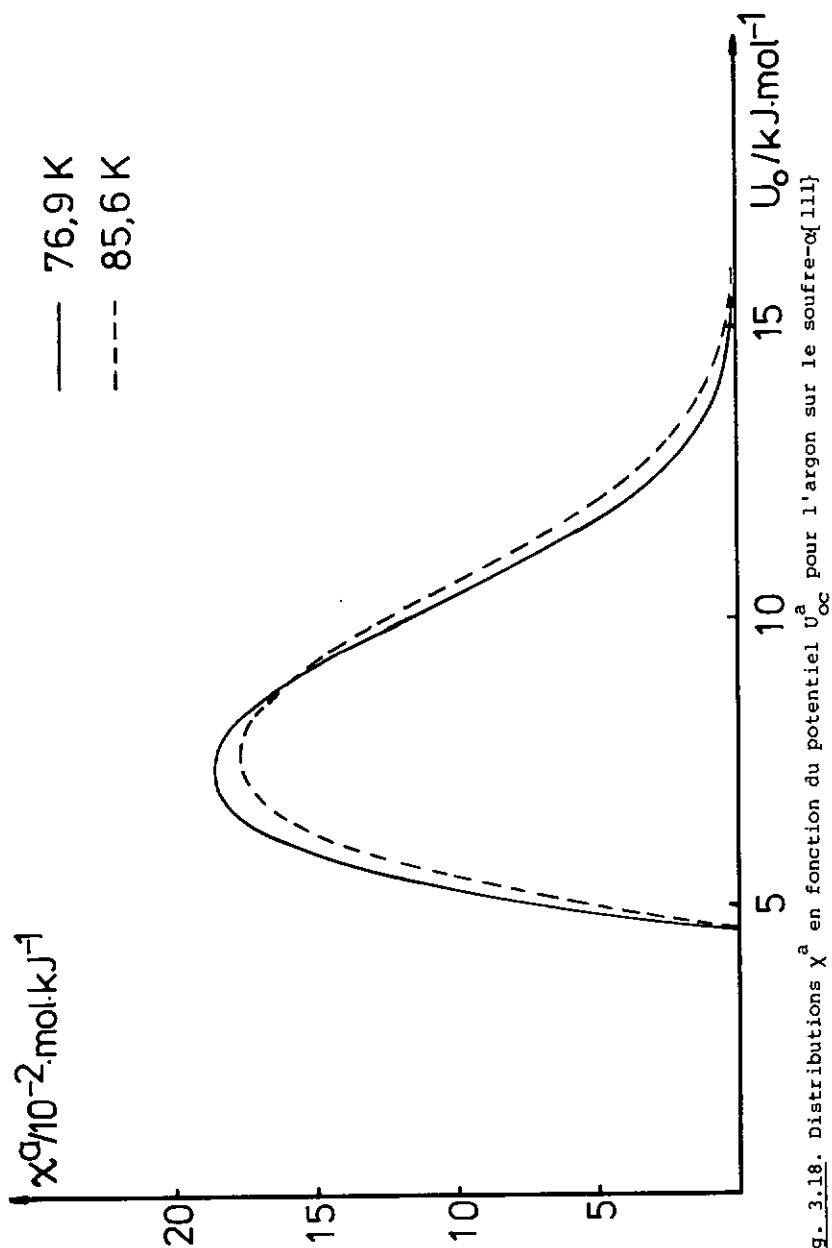


Fig. 3.18. Distributions χ^a en fonction du potentiel U_0^a pour l'argon sur le soufre- α [11]

Les 2 distributions obtenues à 76,9 K et 85,6 K sont semblables. La diminution de B_{RUD} en fonction de la température conduit à un léger étalement de la distribution, peu sensible toutefois, dans le domaine de température considéré.

La distribution obtenue pour 76,9 K est comparée sur la figure 3.19. à l'histogramme des distributions des potentiels d'adsorption U_0 calculé a priori et représenté par la figure 3.4. L'accord entre les 2 distributions est excellent.

Influence de la constante K

La constante de Langmuir K n'intervient pas directement dans la forme de la distribution $\chi^a(U_0)$, mais elle contribue à la détermination de l'énergie potentielle minimale d'adsorption U_{0a}^a , donnée par la relation (1.84). Le calcul de K par la thermodynamique statistique nécessite la connaissance des fréquences de vibration ν^1 et ν^2 qui sont approchées par l'intermédiaire du potentiel d'interaction gaz-solide $\Phi(z)$. Si l'on ne possède pas cette information, K peut être calculée par des relations empiriques mais conduisant également à des résultats satisfaisants. Nous comparons dans le tableau 3.7. les constantes K obtenues par les relations citées ci-dessous pour l'adsorption d'argon à 76,9 K:

- a) La relation (1.47), donnée par la thermodynamique statistique, considère la molécule adsorbée comme parfaitement localisée avec trois modes de vibration: l'un perpendiculaire à la surface, les

deux autres , équivalents, parallèles à la surface;

b) Aux très basses températures, la relation (1.47) peut être remplacée par (1.48);

c) Si l'on considère la molécule adsorbée comme partiellement mobile sur une aire équivalente à la section moléculaire spécifique de Van der Waals β , la thermodynamique statistique conduit à la relation (1.57) ($\beta_{Ar} = 13,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$);

d) La constante K peut également être évaluée par les relations empiriques de HOBSON (1.49) ou d'ADAMSON (1.50).

Tableau 3.7. Constantes K obtenues pour divers modèles et potentiel minimal d'adsorption U_{Oac}^a pour l'argon sur le soufre- α {111} à 76,9 K.

Modèle	$K/10^6$ Torr	$U_{Oac}^a/kJ \cdot mol^{-1}$
Parfaitement localisé (1.47)	8,505	4,55
Basses températures (1.48)	25,49	5,25
Partiellement mobile (1.57)	0,8632	3,09
HOBSON (1.49)	0,9755	3,17
ADAMSON (1.50)	6,037	4,33

L'influence de K sur la position de la distribution $\chi^a(U_o)$ est montrée par la figure 3.20.

La relation de HOBSON est la meilleure approche pour le modèle de l'adsorption partiellement mobile. La relation d'ADAMSON, par contre, donne une valeur de K qui place la distribution près de celle calculée à partir du modèle de l'adsorption parfaitement localisée et représentée par les figures 3.18. et 3.19.

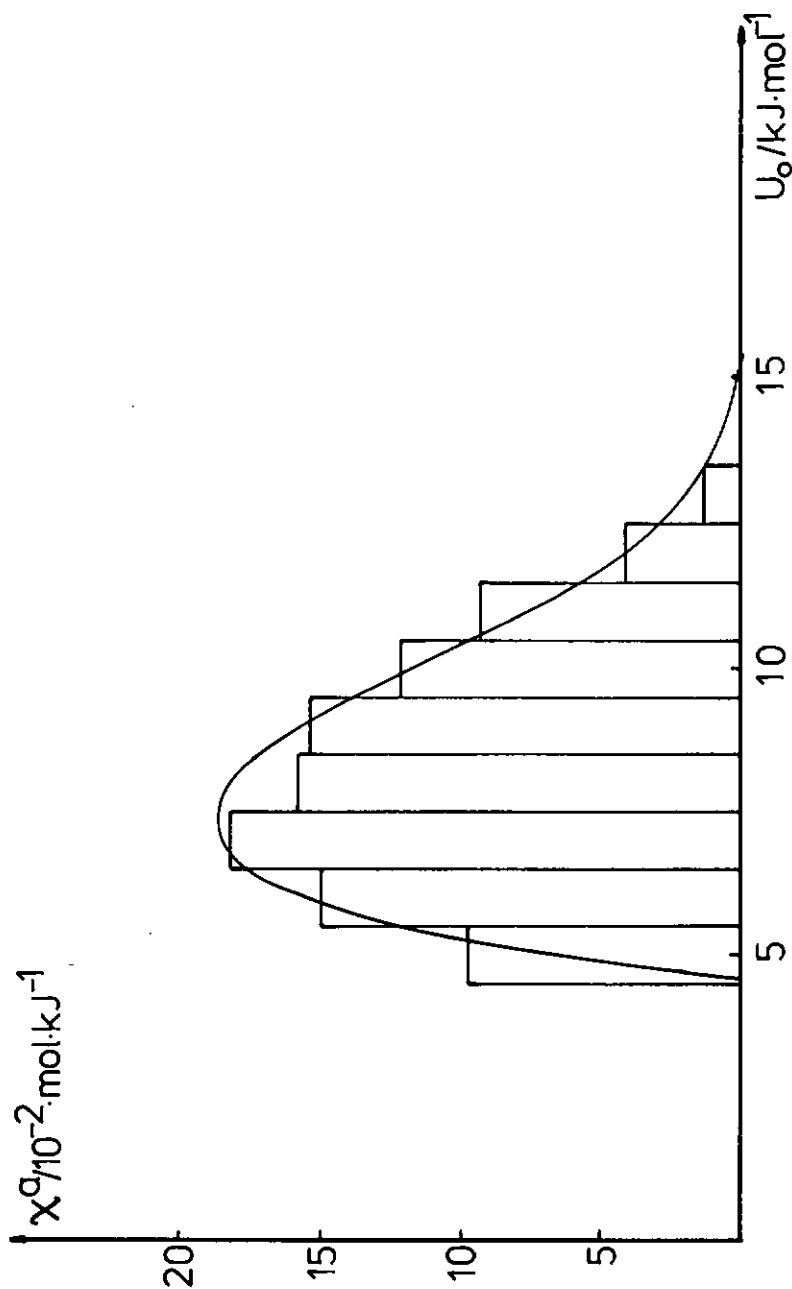


Fig. 3.19. Comparaison des distributions des énergies potentielles d'adsorption expérimentale (fonction continue) et calculée (histogramme) pour l'argon sur la face {111} du soufre- α

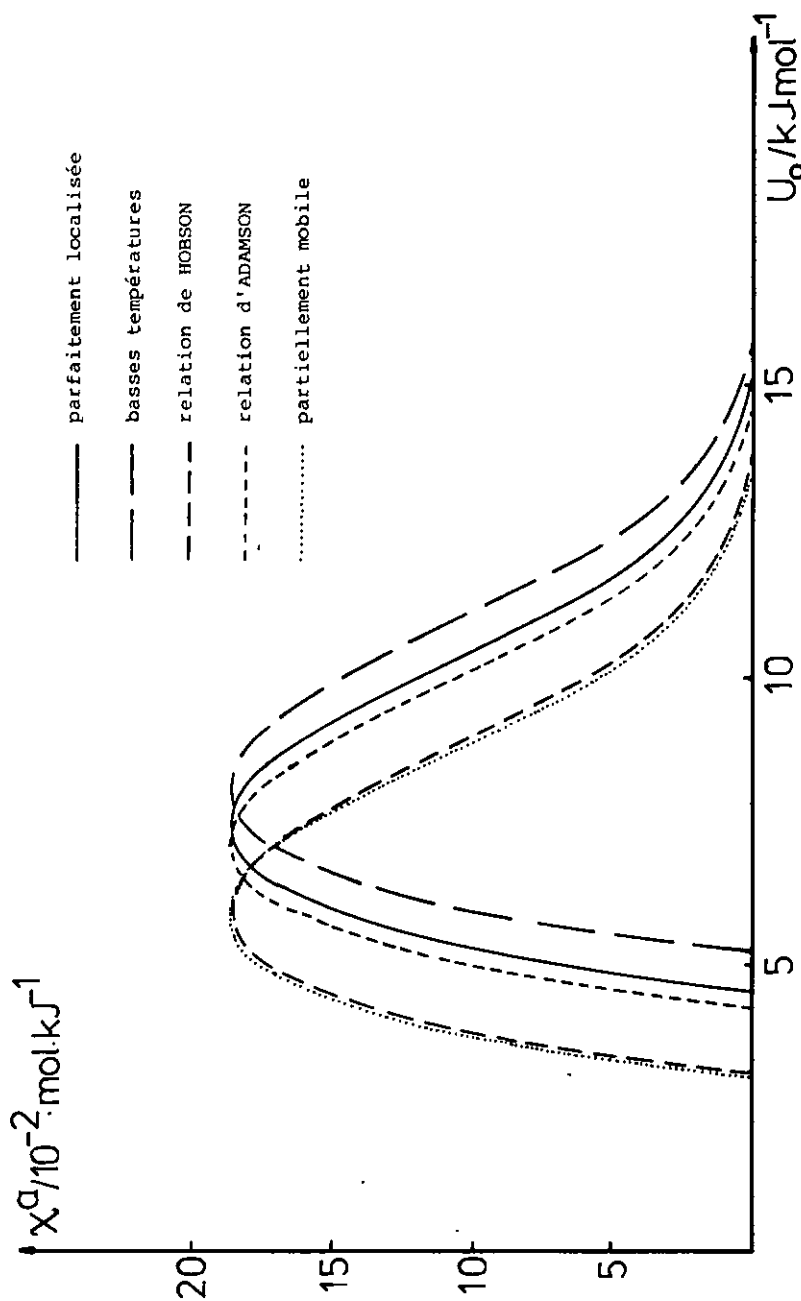


Fig. 3.20. Distributions des potentiels d'adsorption en fonction de K pour l'argon sur le soufre- α {111}

à 76,9 K

AZOTE, METHANE ET NEOPENTANE SUR LE SOUFRE- α {111}

Les potentiels d'interaction gaz-solide de l'azote, du méthane et du néopentane sur le soufre- α {111} n'ont pas été calculés a priori et par conséquent les distributions des sites en fonction du potentiel n'ont pas été établies. L'absence des courbes de potentiel $\Phi(z)$ empêche le calcul direct des fréquences de vibration orthogonale et ne permet donc pas le calcul des constantes d'interaction K par les relations de la thermodynamique statistique. Elles sont déterminées dans le cas présent par la relation d'ADAMSON (1.50) qui donne le meilleur accord pour le cas de l'adsorbat parfaitement localisé. Elles sont reportées dans le tableau 3.8. L'énergie potentielle minimale d'adsorption U_{oac}^a est obtenue par la relation (1.84), en posant que $p_a = p(N_{am}^{(BET)})$. Les fonctions de distribution $\chi^a(U_{oc}^a)$ sont ensuite établies à l'aide de la relation (1.93). Elles sont représentées par les figures 3.21. à 3.23.

Comme dans le cas de l'adsorption d'argon citée ci-dessus, on constate que les fonctions de distribution des potentiels d'adsorption s'étalent quelque peu lorsque la température augmente.

Tableau 3.8. $K(\text{ADAMSON})$, P_a , U_{Oac}^a et B_{RUD} pour l'adsorption d'azote, de methane et de néopentane sur le soufre- α {111}

Adsorbant	T/K	$K(\text{ADAMSON})/10^6 \cdot \text{Torr}$	P_a/Torr	$U_{Oac}^a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{RUD}/10^{-2} \cdot \text{kJ}^{-2} \cdot \text{mol}^2$
N_2	76,9	6,639	113	4,65	6,841
N_2	85,7	6,534	283	4,79	6,014
CH_4	76,8	38,46	1,076	9,11	8,915
CH_4	79,5	35,18	1,96	9,04	8,286
néo- C_5H_{12}	253,1	27,15	68,5	20,50	1,278
néo- C_5H_{12}	263,1	14,45	110,6	19,12	1,246
néo- C_5H_{12}	273,1	9,276	169,5	18,13	1,121

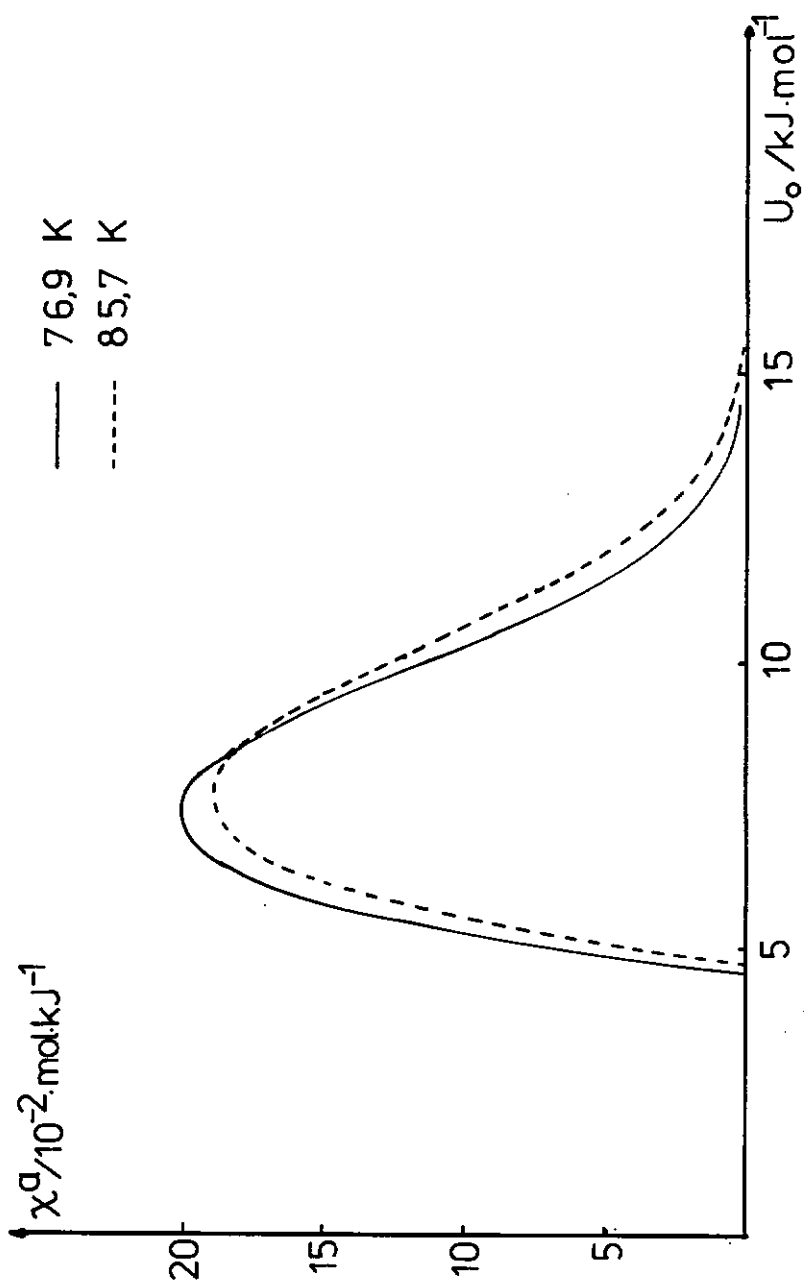


Fig. 3.21. Distributions χ^a en fonction du potentiel U_o^a pour l'azote sur le soufre-d(III)

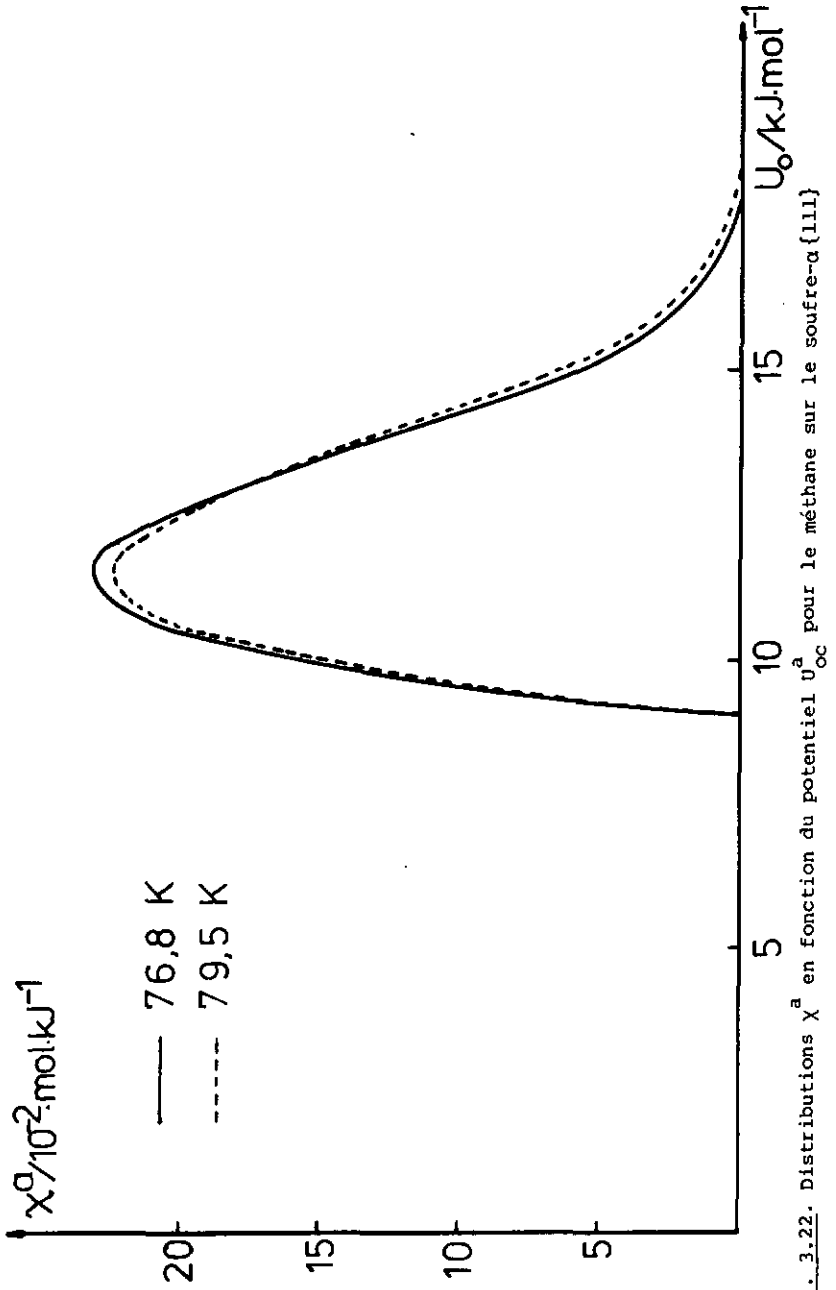


Fig. 3.22. Distributions χ^a en fonction du potentiel U_a^a pour le méthane sur le soufre- $\alpha\{111\}$

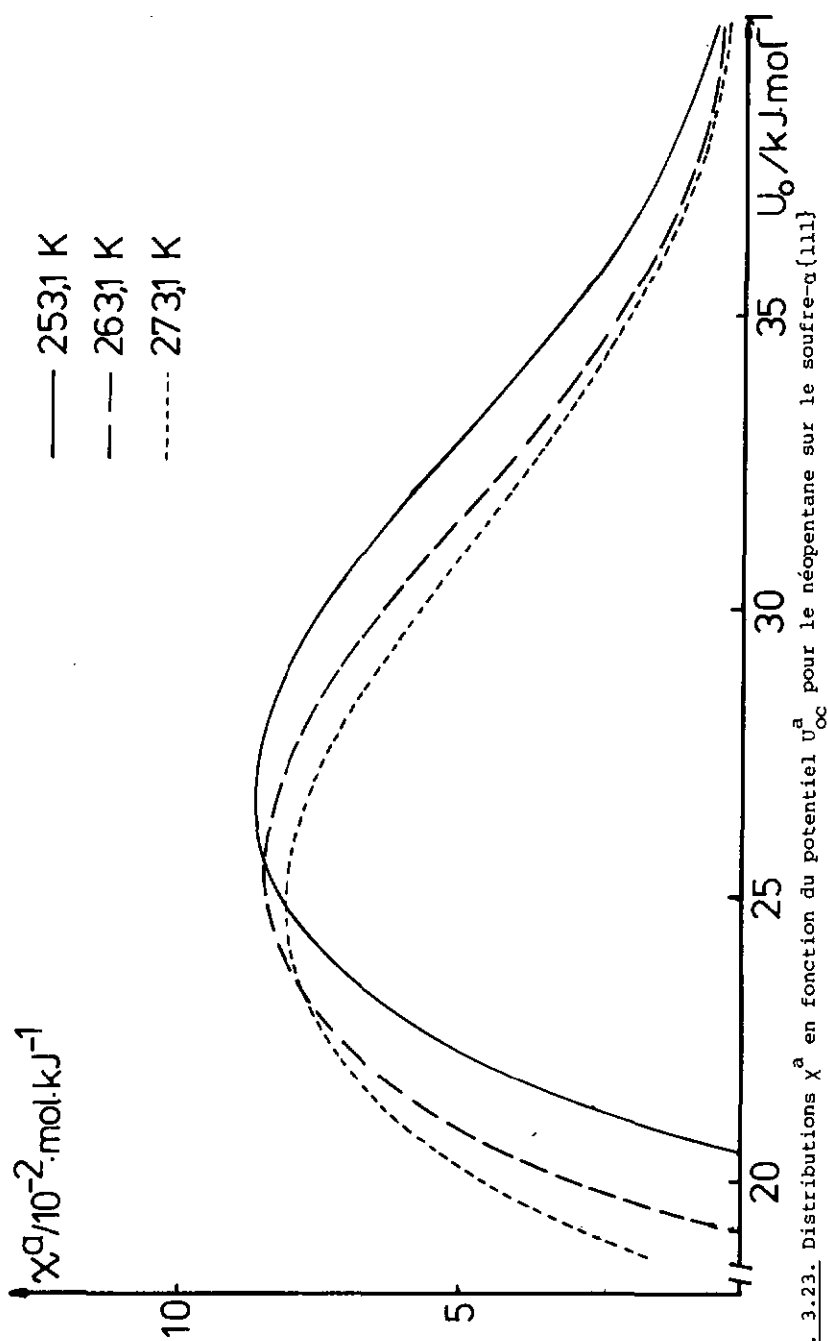


Fig. 3.23. Distributions X^a en fonction du potentiel u^a pour le néopentane sur le soufre- $q\{111\}$

COMMENTAIRES

Le modèle de surface hétérogène

Le calcul préalable des énergies potentielles d'interaction gaz-solide $\phi(z)$ entre l'argon et la face $\{111\}$ du soufre- α puis leur représentation spatiale reportée sur la maquette de la figure 3.3. lève l'incertitude sur le choix du modèle de surface hétérogène. L'adoption de la distribution topographique aléatoire des sites d'adsorption est justifiée par le fait qu'il n'existe aucune corrélation spatiale directe entre les sites d'adsorption de même énergie ϕ_0 dans la maille élémentaire de surface. Il en résulte également une absence de corrélation pour l'ensemble de la surface cristalline considérée, à l'exception de la translation de maille élémentaire à maille élémentaire de surface. Les sites de même énergie ne sont pas regroupés en parcelles suffisamment étendues pour que la surface totale du solide puisse être considérée comme la somme d'une série de surfaces homogènes comme c'est le cas dans le modèle de ROSS et OLIVIER, par exemple.

L'isotherme locale d'adsorption

Une molécule adsorbée sur une surface hétérogène et de distribution aléatoire ne peut se mouvoir librement, parallèlement à cette surface. Elle rencontre des barrières de potentiel ΔU . La proportion des molécules ayant une énergie suffisante pour franchir cette barrière est donnée par le facteur de Boltzmann $\exp\{-\Delta U/k_B T\}$. D'après la maquette de la figure 3.3., la barrière de potentiel la plus fréquente est environ $\Delta U = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lors de l'adsorption d'argon sur la face $\{111\}$ du soufre- α . Cette valeur est comparée dans le tableau 4.1. à celle

obtenue par RICCA, PISANI et GARRONE [108] et reportée par GREGG et SING [109] pour l'adsorption d'argon sur la face {100} d'un cristal de xénon.

Tableau 4.1. Barrières de potentiel et facteurs de Boltzmann correspondants pour l'adsorption d'argon sur les faces {111} de soufre- α et {100} du xénon.

Adsorbant	$\Delta U/10^{-23} \text{ J} \cdot \text{molécule}^{-1}$	T/K	Facteur de Boltzmann
Soufre- α {111}	664	76,9	$1,92 \cdot 10^{-3}$
		85,6	$3,63 \cdot 10^{-3}$
Xénon {100}	396	76,9	$24,0 \cdot 10^{-3}$
		85,6	$35,1 \cdot 10^{-3}$

Sur la base de ces résultats, RICCA, PISANI et GARRONE concluent que l'argon adsorbé sur la face {100} du xénon est parfaitement localisé; il l'est à plus forte raison sur la face {111} du soufre- α . Un degré de mobilité si faible justifie le choix de l'isotherme locale de FOWLER-GUGGENHEIM (ég. (1.51)) représentative de l'adsorption localisée avec interaction latérale. Nous constatons également que le degré de mobilité croît avec la température. L'isotherme FOWLER-GUGGENHEIM peut être utilisée pour décrire l'adsorption aux basses températures. Aux températures plus élevées, elle devrait être remplacée par l'isotherme de HILL-DE BOER représentant l'adsorption mobile avec interactions latérales ou par un modèle hybride tenant compte du degré de mobilité. Un tel modèle nécessite la connaissance préalable de la topographie de la surface du solide.

L'isotherme totale d'adsorption

L'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH ou celle quelque peu différente de DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER sont parmi les seules formes analytiques qui permettent la description de l'adsorption dans un domaine s'étendant de la monocouche jusqu'aux très faibles taux de recouvrement. CEROFOLINI [104] donne une importante liste de couples (gaz-surface hétérogène non poreuse) dont l'interaction est décrite avec succès par l'équation DR. Malheureusement, l'origine de cette équation est empirique et les rationalisations apportées par exemple par HOBSON [40, 69] ou CEROFOLINI [34] ne sont que des justifications de faits.

Certains systèmes ne suivent pas l'équation DR. C'est le cas notamment de l'adsorption par les charbons actifs hétérogènes, par opposition aux charbons présentant des propriétés de tamis moléculaires. L'illustration en a été apportée par ROURIET [28]. STOECKLI [105] a modifié l'équation DR pour ce cas précis.

Si la surface est faiblement hétérogène, et que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont importantes, l'équation DRK n'est plus représentative de l'adsorption. C'est le cas de l'adsorption sur la face {111} du soufre- α décrite dans ce travail. Pour justifier l'équation DRK, CEROFOLINI [34] adopte l'isotherme locale de LANGMUIR. Par cette supposition, il élimine de la description par l'équation DRK tous les couples adsorbat-adsorbant où l'énergie d'interaction latérale joue un rôle important. RUDZINSKI et coll.[74] suit par analogie le développement de CEROFOLINI mais en décrivant

l'adsorption locale par l'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM. En adoptant une pression caractéristique $p_a = p(N_{am} \text{ (BET)})$ à la place de la pression de saturation p_0 , introduite par l'intermédiaire du potentiel de POLANYI, on obtient une équation DRK modifiée et exprimée par la relation (1.96'). (La pression p_a est exprimée en fonction de l'énergie potentielle de condensation U_{oac}^a correspondante).

$$\Theta_t = \exp\{-B[RT(\ln \frac{K'}{p} - \frac{zV}{RT} \Theta_t)]^2\} \quad (1.96')$$

$K' = K \exp\{-U_{oac}^a/RT\}$ est une nouvelle pression caractéristique du système adsorbat-adsorbant.

Le paramètre d'hétérogénéité B_{RUD}

Les paramètres B_{RUD} , déterminés pour chaque gaz à chaque température et donnés dans le tableau 3.4., ne sont pas invariants avec la température comme c'est le cas pour B_{DR} lié à l'équation (1.37). Le modèle sur lequel est fondée l'équation (1.96') prédit une adsorption parfaitement localisée. Or nous avons montré ci-dessus que le degré de mobilité de l'adsorbat augmentait avec la température. Cette circonstance induit une imperfection croissante du modèle lorsque T croît.

Une tentative a été effectuée afin de vérifier l'affinité des isothermes obtenues pour différents adsorbats par l'intermédiaire du coefficient d'affinité β de l'équation DR (1.37). Cette tentative s'est avérée infructueuse et elle met en évidence une autre différence fondamentale entre les équations de DUBININ-RADUSHKEVICH et

l'adaptation suggérée par KAGANER dans le cas des surfaces non microporeuses.

Les fonctions de distribution $\chi^a(U_0)$

L'accord trouvé entre la distribution $\chi^a(U_0)$ calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'argon à 76,9 K sur le soufre- α {111} et la distribution des sites d'adsorption en fonction de l'énergie potentielle U_0 déterminée a priori est excellent. Ceci laisse supposer que les fonctions de distribution obtenues expérimentalement pour l'azote et pour le méthane dans le même domaine de température correspondent bien à la réalité. On remarque cependant que les distributions s'applanissent légèrement lorsque la température augmente. Il s'agit d'une conséquence directe de la diminution de B_{RUD} en fonction de la température (ce paramètre B détermine la largeur de la distribution).

Comme l'ont déjà suggéré HOBSON [106] et SCHRAM [107], puis CEROFOLINI [104], il semble qu'aux très basses pressions, l'adsorption ne soit plus régie par l'équation DR mais par la loi de Henry. Dans ce cas, la distribution $\chi^a(U_0)$ est limitée à un domaine compris entre U_{oac}^a et U_{OH}^a , l'énergie minimale du domaine de la loi de Henry ($U_{OH}^a > U_{oac}^a$). Le facteur B est lié à cet intervalle d'énergie par [104]

$$B = 1/(2(U_{OH}^a - U_{oac}^a) RT) \quad (4.1)$$

Puisqu'une variation des potentiels d'interaction en fonction de T n'a pas de sens physique, c'est donc B qui varie. La fonction de distribution $\chi^a(U_0)$ est par conséquent variable avec la température, ce qui est en accord avec les distributions obtenues pour l'adsorption sur le soufre- α {111}.

Les distributions calculées à partir des isothermes d'adsorption du néopentane à des températures plus élevées (253,1 K, 263,1 K et 273,1 K; figure 3.23.) présentent un étalement plus important. Elles doivent être regardées avec plus de circonspection.

L'isotherme locale admettant une condensation

Le modèle adopté dans ce travail pour déterminer la fonction de distribution des potentiels d'adsorption assimile l'isotherme locale à une isotherme admettant la condensation (CA). Ce modèle est exact pour $T = 0$ K. Si la température croît, la contribution des sites d'adsorption $U_0 \neq U_{0c}$ à la variation du taux de recouvrement total θ_t en fonction de p devient importante et le modèle perd de son exactitude. La condensation étant favorisée par des énergies d'interactions latérales élevées, l'approximation de l'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM par l'isotherme locale admettant une condensation sera la meilleure pour de grandes valeurs de zV . Le cas le plus défavorable est celui de l'isotherme locale de LANGMUIR.

Influence de la constante K

Si la forme de la fonction de distribution peut être connue avec une bonne précision, il n'en est pas de même de la position de cette fonction sur l'échelle des énergies U_0 . La localisation dépend du choix de la constante K liée à l'état énergétique de la molécule adsorbée et qui ne peut être tirée directement de façon indépendante de l'isotherme d'adsorption. Cette situation est illustrée par la figure 3.20. où l'on représente la fonction de distribution des potentiels d'adsorption de l'argon sur le soufre- $\alpha\{111\}$ déterminée à 76,9 K, pour des valeurs de K déterminées par les relations de la thermodynamique statistique et par des relations empiriques. L'énergie minimale d'adsorption U_{oac}^a est déterminée par la relation (1.84)

$$U_{oac}^a = RT \ln \frac{K}{p_a} - zV \theta_t \quad (1.84)$$

Elle dépend de la constante K ainsi que du choix arbitraire de p_a pris dans ce cas comme la pression à la monocouche BET, zV étant déterminé par la meilleure représentation linéaire selon RUDZINSKI. Cette même représentation permet de déterminer $K' = K \exp\{-U_{oac}^a/RT\}$. Dans le cas de l'argon à 76,9 K, si l'on choisit $U_{oac}^a = 4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur du plus faible potentiel d'adsorption calculé a priori, la valeur de K correspondante est $2,89\cdot 10^7$ Torr, proche de la valeur donnée par la relation approximative aux très basses températures (1.48) et reportée dans le tableau 3.7. Inversement, si l'on choisit $K = 8,505\cdot 10^6$ Torr, calculée par la thermodynamique statistique (1.47) pour une adsorption parfaitement localisée, l'énergie minimale d'ad-

sorption vaut $3,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc légèrement moins que celle calculée par le potentiel d'interaction $\Phi(z)$.

K est considérée comme une grandeur indépendante du potentiel U_0 et invariante pour toute la surface. En fait, elle est fonction des fréquences de vibration ν^1 et ν^2 liées à chaque site pour l'adsorption localisée ou de ν^1 et β , aire à disposition de chaque molécule, pour l'adsorption partiellement mobile.

CONCLUSION

La précision avec laquelle les isothermes d'adsorption de plusieurs gaz à différentes températures ont été mesurées a permis de tester la validité du modèle d'adsorption proposé par RUDZINSKI, pour une surface hétérogène avec une distribution aléatoire des sites. La distribution topographique des énergies potentielles d'adsorption sur la face {111} du soufre- α est en effet aléatoire et la fonction de distribution la plus probable est de type maxwellien. L'hétérogénéité de cette surface est suffisamment élevée pour que l'adsorption soit localisée et peu mobile par suite des barrières énergétiques entre sites. Elle peut être décrite par l'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM.

L'excellent accord constaté entre les fonctions de distribution, obtenues par le traitement de l'isotherme d'adsorption et calculées a priori par la somme des énergies d'interaction de paires, justifie le traitement employé ici et confirme la distribution expérimentale.

Les mesures effectuées montrent que l'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER ne peut pas représenter l'adsorption sur une surface non poreuse lorsque les interactions latérales sont relativement importantes par rapport à l'énergie d'adsorption. Les modifications apportées à l'équation DRK permettent la description du phénomène d'adsorption. La nouvelle équation proposée repose sur le paramètre d'hétérogénéité B_{RUD} , la pression caractéristique K' et l'énergie d'interaction latérale moyenne zV ayant chacun un sens physique précis.

Sur la base des résultats obtenus ici, il est souhaitable que d'autres vérifications de la concordance entre les fonctions de distribution "théoriques" et "expérimentales" soient établies. Le cas du méthane semble un choix approprié. Le raffinement du modèle de l'isotherme locale admettant une condensation ainsi que l'extension de la description aux domaines de l'adsorption en couche multimoléculaire et de la loi de Henry sont également envisageables. Finalement, l'étude des grandeurs thermodynamiques liées à l'adsorption sur des surfaces hétérogènes peut être abordée sur la base des mesures effectuées dans ce travail et dans le contexte de ces modèles théoriques.

LISTE DES SYMBOLES

A	potentiel thermodynamique d'adsorption selon POLANYI
A_m	section moléculaire de l'adsorbant
B, B'	constantes caractéristiques du terme répulsif dans l'équation de LENNARD-JONES
B	constante structurale et paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant
B_{DR}	constante structurale de l'adsorbant dans l'équation (1.37)
B_{DRK}	constante structurale de l'adsorbant dans l'équation (1.40)
B_{RUD}	constante structurale et paramètre d'hétérogénéité déterminé par la méthode de RUDZINSKI
C_{6L}, C_{8L}, C_{10L}	constantes dispersives caractéristiques du système dans l'équation de LENNARD-JONES
C_{6KM}	constante dispersive caractéristique du système selon KIRKWOOD et MÜLLER
E_d	énergie de désorption
ΔE^{cin}	variation de l'énergie cinétique d'une molécule passant de la phase gazeuse à l'état adsorbé

E^{lat}	énergie potentielle d'interaction entre les molécules adsorbées
$a E^v$	énergie de vibration moyenne d'une molécule adsorbée à la température T
$a E_o^v$	énergie de vibration résiduelle d'une molécule adsorbée à 0 K
K	constante d'adsorption d'origine statistique ou dynamique
K'	pression caractéristique dans l'équation (1.95)
N_a	quantité de gaz adsorbé (en mol/g)
N_{am}	quantité de gaz adsorbé à la monocouche statistique
N_{Av}	nombre d'Avogadro
Q^{st}	chaleur d'adsorption isostérique
R	constante des gaz
S_m	surface spécifique du solide
T	température
U	potentiel d'interaction de paire

U_o	potentiel d'adsorption
U_{oc}	potentiel d'adsorption par condensation
U_{ooc}	potentiel minimal d'adsorption par condensation correspondant à la pression p_o
U_{oc}^a	potentiel d'adsorption par condensation sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
U_{oc}^p	potentiel d'adsorption par condensation sur une surface en parcelles
U_{oac}^a	potentiel minimal d'adsorption par condensation correspondant à la pression p_a , sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
U_{oac}^p	potentiel minimal d'adsorption par condensation correspondant à la pression p_a , sur une surface en parcelles
U_{oh}^a	potentiel minimal d'adsorption obéissant à la loi de Henry sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
ΔU	barrière de potentiel limitant la mobilité des molécules adsorbées
v	énergie d'interaction latérale entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins
W	volume des micropores rempli à p et à T

W_0	volume total des micropores
Z	distance orthogonale entre le plan de surface de l'adsorbant et le centre d'un atome d'adsorbat
Z_0	distance Z à l'équilibre ($\Phi(Z) = \Phi_0$)
a	constante empirique dans l'équation de MORSE
a, b	constantes du gaz de Van der Waals
c	constante caractéristique du système du terme répulsif de l'équation LENNARD-JONES
c	vitesse de la lumière
c	constante caractérisant l'interaction gaz-solide dans l'équation BET (1.28)
e	charge de l'électron
h	constante de Planck
k	constante de force d'un oscillateur harmonique
k_B	constante de Boltzmann
m	masse d'une molécule

m_e	masse d'un électron
p	pression d'équilibre
p_a	pression à la monocouche BET
p_c	pression de condensation
p_c^a	pression de condensation sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
p_c^p	pression de condensation sur une surface en parcelles
p_m	pression caractéristique du couple adsorbat-adsorbant
p_o	pression de saturation
r	distance entre les centres de deux atomes
r_o	distance d'équilibre (U minimal) entre les centres de deux atomes
z	nombre de sites d'adsorption voisins du site considéré
θ	taux de recouvrement
θ_c	taux de recouvrement de l'isotherme locale admettant une condensation

θ_1	taux de recouvrement de l'isotherme locale
θ_t	taux de recouvrement de l'isotherme totale
θ_1^a	taux de recouvrement de l'isotherme locale sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
θ_t^a	taux de recouvrement de l'isotherme totale sur une surface avec une distribution aléatoire des sites
θ_1^p	taux de recouvrement de l'isotherme locale sur une surface en parcelles
θ_t^p	taux de recouvrement de l'isotherme totale sur une surface en parcelles
ϕ	potentiel d'interaction gaz-solide
ϕ_0	minimum du potentiel d'interaction gaz-solide ($\phi_0 = \phi(z_0)$)
α	polarisabilité électronique
α	analogue bidimensionnel de la constante a du gaz de Van der Waals
β	analogue bidimensionnel de la constante b du gaz de Van der Waals
β	coefficient d'affinité de l'adsorbat (éq. 1.37)
ϵ	minimum du potentiel de paire ($\epsilon = U(r_0)$)

μ	potentiel chimique
$\nu^{\perp}$	fréquence de vibration de l'adsorbat orthogonale à la surface
$\nu^{\parallel}$	fréquence de vibration de l'adsorbat parallèle à la surface
π	pression d'étalement
ρ_0	nombre de centres d'interaction par unité de volume
χ	susceptibilité magnétique
χ	fonction de distribution des potentiels d'adsorption
χ^a	fonction de distribution des potentiels d'adsorption sur une surface avec une répartition aléatoire des sites
χ^p	fonction de distribution des potentiels d'adsorption sur une surface en parcelles
ω	domaine de variation possible du potentiel d'adsorption U_0

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.F. STOECKLI, "Adsorption Physique à l'Interface Gaz-Solide", Neuchâtel, 1976
- [2] P. CAVALLOTTI, S. CARRA, Chim. Ind. (Milan) 58 (11), 774 (1976)
- [3] E.B. SMITH, Annual Reports of the Chem. Soc. 63, 13 (1966)
- [4] F. LONDON, Z. Phys. Chem. B11, 222 (1930)
Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937)
- [5] J.E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. A106, 463 (1924)
- [6] J.C. SLATER, J.G. KIRKWOOD, Phys. Z. 33, 57 (1932)
- [7] A. MUELLER, Proc. Roy. Soc. A154, 624 (1936)
- [8] J.S. ROWLINSON, "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworths, London, 1969
- [9] M. POLANYI, F. LONDON, Naturwiss. 18, 1099 (1930)
- [10] F. RICCA, Nuovo Cimento (supplément 5) 339 (1967)
- [11] S. ROSS et J.P. OLIVIER, "On Physical Adsorption", Interscience Publishers, New York, 1964, p. 226
- [12] réf. [11] p. 149 et 263
- [13] H.F. STOECKLI, "Introduction à la thermodynamique chimique", 2ème édition, Université de Neuchâtel, 1975
- [14] H.F. STOECKLI, Helv. 55, 101 (1972)
- [15] réf. [11] p. 109
- [16] réf. [11] p. 146
- [17] S.J. GREGG et K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1967
- [18] S. BRUNAUER, I.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
- [19] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- [20] I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- [21] G.S. RUSHBROOKE, "Introduction to Statistical Mechanics", Oxford University Press, London, 1949, p. 214

- [22] M.M.DUBININ et L.V. RADUSHKEVICH, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 55, 331 (1947)
M.M. DUBININ et O.P. TIMOFEEV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 55, 137 (1947)
- [23] M. SMISEK et S. CERNY, "Active Carbon", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1970
- [24] A.L. MCCLELLAN et H.F.HARNSBERGER, J. Colloid Interface Sci. 23, 577 (1967)
- [25] M.M. DUBININ, J. Colloid Interface Sci. 23, 487 (1967)
M.M. DUBININ, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 2, Dekker, New York, 1966
- [26] M. POLANYI, Verz. Deut. Phys. Ges. 16, 1012 (1914)
18, 55 (1916)
- [27] A. PERRET, Thèse, Neuchâtel (1977)
- [28] J.-P. HOURIET, Thèse, Neuchâtel (1978)
- [29] M. POLANYI, Z. Electrochem. 26, 370 (1920)
- [30] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz. Khim. 72, 319 (1950)
- [31] M.M. DUBININ, Chem. Rev. 60, 235 (1960)
- [32] P.J. REUCROFT, W.H. SIMPSON et L.A. JONAS, J. Phys. Chem. 75, 3526 (1971)
- [33] M.G. KAGANER, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 116, 251 (1957)
- [34] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 24, 391 (1970)
- [35] G.F. CEROFOLINI, J. Low Temp. Phys. 23, 687 (1976)
- [36] R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM, dans : "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press, London (1939)
- [37] M. VOLMER, Z. physikal. Chem. 115, 253 (1925)
- [38] T.L. HILL, J. Chem. Physics 14, 441 (1946)
- [39] J.H. DE BOER, "The Dynamical Character of Adsorption", Oxford University Press, London (1953)
- [40] J.P. HOBSON, Can. J. Phys. 43, 1934 (1965)
- [41] L.M. DORMANT et A.W. ADAMSON, J. Colloid Interface Sci. 38, 285 (1972)

- [42] A.W. ADAMSON et I. LING, *Advan. Chem. Ser.* 33, 51 (1961)
- [43] S. SOKOLOWSKI, M. JARONIEC et G.F. CEROFOLINI, *Surface Sci.* 47, 429 (1975)
- [44] réf. [21] p. 294
- [45] S.E. HOORY et J.M. PRAUSNITZ, *Surface Sci.* 6, 377 (1967)
- [46] W.A. HOUSE, Ph.D. Thesis, Loughborough, University of Technology (1975)
- [47] J.R. SAMS, Jr., G. CONSTABARIS et G.D. HALSEY, Jr., *J. Chem. Phys.* 36, 1334 (1962)
- [48] J.A. SARKER et D.H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1608 (1962)
- [49] J.D. JOHNSON et M.L. KLEIN, *Trans. Faraday Soc.* 60, 1964 (1964)
- [50] J.R. SAMS, *Mol. Phys.* 9, 17 (1965)
- [51] R. WOLFE et J.R. SAMS, *J. Phys. Chem.* 69, 1129 (1965)
- [52] R. WOLFE et J.R. SAMS, *J. Chem. Phys.* 44, 2181 (1966)
- [53] T.B. MCRURY et J.R. SAMS, *J. Chem. Phys.* 51, 1302 (1969)
- [54] I.D. MORRISON et S. ROSS, *Surface Sci.* 39, 21 (1973)
- [55] W.A. STEELE dans E.A. FLOOD, "The Solid-Gas Interface", Dekker, New York, 1966
- [56] W.A. STEELE, "The Interaction of Gases with Solids", Pergamon Press, Oxford, 1974
- [57] W.A. STEELE et M. ROSS, *J. Chem. Phys.* 35, 850 (1961)
- [58] F. RICCA, *Nuovo Cimento (supplément 5)*, 339 (1967)
- [59] F. RICCA, C. PISANI et E. CARRONE, *J. Chem. Phys.* 51, 4079 (1969)
- [60] G.D. HALSEY, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2693 (1951)
- [61] W.M. CHAMPION et G.D. HALSEY, Jr., *J. Phys. Chem.* 57, 646 (1953); *J. Am. Chem. Soc.* 76, 974 (1954)
- [62] J.M. HONIG, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 58, 741 (1954)
- [63] S. ROSS, *J. Phys. Chem.* 65, 608 (1961)
- [64] S. ROSS et I.D. MORRISON, *Surface Sci.* 52, 103 (1975)

- [65] W.A. HOUSE et M.J. JAYCOCK, J. Colloid Interface Sci. 47, 50 (1974)
- [66] L.B. HARRIS, Surface Sci. 10, 129 (1968)
- [67] L.B. HARRIS, Surface Sci. 13, 377 (1969)
- [68] L.B. HARRIS, Surface Sci. 15, 182 (1969)
- [69] J.B. HOBSON, Can. J. Phys. 43, 1941 (1965)
- [70] T.L. HILL, J. Chem. Phys. 17, 762 (1949)
- [71] F.C. TOMPKINS, Trans. Faraday Soc. 46, 569 (1950)
- [72] W.A. STEELE, J. Phys. Chem. 67, 2016 (1963)
- [73] R.A. PIEROTTI et H.E. THOMAS, Trans. Faraday Soc. 70, 1725 (1973)
- [74] W. RUDZINSKI, L. LAJTAR et A. PATRYKIEJEW, Surface Sci. 67, 195 (1977)
- [75] R. SIPS, J. Chem. Phys. 16, 490 (1948)
R. SIPS, J. Chem. Phys. 18, 1024 (1950)
- [76] J.C.R. WALDSAX, Ph.D. Thesis, Loughborough University of Technology (1970)
- [77] M.J. JAYCOCK et J.C.R. WALOSAX, J. Colloid Interface Sci. 37, 462 (1971)
- [78] W.A. HOUSE et M.J. JAYCOCK, J. Colloid Interface Sci. 59, 252 (1977)
- [79] W.A. HOUSE et M.J. JAYCOCK, Colloid Polym. Sci. 256, 52 (1978)
- [80] B. KINDL, R.A. PACHOVSKY, B.A. SPENCER et B.W. WOJCIECHOWSKI, J.C.S. Faraday I 69, 1162 (1973)
- [81] B. KINDL, B.W. WOJCIECHOWSKI, J.C.S. Faraday I 69, 1926 (1973)
- [82] J.B. HOBSON et R.A. ARMSTRONG, J. Phys. Chem. 67, 2000 (1963)
- [83] G.F. CEROFOLINI, Thin Solid Films 26, 53 (1975)
- [84] G.F. CEROFOLINI, J. Low Temp. Phys. 6, 473 (1972)
- [85] W. RUDZINSKI, communication privée
- [86] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 52, 195 (1975)
- [87] W. RUDZINSKI, A. PATRYKIEJEW et L. LAJTAR, Surface Sci. 77, L 655 (1978)

- [88] A.A. ISIRIKYAN et A.V. KISELEV, J. Chem. Phys. 65, 601 (1961)
- [89] S.C. ABRAHAMS, Acta crystallogr. 8, 661 (1955)
- [90] P. NIGGLI, "Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie", Borntraeger, Berlin, 1927
- [91] S.A. KITCHENER et R.F. STRICKLAND-CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. A245, 93 (1958)
- [92] A.W. CZANCERNA, Vac. Microbalance Tech. 1, 129 (1961)
- [93] S. WEBER, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, No 246 b (1937)
I. YASUMOTO, J. Phys. Chem. 84, 589 (1980)
- [94] G. A. MILLER, J. Phys. Chem. 67, 1359 (1963)
- [95] LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen", sections 13241 et 13242, Bd. I/1, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin (1950 - 1951)
- [96] H. STOECKLI-EVANS et H.F. STOECKLI, Helv. 58, 194 (1975)
- [97] P.M. MORSE, Phys. Review 34, 57 (1929)
- [98] E. A. MOELWYN-HUGHES, "Physical Chemistry", 2nd Ed. Pergamon Press, London, 1961
- [99] W.A. HOUSE et M.J. JAYCOCK, J.C.S. Faraday I 70, 1710 (1974)
- [100] F. SOLLBERGER et F. STOECKLI, Helv. 57, 2327 (1974)
- [101] S. BRUNAUER et P.H. EMMETT, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2682 (1937)
- [102] K. KOERA et Y. ONISHI, J. Jap. Chem. Soc. 32, 356 (1959)
- [103] P.G. HALL et H.F. STOECKLI, Trans. Faraday Soc. 65, 3334 (1969)
- [104] G.F. CEROFOLINI, Thin Solid Films 23, 129 (1974)
- [105] H.F. STOECKLI, J. Colloid Interface Sci. 59, 184 (1977)
- [106] J.P. HOBSON, J. Vacuum Sci. Technol. 3, 281 (1966)
- [107] A. SCHRAM, Suppl. Nuovo Cimento 5, 309 (1967)
- [108] F. RICCA, C. PISANI et E. GARRONE, "Adsorption - Desorption Phenomena", Proc. 2nd Intern. Conf. 1971, p. 111 (1972)
- [109] S.J. GREGG et K.S.W. SING, dans E. MALTIJEVIC, "Surface and Colloid Science", Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. p. 231 (1976)

ANNEXE

Les pages suivantes donnent les couples pression - quantité adsorbée des isothermes expérimentales sur la base desquelles les calculs de ce travail ont été effectués.

ABSORPTION D'ARGON SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L'ISOTHERME: T/K = 76.90

ABSORPTION A LA MONOCOUCHE: NAM/MOL.G-1 = 0.69378E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.31000E-02	0.10000E-08
2	0.67000E-02	0.20000E-08
3	0.10600E-01	0.30000E-08
4	0.15300E-01	0.40000E-08
5	0.20400E-01	0.50000E-08
6	0.26200E-01	0.60000E-08
7	0.32700E-01	0.70000E-08
8	0.39700E-01	0.80000E-08
9	0.46900E-01	0.90000E-08
10	0.55000E-01	0.10000E-07
11	0.72300E-01	0.12000E-07
12	0.10000E+00	0.15000E-07
13	0.16000E+00	0.20000E-07
14	0.22000E+00	0.25000E-07
15	0.29000E+00	0.30000E-07
16	0.37000E+00	0.35000E-07
17	0.45000E+00	0.40000E-07
18	0.54000E+00	0.45000E-07
19	0.64000E+00	0.50000E-07
20	0.75000E+00	0.55000E-07
21	0.87000E+00	0.60000E-07
22	0.98000E+00	0.65000E-07
23	0.11200E+01	0.70000E-07
24	0.12400E+01	0.75000E-07
25	0.13700E+01	0.80000E-07
26	0.14900E+01	0.85000E-07
27	0.16200E+01	0.90000E-07
28	0.17500E+01	0.95000E-07
29	0.18800E+01	0.10000E-06
30	0.24300E+01	0.12000E-06
31	0.30300E+01	0.14000E-06
32	0.37350E+01	0.16000E-06
33	0.44380E+01	0.18000E-06
34	0.51400E+01	0.20000E-06
35	0.59030E+01	0.22000E-06
36	0.68000E+01	0.24000E-06
37	0.76000E+01	0.26000E-06
38	0.84000E+01	0.28000E-06
39	0.93000E+01	0.30000E-06
40	0.10200E+02	0.32000E-06
41	0.10900E+02	0.34000E-06
42	0.11800E+02	0.36000E-06
43	0.12800E+02	0.38000E-06
44	0.13900E+02	0.40000E-06
45	0.15100E+02	0.42000E-06
46	0.16400E+02	0.44000E-06
47	0.17700E+02	0.46000E-06
48	0.19200E+02	0.48000E-06
49	0.20600E+02	0.50000E-06
50	0.22300E+02	0.52000E-06
51	0.24200E+02	0.54000E-06
52	0.26100E+02	0.56000E-06
53	0.28200E+02	0.58000E-06
54	0.30400E+02	0.60000E-06
55	0.32800E+02	0.62000E-06
56	0.35400E+02	0.64000E-06
57	0.38200E+02	0.66000E-06
58	0.41200E+02	0.68000E-06

ADSORPTION D ARGON SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 85.60

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NA/MOL.G-1 = 0.63968E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.13000E-01	0.10000E-08
2	0.29100E-01	0.20000E-08
3	0.46800E-01	0.30000E-08
4	0.70500E-01	0.40000E-08
5	0.10120E+00	0.50000E-08
6	0.14620E+00	0.60000E-08
7	0.18200E+00	0.70000E-08
8	0.22080E+00	0.80000E-08
9	0.26030E+00	0.90000E-08
10	0.30250E+00	0.10000E-07
11	0.40500E+00	0.12000E-07
12	0.57000E+00	0.15000E-07
13	0.76500E+00	0.20000E-07
14	0.11750E+01	0.25000E-07
15	0.15200E+01	0.30000E-07
16	0.18900E+01	0.35000E-07
17	0.22900E+01	0.40000E-07
18	0.26900E+01	0.45000E-07
19	0.31400E+01	0.50000E-07
20	0.36000E+01	0.55000E-07
21	0.40300E+01	0.60000E-07
22	0.45000E+01	0.65000E-07
23	0.49750E+01	0.70000E-07
24	0.54600E+01	0.75000E-07
25	0.59600E+01	0.80000E-07
26	0.64800E+01	0.85000E-07
27	0.70200E+01	0.90000E-07
28	0.75400E+01	0.95000E-07
29	0.80600E+01	0.10000E-06
30	0.10310E+02	0.12000E-06
31	0.13050E+02	0.14000E-06
32	0.16400E+02	0.16000E-06
33	0.19200E+02	0.18000E-06
34	0.22200E+02	0.20000E-06
35	0.25230E+02	0.22000E-06
36	0.28800E+02	0.24000E-06
37	0.32500E+02	0.26000E-06
38	0.36500E+02	0.28000E-06
39	0.40700E+02	0.30000E-06
40	0.45000E+02	0.32000E-06
41	0.49600E+02	0.34000E-06
42	0.54250E+02	0.36000E-06
43	0.58800E+02	0.38000E-06
44	0.63300E+02	0.40000E-06
45	0.68000E+02	0.42000E-06
46	0.72700E+02	0.44000E-06
47	0.77800E+02	0.46000E-06
48	0.83300E+02	0.48000E-06
49	0.89300E+02	0.50000E-06
50	0.95600E+02	0.52000E-06
51	0.10260E+03	0.54000E-06
52	0.11000E+03	0.56000E-06
53	0.11770E+03	0.58000E-06
54	0.12560E+03	0.60000E-06
55	0.13260E+03	0.62000E-06

ADSORPTION D'AZOTE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L'ISOTHERME: T/K = 76.90

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NA/MOL.G-1 = 0.61411E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.32000E-02	0.50000E-09
2	0.61000E-02	0.10000E-08
3	0.12750E-01	0.20000E-08
4	0.20500E-01	0.30000E-08
5	0.28700E-01	0.40000E-08
6	0.38500E-01	0.50000E-08
7	0.49200E-01	0.60000E-08
8	0.62000E-01	0.70000E-08
9	0.73000E-01	0.80000E-08
10	0.86000E-01	0.90000E-08
11	0.10200E+00	0.10000E-07
12	0.13000E+00	0.12000E-07
13	0.17900E+00	0.15000E-07
14	0.27500E+00	0.20000E-07
15	0.39000E+00	0.25000E-07
16	0.51900E+00	0.30000E-07
17	0.65300E+00	0.35000E-07
18	0.79400E+00	0.40000E-07
19	0.94900E+00	0.45000E-07
20	0.11130E+01	0.50000E-07
21	0.12900E+01	0.55000E-07
22	0.14830E+01	0.60000E-07
23	0.16840E+01	0.65000E-07
24	0.18850E+01	0.70000E-07
25	0.21030E+01	0.75000E-07
26	0.23350E+01	0.80000E-07
27	0.25700E+01	0.85000E-07
28	0.28000E+01	0.90000E-07
29	0.33000E+01	0.10000E-06
30	0.44300E+01	0.12000E-06
31	0.56700E+01	0.14000E-06
32	0.70000E+01	0.16000E-06
33	0.84400E+01	0.18000E-06
34	0.10020E+02	0.20000E-06
35	0.11800E+02	0.22000E-06
36	0.13700E+02	0.24000E-06
37	0.15810E+02	0.26000E-06
38	0.18120E+02	0.28000E-06
39	0.20500E+02	0.30000E-06
40	0.23130E+02	0.32000E-06
41	0.26220E+02	0.34000E-06
42	0.29680E+02	0.36000E-06
43	0.33200E+02	0.38000E-06
44	0.37000E+02	0.40000E-06
45	0.41400E+02	0.42000E-06
46	0.45600E+02	0.44000E-06
47	0.51700E+02	0.46000E-06
48	0.58000E+02	0.48000E-06
49	0.65100E+02	0.50000E-06
50	0.73000E+02	0.52000E-06
51	0.81300E+02	0.54000E-06
52	0.89900E+02	0.56000E-06
53	0.98700E+02	0.58000E-06
54	0.10720E+03	0.60000E-06

ABSORPTION D'AZOTE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L'ISOTHERME: T/K = 85.70

ABSORPTION A LA MONOCOUCHE: NAM/MOL.G-1 = 0.56924E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.15100E-01	0.50000E-09
2	0.30300E-01	0.10000E-08
3	0.65500E-01	0.20000E-08
4	0.10820E+00	0.30000E-08
5	0.16600E+00	0.40000E-08
6	0.23300E+00	0.50000E-08
7	0.30280E+00	0.60000E-08
8	0.37000E+00	0.70000E-08
9	0.43700E+00	0.80000E-08
10	0.50700E+00	0.90000E-08
11	0.58500E+00	0.10000E-07
12	0.75100E+00	0.12000E-07
13	0.10200E+01	0.15000E-07
14	0.15370E+01	0.20000E-07
15	0.21000E+01	0.25000E-07
16	0.27500E+01	0.30000E-07
17	0.33500E+01	0.35000E-07
18	0.40500E+01	0.40000E-07
19	0.48000E+01	0.45000E-07
20	0.55300E+01	0.50000E-07
21	0.63500E+01	0.55000E-07
22	0.72100E+01	0.60000E-07
23	0.81000E+01	0.65000E-07
24	0.90300E+01	0.70000E-07
25	0.10050E+02	0.75000E-07
26	0.11130E+02	0.80000E-07
27	0.12250E+02	0.85000E-07
28	0.13470E+02	0.90000E-07
29	0.16230E+02	0.10000E-06
30	0.22310E+02	0.12000E-06
31	0.29450E+02	0.14000E-06
32	0.37500E+02	0.16000E-06
33	0.45300E+02	0.18000E-06
34	0.54700E+02	0.20000E-06
35	0.64800E+02	0.22000E-06
36	0.75300E+02	0.24000E-06
37	0.86600E+02	0.26000E-06
38	0.98100E+02	0.28000E-06
39	0.11020E+03	0.30000E-06
40	0.12260E+03	0.32000E-06
41	0.13500E+03	0.34000E-06
42	0.14750E+03	0.36000E-06
43	0.16020E+03	0.38000E-06
44	0.17350E+03	0.40000E-06
45	0.18640E+03	0.42000E-06
46	0.19930E+03	0.44000E-06
47	0.21230E+03	0.46000E-06
48	0.22520E+03	0.48000E-06
49	0.23820E+03	0.50000E-06
50	0.25110E+03	0.52000E-06
51	0.26400E+03	0.54000E-06
52	0.27680E+03	0.56000E-06
53	0.28960E+03	0.58000E-06

ADSORPTION DE METHANE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 76.80

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NA/MOL.G-1 = 0.68814E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.33200E-02	0.15000E-07
2	0.44100E-02	0.20000E-07
3	0.57500E-02	0.25000E-07
4	0.74000E-02	0.30000E-07
5	0.91900E-02	0.35000E-07
6	0.11120E-01	0.40000E-07
7	0.13130E-01	0.45000E-07
8	0.15200E-01	0.50000E-07
9	0.17380E-01	0.55000E-07
10	0.19690E-01	0.60000E-07
11	0.22130E-01	0.65000E-07
12	0.24700E-01	0.70000E-07
13	0.27370E-01	0.75000E-07
14	0.30110E-01	0.80000E-07
15	0.33180E-01	0.85000E-07
16	0.36200E-01	0.90000E-07
17	0.39200E-01	0.95000E-07
18	0.42500E-01	0.10000E-06
19	0.49200E-01	0.11000E-06
20	0.56300E-01	0.12000E-06
21	0.63600E-01	0.13000E-06
22	0.71200E-01	0.14000E-06
23	0.78800E-01	0.15000E-06
24	0.86800E-01	0.16000E-06
25	0.95300E-01	0.17000E-06
26	0.10440E+00	0.18000E-06
27	0.11370E+00	0.19000E-06
28	0.12320E+00	0.20000E-06
29	0.14300E+00	0.22000E-06
30	0.16320E+00	0.24000E-06
31	0.18150E+00	0.26000E-06
32	0.20150E+00	0.28000E-06
33	0.22200E+00	0.30000E-06
34	0.24350E+00	0.32000E-06
35	0.26550E+00	0.34000E-06
36	0.28900E+00	0.36000E-06
37	0.31300E+00	0.38000E-06
38	0.33750E+00	0.40000E-06
39	0.36300E+00	0.42000E-06
40	0.38900E+00	0.44000E-06
41	0.41700E+00	0.46000E-06
42	0.44600E+00	0.48000E-06
43	0.47700E+00	0.50000E-06
44	0.51300E+00	0.52000E-06
45	0.55750E+00	0.54000E-06
46	0.60950E+00	0.56000E-06
47	0.66300E+00	0.58000E-06
48	0.72100E+00	0.60000E-06
49	0.78600E+00	0.62000E-06
50	0.86400E+00	0.64000E-06
51	0.94300E+00	0.66000E-06
52	0.10260E+01	0.68000E-06

ADSORPTION DE METHANE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 79.50

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NA/MOL.G-1 = 0.71802E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.51000E-02	0.15000E-07
2	0.70800E-02	0.20000E-07
3	0.92200E-02	0.25000E-07
4	0.11610E-01	0.30000E-07
5	0.14400E-01	0.35000E-07
6	0.17420E-01	0.40000E-07
7	0.20550E-01	0.45000E-07
8	0.23900E-01	0.50000E-07
9	0.27530E-01	0.55000E-07
10	0.31400E-01	0.60000E-07
11	0.35100E-01	0.65000E-07
12	0.40000E-01	0.70000E-07
13	0.44300E-01	0.75000E-07
14	0.49000E-01	0.80000E-07
15	0.53800E-01	0.85000E-07
16	0.58600E-01	0.90000E-07
17	0.63800E-01	0.95000E-07
18	0.68900E-01	0.10000E-06
19	0.79600E-01	0.11000E-06
20	0.90800E-01	0.12000E-06
21	0.10220E+00	0.13000E-06
22	0.11670E+00	0.14000E-06
23	0.12680E+00	0.15000E-06
24	0.14100E+00	0.16000E-06
25	0.15520E+00	0.17000E-06
26	0.17080E+00	0.18000E-06
27	0.18400E+00	0.19000E-06
28	0.19900E+00	0.20000E-06
29	0.23000E+00	0.22000E-06
30	0.26400E+00	0.24000E-06
31	0.29800E+00	0.26000E-06
32	0.33300E+00	0.28000E-06
33	0.36900E+00	0.30000E-06
34	0.40600E+00	0.32000E-06
35	0.44400E+00	0.34000E-06
36	0.48100E+00	0.36000E-06
37	0.51800E+00	0.38000E-06
38	0.55600E+00	0.40000E-06
39	0.59700E+00	0.42000E-06
40	0.64100E+00	0.44000E-06
41	0.68900E+00	0.46000E-06
42	0.73900E+00	0.48000E-06
43	0.79100E+00	0.50000E-06
44	0.85000E+00	0.52000E-06
45	0.91500E+00	0.54000E-06
46	0.98300E+00	0.56000E-06
47	0.10780E+01	0.58000E-06
48	0.11650E+01	0.60000E-06
49	0.12100E+01	0.62000E-06
50	0.13770E+01	0.64000E-06
51	0.15050E+01	0.66000E-06
52	0.16450E+01	0.68000E-06
53	0.18050E+01	0.70000E-06

ADSORPTION DE NEOPENTANE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 253.15

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NA/MOL.G-1 = 0.24571E-06

J	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.11300E+00	0.50000E-09
2	0.22300E+00	0.10000E-08
3	0.33400E+00	0.15000E-08
4	0.44500E+00	0.20000E-08
5	0.55600E+00	0.25000E-08
6	0.66800E+00	0.30000E-08
7	0.77800E+00	0.35000E-08
8	0.88700E+00	0.40000E-08
9	0.99800E+00	0.45000E-08
10	0.11080E+01	0.50000E-08
11	0.12180E+01	0.55000E-08
12	0.13300E+01	0.60000E-08
13	0.14390E+01	0.65000E-08
14	0.15500E+01	0.70000E-08
15	0.16600E+01	0.75000E-08
16	0.17720E+01	0.80000E-08
17	0.18820E+01	0.85000E-08
18	0.19920E+01	0.90000E-08
19	0.21020E+01	0.95000E-08
20	0.22130E+01	0.10000E-07
21	0.32200E+01	0.15000E-07
22	0.44300E+01	0.20000E-07
23	0.55400E+01	0.25000E-07
24	0.66500E+01	0.30000E-07
25	0.77400E+01	0.35000E-07
26	0.88700E+01	0.40000E-07
27	0.99900E+01	0.45000E-07
28	0.11090E+02	0.50000E-07
29	0.12220E+02	0.55000E-07
30	0.13370E+02	0.60000E-07
31	0.14500E+02	0.65000E-07
32	0.15640E+02	0.70000E-07
33	0.16800E+02	0.75000E-07
34	0.17980E+02	0.80000E-07
35	0.19170E+02	0.85000E-07
36	0.20360E+02	0.90000E-07
37	0.21580E+02	0.95000E-07
38	0.22820E+02	0.10000E-06
39	0.25300E+02	0.11000E-06
40	0.27850E+02	0.12000E-06
41	0.30420E+02	0.13000E-06
42	0.33300E+02	0.14000E-06
43	0.36250E+02	0.15000E-06
44	0.39300E+02	0.16000E-06
45	0.42600E+02	0.17000E-06
46	0.45900E+02	0.18000E-06
47	0.49300E+02	0.19000E-06
48	0.52800E+02	0.20000E-06
49	0.56250E+02	0.21000E-06
50	0.59800E+02	0.22000E-06
51	0.63300E+02	0.23000E-06
52	0.66700E+02	0.24000E-06

ADSORPTION DE NEOPENTANE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 263.15

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NAM/MOL.G-1 = 0.25132E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.22000E+00	0.50000E-09
2	0.42500E+00	0.10000E-08
3	0.61300E+00	0.15000E-08
4	0.79800E+00	0.20000E-08
5	0.98200E+00	0.25000E-08
6	0.11550E+01	0.30000E-08
7	0.13230E+01	0.35000E-08
8	0.14920E+01	0.40000E-08
9	0.16610E+01	0.45000E-08
10	0.18320E+01	0.50000E-08
11	0.20020E+01	0.55000E-08
12	0.21700E+01	0.60000E-08
13	0.23400E+01	0.65000E-08
14	0.25090E+01	0.70000E-08
15	0.26790E+01	0.75000E-08
16	0.28490E+01	0.80000E-08
17	0.30180E+01	0.85000E-08
18	0.31880E+01	0.90000E-08
19	0.33570E+01	0.95000E-08
20	0.35260E+01	0.10000E-07
21	0.52400E+01	0.15000E-07
22	0.69300E+01	0.20000E-07
23	0.86700E+01	0.25000E-07
24	0.10380E+02	0.30000E-07
25	0.12090E+02	0.35000E-07
26	0.13830E+02	0.40000E-07
27	0.15570E+02	0.45000E-07
28	0.17280E+02	0.50000E-07
29	0.19030E+02	0.55000E-07
30	0.20840E+02	0.60000E-07
31	0.22650E+02	0.65000E-07
32	0.24450E+02	0.70000E-07
33	0.26260E+02	0.75000E-07
34	0.28080E+02	0.80000E-07
35	0.29990E+02	0.85000E-07
36	0.31920E+02	0.90000E-07
37	0.33890E+02	0.95000E-07
38	0.35940E+02	0.10000E-06
39	0.40200E+02	0.11000E-06
40	0.44300E+02	0.12000E-06
41	0.48800E+02	0.13000E-06
42	0.53300E+02	0.14000E-06
43	0.58200E+02	0.15000E-06
44	0.63000E+02	0.16000E-06
45	0.68100E+02	0.17000E-06
46	0.73200E+02	0.18000E-06
47	0.78300E+02	0.19000E-06
48	0.83700E+02	0.20000E-06
49	0.89200E+02	0.21000E-06
50	0.94700E+02	0.22000E-06
51	0.10010E+03	0.23000E-06
52	0.10530E+03	0.24000E-06
53	0.11000E+03	0.25000E-06

ADSORPTION DE NEOPENTANE SUR LE SOUFRE-ALPHA(111)

TEMPERATURE DE L ISOTHERME: T/K = 273.15

ADSORPTION A LA MONOCOUCHE: NAM/MOL.G-1 = 0.23776E-06

I	P/TORR	NA/MOL.G-1
1	0.28900E+00	0.50000E-09
2	0.56000E+00	0.10000E-08
3	0.83200E+00	0.15000E-08
4	0.11080E+01	0.20000E-08
5	0.13820E+01	0.25000E-08
6	0.16490E+01	0.30000E-08
7	0.19110E+01	0.35000E-08
8	0.21730E+01	0.40000E-08
9	0.24330E+01	0.45000E-08
10	0.26980E+01	0.50000E-08
11	0.29670E+01	0.55000E-08
12	0.32150E+01	0.60000E-08
13	0.34620E+01	0.65000E-08
14	0.37110E+01	0.70000E-08
15	0.40000E+01	0.75000E-08
16	0.42400E+01	0.80000E-08
17	0.45000E+01	0.85000E-08
18	0.47600E+01	0.90000E-08
19	0.50200E+01	0.95000E-08
20	0.52600E+01	0.10000E-07
21	0.79100E+01	0.15000E-07
22	0.10530E+02	0.20000E-07
23	0.13240E+02	0.25000E-07
24	0.16210E+02	0.30000E-07
25	0.19030E+02	0.35000E-07
26	0.21840E+02	0.40000E-07
27	0.24640E+02	0.45000E-07
28	0.27630E+02	0.50000E-07
29	0.30810E+02	0.55000E-07
30	0.33920E+02	0.60000E-07
31	0.36800E+02	0.65000E-07
32	0.40000E+02	0.70000E-07
33	0.43250E+02	0.75000E-07
34	0.46600E+02	0.80000E-07
35	0.49800E+02	0.85000E-07
36	0.53200E+02	0.90000E-07
37	0.56400E+02	0.95000E-07
38	0.59800E+02	0.10000E-06
39	0.66600E+02	0.11000E-06
40	0.76700E+02	0.12000E-06
41	0.81100E+02	0.13000E-06
42	0.89100E+02	0.14000E-06
43	0.97300E+02	0.15000E-06
44	0.10570E+03	0.16000E-06
45	0.11420E+03	0.17000E-06
46	0.12280E+03	0.18000E-06
47	0.13150E+03	0.19000E-06
48	0.14000E+03	0.20000E-06
49	0.14810E+03	0.21000E-06
50	0.15600E+03	0.22000E-06
51	0.16380E+03	0.23000E-06