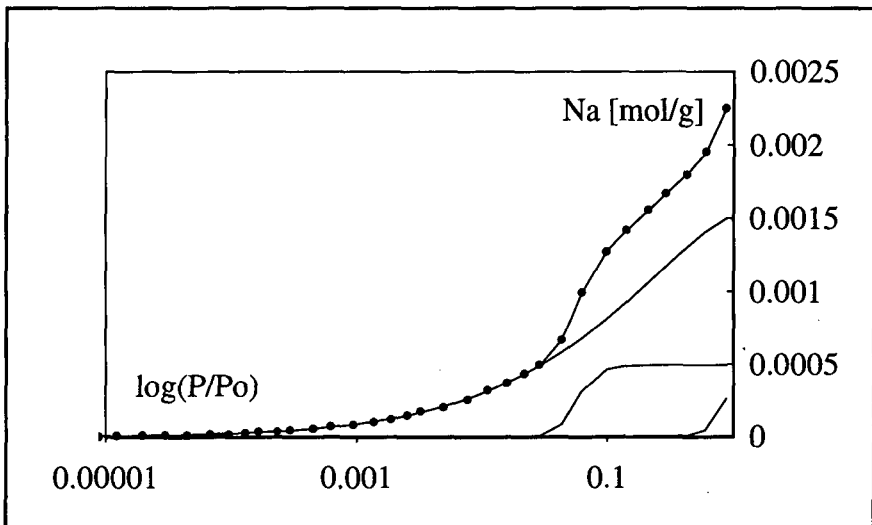


# Développement et application d'une méthode généralisée pour l'adsorption solide-liquide et solide-gaz



Thèse présentée à la faculté des Sciences par

Laurent Currit

Chimiste diplômé  
de l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du grade  
de Docteur ès Sciences

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Développement et application d'une méthode généralisée  
pour l'adsorption solide-liquide et solide-gaz

de M. Laurent Currit

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

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

Messieurs F. Stoeckli, R. Tabacchi, A. Lavanchy (Berne)  
et J.-B. Donnet (Mulhouse)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 17 janvier 1996

Le doyen:



R. Dändliker

*A mes parents*

*A Annemarie*

*A Steve*

## Préambule

Le présent travail a été effectué de septembre 1990 à mars 1995 dans les laboratoires du département de chimie-physique de l'Université de Neuchâtel, dirigés par le Prof. F. Stoeckli. Qu'il soit ici remercié de la confiance qu'il m'a accordée, de l'intérêt qu'il a porté à mon travail et du soutien qu'il m'a octroyé en maintes circonstances. Les nombreux échanges que nous avons eu concernant ce travail mais aussi en rapport avec d'autres activités ont été très enrichissants et ont rendu mon travail agréable dans ce département.

Mes remerciements vont également à MM. les Professeurs J.-B. Donnet et R. Tabacchi ainsi qu'au Dr. A. Lavanchy pour avoir pris part au jury de ce travail auprès du Prof. Stoeckli et d'y avoir consacré une partie de leur temps.

Ma gratitude est aussi adressée à Mme le Prof. H. Stoeckli-Evans pour les conseils dans les domaines cristallographiques et informatiques ainsi qu'à mes collègues L. Ballerini, P. Rebstein, D. Huguenin et A. Laederach pour leur disponibilité et leur collaboration pendant tout ou partie des cinq ans que j'ai passé avec eux.

Que soient remerciés également tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail ainsi que l'Etat de Neuchâtel pour m'avoir octroyé un poste d'assistant.

## Objectifs

L'étude de l'adsorption par les solides poreux est très répandue et de nombreux laboratoires en ont fait leur sujet de recherche, principalement sous l'influence de l'école de *M. M. DUBININ* à Moscou. Le laboratoire de Neuchâtel, sous la direction du Prof. *F. STOECKLI* s'est spécialisé dans l'études des phénomènes physico-chimiques de surface, en particulier celle des charbons actifs et des noirs de carbone.

Les théories développées et appliquées avec succès à ces types de surface sont largement répandues et ont été maintes fois vérifiées expérimentalement. Nous nous sommes attachés dans ce travail à étendre et vérifier la validité de la relation de *DUBININ-ASTAKHOV (DA)* à l'adsorption sur divers solides microporeux, correspondant dans une vision plus large à une tentative de généralisation de la description des isothermes d'adsorption par cette relation.

L'extension de l'analyse des isothermes d'adsorption par une somme d'équations *DA* nous a permis d'aborder l'aspect des contributions électrostatiques dans les interactions adsorbat-adsorbant. Dans ce cas, les contributions énergétiques des moments dipolaires et quadripolaires des adsorbats ont été étudiées par le biais des enthalpies d'immersion et des coefficients d'affinité.

Des comparaisons avec d'autres méthodes (*DR, DA, BET,  $\alpha$ -plot*) ont montré les possibilités de cette méthode.

## Table des matières

<b>Première partie: Introduction</b> .....	1
1.1. LES ADSORBANTS .....	3
1.1.1. Les adsorbants carbonés.....	3
1.1.2. Les matériaux non carbonés.....	6
1.2. ADSORPTION: LES PRINCIPES.....	16
1.2.1. Quelques définitions.....	16
1.2.2. Généralités.....	16
1.2.3. Classification des adsorbants et adsorbats.....	17
<b>Deuxième partie: Théorie</b> .....	19
2.1. L'INTÉRACTION SOLIDE-GAZ ET SOLIDE-LIQUIDE.....	21
2.1.1. Energie potentielle d'interaction .....	21
2.1.2. Thermodynamique de l'adsorption.....	25
2.2. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET LEUR DESCRIPTION, LIEN AVEC LES CARACTÉRISTIQUES DES SOLIDES POREUX.....	29
2.2.1. Micro, méso et macroporosité.....	29
2.2.2. Les modèles de base.....	30
2.2.3. Distribution énergétique des sites .....	39
2.2.4. Distribution de microporosité .....	42
2.3. LA DÉTERMINATION DE LA VALEUR DES SURFACES.....	43
2.3.1. La comparaison d'isotherme.....	43
2.3.2. La décomposition d'isotherme .....	43
2.3.3. Le $t$ -plot de De Boer .....	44
2.3.4. La courbe $\alpha$ ( $\alpha$ -plot) .....	44
2.3.5. Les surfaces de référence .....	44
2.4. LA CALORIMÉTRIE D'ADSORPTION.....	45
2.4.1. La calorimétrie d'immersion .....	45
2.4.2. La calorimétrie d'adsorption en phase vapeur .....	46
2.5. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION .....	47
2.5.1. Les lois de Fick .....	47

2.5.2. La loi d'Elovitch .....	50
2.6. DÉVELOPPEMENTS DE L'ÉQUATION DA.....	50
2.7. LE COEFFICIENT FRACTAL .....	54
2.7.1. Auto-similarité.....	56
2.7.2. Méthodes de calcul de $D$ .....	56
2.7.3. Surfaces fractales et adsorption .....	57
<b>Troisième partie: Analyse numérique .....</b>	<b>63</b>
3.1. LES SOURCES D'ERREUR .....	65
3.2. MODELISATION DE DONNEES .....	66
3.2.1. La méthode de Levenberg-Marquardt .....	68
3.2.2. La méthode du Simplex.....	69
3.2.3. La recuisson simulée .....	70
3.2.4. Le lissage de courbes .....	72
3.2.5. Dérivation numérique.....	72
3.3. MODELISATION ET RECHERCHE DE PARAMETRES POUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	73
<b>Quatrième partie: Technique .....</b>	<b>77</b>
4.1. ADSORPTION STATIQUE.....	79
4.2. CALORIMETRIE D'IMMERSION.....	80
4.3. CALORIMETRIE EN PHASE VAPEUR .....	82
4.4. PREADSORPTION .....	82
4.5. CINÉTIQUES D'ADSORPTION.....	83
<b>Cinquième partie: Résultats et discussion .....</b>	<b>85</b>
5.1. ZEOLITE <i>RHO</i> .....	87
5.2. ZEOLITE <i>13X</i> .....	101
5.3. MONTMORILLONITE <i>APM</i> .....	108

5.4. CHARBONS ACTIFS ET NOIRS DE CARBONE .....	113
5.4.1. Charbons actifs .....	113
5.4.2. Noirs de carbone non poreux .....	116
5.5. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES .....	119
<b>Sixième partie: Conclusion .....</b>	<b>123</b>
<b>Septième partie: Bibliographie.....</b>	<b>129</b>
<b>Huitième partie: Annexes .....</b>	<b>143</b>
<b>Neuvième partie: Publications .....</b>	<b>151</b>

*It frequently happens, that in the ordinary affairs and occupations of life, opportunities present themselves of contemplating some of the most curious operations of Nature....I have frequently had occasion to make this observation; and am persuaded that a habit of keeping the eyes open to every thing that is going on in the ordinary course of the business of life has oftener led, as it were by accident, or in the playful excursions of the imagination... to useful doubts, and sensible schemes for investigation and improvement, than all the more intense meditations of philosophers, in the hours expressly set aside for study.*

*Benjamin, Count of Rumford*

## PREMIERE PARTIE

---

### INTRODUCTION

1299

Les adsorbants en général et les charbons actifs en particulier sont d'un grand intérêt pour l'industrie. Leurs caractéristiques (surface, volume microporeux, structure, réactivité...) demandent à être étudiées précisément en fonction des besoins industriels croissants (récupération, traitement des eaux usées, purification, décoloration, déodorisation, filtration, catalyse...).

La mise au point de méthodes de caractérisation simples d'emploi et ayant un caractère général possède ainsi un très grand intérêt. Dans ce travail, nous sommes attachés à un développement théorique et pratique de méthodes de caractérisation permettant d'obtenir un grand nombre d'information à partir d'un minimum de mesures. Cette approche devrait permettre en outre d'aborder différents adsorbats et adsorbants avec des résultats fiables.

## **1.1. LES ADSORBANTS**

Dans ce travail, nous avons utilisé des adsorbants carbonés et non carbonés pour appliquer nos méthodes et vérifier ainsi leur validité dans différentes conditions.

### **1.1.1. LES ADSORBANTS CARBONÉS** [1,2,3]

La terminologie recommandée est fixée par IUPAC [4]. Parmi les adsorbants carbonés nous trouvons les charbons actifs, les noirs de carbone et les fibres de carbone. Les étapes conduisant à ces adsorbants sont décrites à la fig. 1.

#### **i) Les charbons actifs**

La majeure partie des produits contenant du carbone est susceptible de fournir un charbon actif après un certain nombre d'étapes de transformations.

*La première étape*, visant à éliminer les substances volatiles est la pyrolyse [5]. Elle est complète entre 400 et 600°C et le matériel obtenu contient environ 80% de charbon. Cette étape est très importante car la structure poreuse initiale se forme pendant le processus. Trois paramètres influencent le résultat de la pyrolyse:

- la vitesse de chauffage du four (1-200°C/min)
- la température finale
- le temps de résidence dans le four (1-3 heures)

La deuxième étape est la carbonisation ( $T=600-800^{\circ}\text{C}$ ). Cette étape est parfois nécessaire pour que le produit s'enrichisse en carbone (élimination des restes de matières volatiles) [6]. Les charbons d'origine minérale peuvent aussi être carbonisés, ainsi que la tourbe. Si lors de cette étape le charbon passe par un état plastique, le carbonisat est appelé "char". En général seuls les charbons dits bitumineux (Fig. 1.) forment des "chars".

La dernière étape est l'activation. On en distingue deux types: l'activation physique et l'activation chimique.

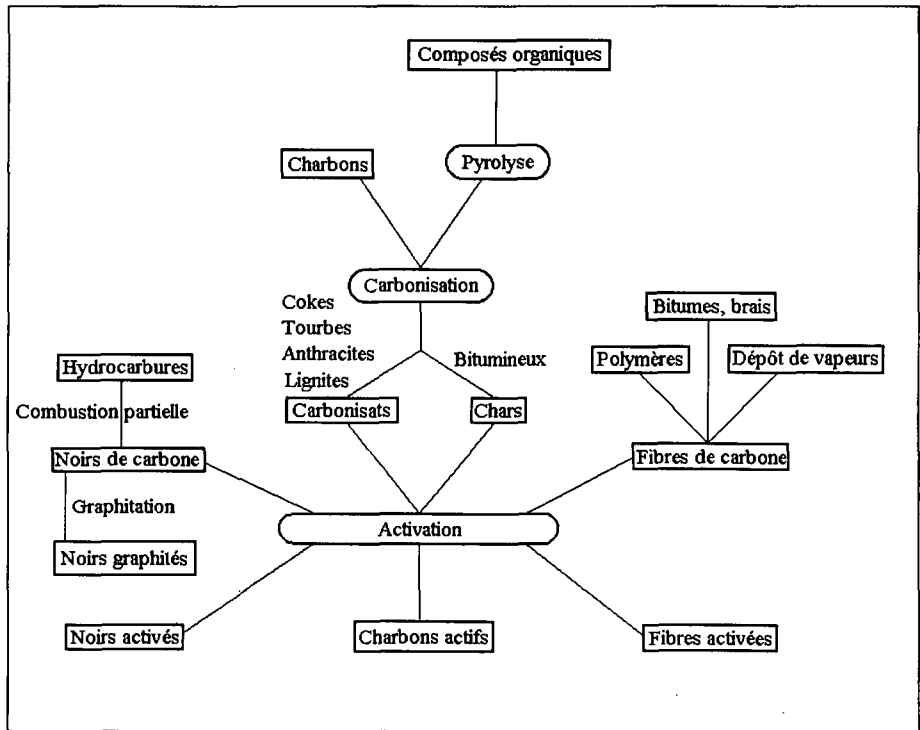


Fig. 1: Schéma général du processus de fabrication des adsorbants carbonés.

L'activation physique a lieu à des températures entre  $800$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  en présence de gaz oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (processus endothermique) ou l'oxygène (air, processus exothermique). Pendant ce processus, la structure microporeuse se développe par élargissement des pores existants [5]. Le degré d'activation d'un charbon est exprimé par le "burn-off" qui est en pourcent la perte de poids lors de l'activation par rapport à la masse initiale de carbonisat:

$$\text{Burn-off (\%)} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{m_f}{m_i} \right)$$

$m_f$  = masse finale

$m_i$  = masse initiale

L'activation chimique met en oeuvre une oxydation de la surface par des solutions d'agents oxydants tels que l'ozone, l'acide nitrique, le permanganate de potassium, le brome, le bichromate d'argent, le peroxydisulfate de potassium ou encore l'eau oxygénée. En général, une oxydation menée de cette manière produit une modification importante de la structure physique telle que la porosité [7].

## ii) Les noirs de carbone

Le noir de carbone est le produit d'une combustion incomplète de produits organiques. Sa production est relativement simple et l'on peut distinguer différents modes de production:

- processus en four (le plus utilisé)
- processus thermiques
- processus à canaux

Ces différents procédés conduisent à des noirs de carbone différents, surtout en fonction des produits de départ (gaz naturel, acétylène, oléfines, polyaromatiques). Il existe un système de classification des noirs basés sur une notation à 4 lettres et chiffres, la norme ASTM [7,8].

En général le noir de carbone se trouve sous forme de granules obtenus par pelletisation. Ces agglomérats peuvent être détruits, le noir de carbone se trouvant alors sous forme d'agrégats de particules. La surface des noirs de carbone est constituée par des zones organisées (cristallites) et par des zones amorphes. Cette surface peut être traitée chimiquement ou physiquement par une oxydation ou une réduction.

## iii) Les fibres de carbone

Il existe deux méthodes de production des fibres de carbone:

- A partir de polymères, en particulier le polyacrylonitrile, en trois étapes importantes:
  - le "spinning" ou tirage d'un fil de polymère à partir d'une solution de celui-ci
  - stabilisation ou conversion de la fibre sous forme non fusible et qui peut résister à haute température (1000°C environ)

- carbonisation à 1000°C environ pour former les fibres de carbone.

D'autres traitements sont possibles ensuite, suivant la qualité et la résistance voulue de la fibre

- Par un procédé appelé CCVD (*Catalytic Chemical Vapour Deposition*). Les filaments croissent par dépôt catalytique de vapeurs obtenues par la décomposition d'hydrocarbures à haute température (entre 300 et 2500°C).
- Procédés à partir de brais (bitumineux).

Le diamètre des filaments varie de 100 nm à plusieurs centaines de micromètres. En général la section est circulaire, mais des exemples de filaments hélicoïdaux peuvent être trouvés. [9].

### **1.1.2. LES MATERIAUX NON CARBONES**

Parmi les matériaux poreux, ceux qui ne contiennent pas de carbone sont nombreux. Dans ce travail, nous avons eu l'occasion d'étudier l'adsorption sur les zéolithes et les montmorillonites.

#### **i) Les zéolithes [10,11]**

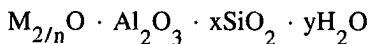
Les applications industrielles des zéolithes sont très diverses, on les trouve par exemple dans la composition des verres isolants et dans les produits de nettoyage (lessives). Mais l'utilisation la plus importante est la catalyse, en tant que telle ou comme support pour un catalyseur. Dans les années 60, l'apparition des zéolithes au niveau industriel a révolutionné les techniques des raffineries pétrolières avec le craquage catalytique (FCC : Fluid Catalytic Cracking). Dans ce domaine, l'utilisation la plus importante des zéolithes est le procédé MTG (Methanol To Gasoline), qui est la transformation du méthanol en essence pour voitures.

#### **Considérations générales de structure**

Il existe plusieurs définitions des zéolithes. Celle qui nous semble la plus simple et la plus complète est celle de BRECK [12]:

*"Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés à structure squelettique, naturels ou de synthèse, contenant des cations alcalins ou alcalino-terreux".*

Les zéolithes sont caractérisées par la formule empirique:



On connaît près de 40 zéolithes naturelles, qu'on trouve surtout à l'ouest des Etats-Unis, sous forme d'énormes gisements sédimentaires (Erionite, Chabasite, Clinoptilolithe, Mordenite).

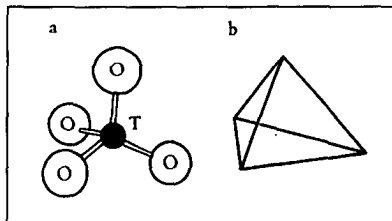


Fig. 2 Le tétraèdre: bloc élémentaire pour la construction des zéolithes.

Les zéolithes naturelles sont utilisées depuis fort longtemps comme matériaux de construction ou de remplissage dans l'industrie du papier par exemple, mais dans ces applications leurs propriétés spécifiques comme adsorbants sont peu employées. Pour la plupart des applications faisant appel aux propriétés d'adsorption des zéolithes, on utilise des zéolithes de synthèse.

Pour comprendre les possibilités multiples d'application de ces matériaux particuliers que sont les zéolithes, il faut en étudier la structure.

Ces structures cristallines se composent de blocs. Le bloc le plus élémentaire de construction (Primary Binding Unit : PBU) est constitué d'unités tétraédriques contenant au centre un ion  $Al^{3+}$  ou  $Si^{4+}$  et quatre atomes d'oxygène placés aux sommets (fig. 2).

Le bloc structural supérieur (Secondary Binding Unit : SBU) est obtenu en pontant de différentes manières des blocs élémentaires. On connaît les 9 constructions distinctes qui sont représentées à la fig. 3.

En combinant ces différents blocs, on obtient divers polyèdres (Tertiary Binding Unit: TBU) (fig. 4) qui, combinés entre eux, forment le réseau cristallin de la zéolithe.

Si on assemble par exemple plusieurs polyèdres du type a de la fig. 4 (cage  $\beta$ ), on obtient une structure très connue sous le nom de zéolithe A. Au centre d'une structure composée par 8 de ces polyèdres, il apparaît une nouvelle structure, un peu plus grande en volume que le polyèdre initial. Cette structure, nommée cage  $\alpha$  est représentée sous la lettre b de la fig. 4. Elle se retrouve fréquemment comme unité de construction pour d'autres zéolithes.

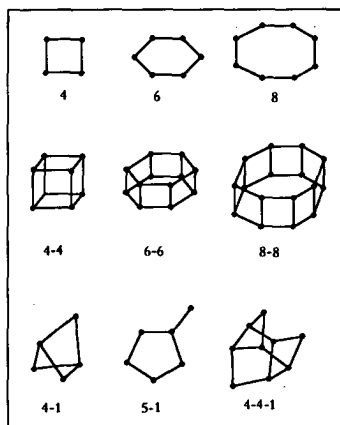


Fig. 3: Les 9 assemblages connus du bloc primaire.

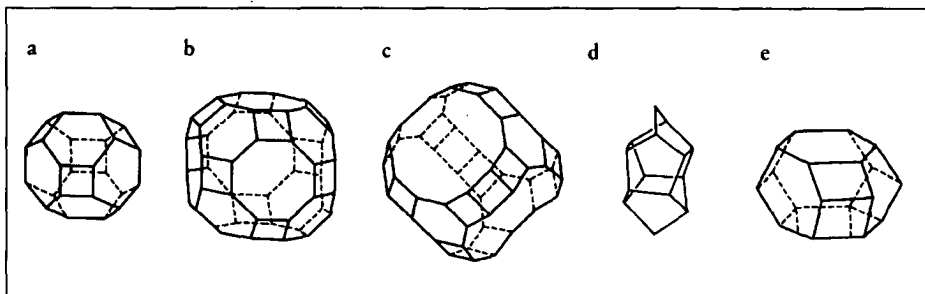


Fig 4: Les polyèdres en tant qu'unité tertiaire de construction des zéolithes. a) cage  $\beta$ , unité de construction dans la zéolithe A et la zéolithe X; b) cage  $\alpha$ , volume intérieur des zéolithes A, Rho et ZK; c) volume intérieur de la zéolithe X; d) Polyèdre composé de surfaces pentagonales comme unité de construction de la zéolithe ZSM-5; e) cage cancrinite en tant qu'unité de construction de la zéolithe L, de l'Erionite et de l'Offretite.

Les figures 5 et 6 ci-dessous représentent respectivement les structures de la zéolithe A et de la Faujasite, deux zéolithes très utilisées.

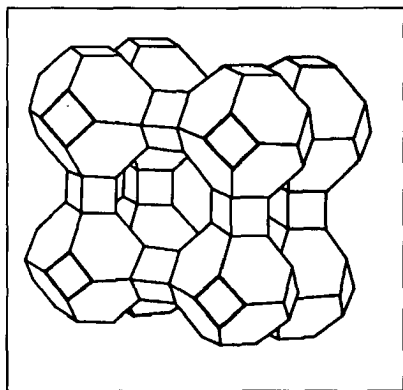


Fig. 5: Schéma de base de la structure de la zéolithe A.

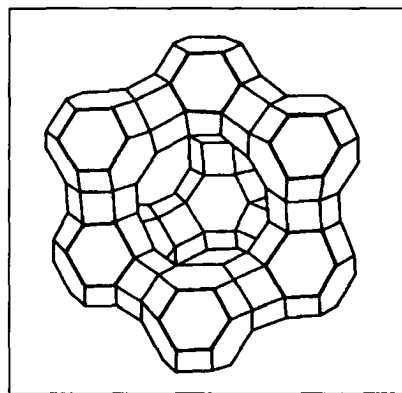


Fig. 6: Schéma de base de la construction de la Faujasite.

Dans la Faujasite, ces structures initiales cuboctaédriques sont assemblées par les faces hexagonales. La cage intérieure est encore plus grande que la cage  $\alpha$ .

Avec le polyèdre d de la fig. 4, on peut construire des chaînes qui, reliées entre elles de différentes manières, forment la structure de la zéolithe ZSM 5 et ZSM 11 (fig. 7).

Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, on obtient un système de pores bidimensionnel traversé par des canaux en zig-zag (fig. 8a). Dans la zéolithe ZSM-11, les canaux linéaires se croisent (fig. 8b). La mordenite, par contre, a un système de pores à une dimension (fig. 9), de même que la zéolithe L. (fig. 10).

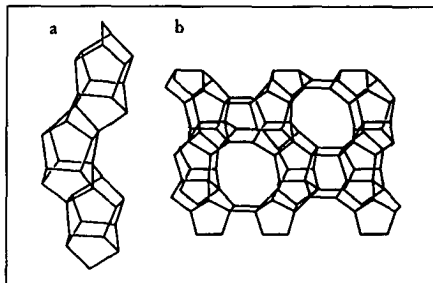


Fig. 7: Chaînes (a) entrant dans la formation de la structure de la zéolithe ZSM 5 (b).

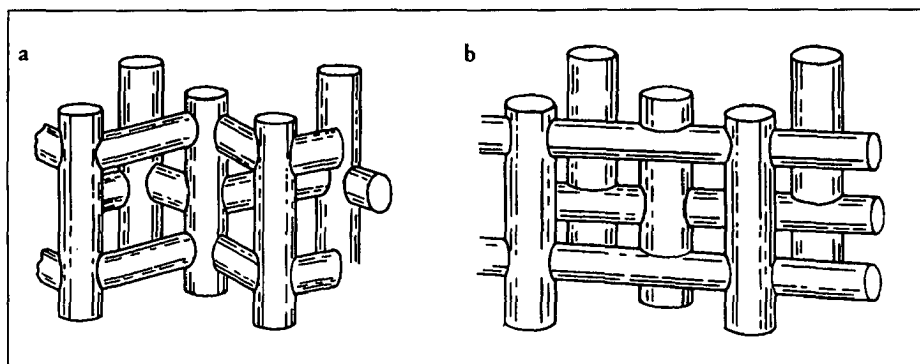


Fig. 8: Structure en canaux des pores de la zéolithe ZSM-5 (a) et ZSM-11 (b)

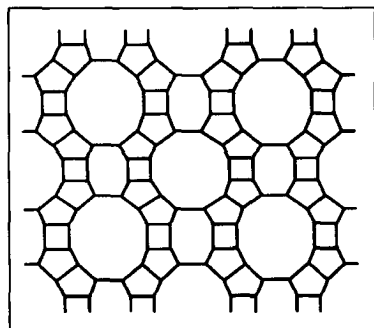


Fig. 9: Coupe à travers la structure de la Mordenite. L'ouverture est formée par un polygone à 12 côtés.

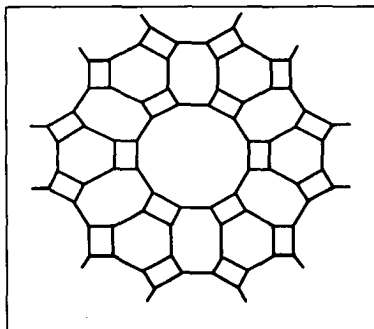


Fig. 10: Coupe à travers la structure de la zéolithe L. Le pore presque circulaire est formé à partir d'un polygone régulier à 12 côtés.

La table I donne la composition, l'ouverture des pores ainsi que le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pour les zéolithes les plus courantes.

Zéolithe	Composition de la maille élémentaire	Ouverture des pores [Å]	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [mol/mol]
A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	4.1	2.0 - 2.5
X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$	7.4	2.0 - 3.0
Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$	7.4	3.0 - 6.0
L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$	7.1	6.0 - 10.0
Mordenite	$\text{Na}_{87}[(\text{AlO}_2)_{87}(\text{SiO}_2)_{393}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	6.7 x 7.0	8.0 - 10.0
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{38}[(\text{AlO}_2)_{41}(\text{SiO}_2)_{91,9}]$	5.4 x 5.6; 5.1 x 5.5	30 - ∞
ZSM 11	$\text{Na}_{0,1}\text{H}_{17}[(\text{AlO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_2)_{94,2}]$	5.1 x 5.5; 5.1 x 5.5	25 - ∞

Table I: Quelques données structurales et de composition pour des zéolithes courantes.

De manière à illustrer la structure particulière des pores des zéolithes, la fig. 11 compare l'ouverture des pores (diamètre) pour différentes zéolithes.

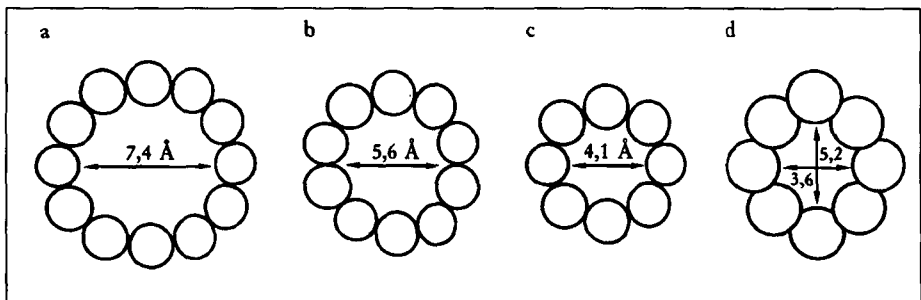


Fig. 11: Comparaison de l'ouverture des pores pour différentes zéolithes: a) ouverture à 12 atomes d'oxygène pour la Faujasite; b) ouverture à 10 atomes d'oxygène pour ZSM-5; c) ouverture à 8 sommets pour la zéolithe A; d) ouverture elliptique à 6 atomes d'oxygène pour l'Erionite.

On distingue trois types de zéolithes, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène à l'ouverture des pores:

Porosité	Nb d'atomes O à l'ouverture	Exemple
petite	$\leq 8$	Zéolithe A
moyenne	$= 10$	ZSM 5
grande	$\geq 12$	Faujasite

Table II: Classification de la porosité des zéolithes

La formule empirique et les formules de la table I montrent que les zéolithes contiennent d'autres cations métalliques à côté de l'aluminium et du silicium. Ces cations compensent la perte de charge due à l'aluminium. Dans l'état hydraté de la zéolithe, ces cations sont mobiles et se laissent facilement échanger.

### Considérations sur la synthèse des zéolithes

Des recherches systématiques ont été entreprises dès 1940, essentiellement par Barrer et plus tard par les laboratoires de recherche de l'industrie.




Pour la synthèse des zéolithes, on part d'une solution alcaline aqueuse de sels de silicium et d'aluminium et l'on distingue trois types de synthèses:

- La synthèse en gel
- La synthèse par remplacement de minéraux
- La synthèse en présence de cations ou de structures organiques

Le dernier type est, en fait, un cas particulier de la synthèse en gel et la deuxième méthode est peu importante du point de vue technique. La première étape pour la synthèse d'une zéolithe est pour les 3 types cités, la formation du gel réactif. La structure de la zéolithe à la fin de la réaction dépend de plusieurs facteurs:

- Composition du mélange réactionnel
- Réactivité de la source de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Nature du cation
- Effet mimétique que peut engendrer le cation ou la molécule organique

Pour plusieurs nouvelles structures zéolithiques, les synthèses en présence de cations ou de molécules organiques ont une grande importance (table III).

Zéolithe	Cation organique
ZSM-5	$\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$
ZSM-11	$\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
ZK-5	
Losod	
$\beta$	$\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
ZSM-34	$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
ZSM-39	
FU-1	$\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4$
Theta-1	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$

**Table III:** Quelques zéolithes synthétisées en présence de cations organiques.

pour ces zéolithes, l'eau est perdue continuellement avec une augmentation de la température.

Pour le comportement catalytique, une caractéristique importante est que les zéolithes soumises à un traitement hydrothermique (vapeur d'eau à haute température) recristallisent en donnant des structures beaucoup plus stables thermodynamiquement.

### Modification des zéolithes

Les zéolithes se laissent facilement modifier, par échange d'ion, adsorption ou traitement chimique. Les but de ces traitements est de modifier les propriétés catalytiques et la capacité d'adsorption ainsi que d'élever la résistance aux attaques chimiques et aux traitements thermiques et hydrothermiques.

L'influence des structures organique lors de la synthèse est mal connue. On sait que leur présence est nécessaire, mais elles peuvent être remplacées par une ou plusieurs autres structures, avec le même résultat.

### Quelques caractéristiques des zéolithes

Les zéolithes cristallisent à partir de gels aqueux. Les cristaux formés ont une taille moyenne de 1 à 2  $\mu\text{m}$  et forment des agrégats.

Les zéolithes sont des conducteurs électriques; la conductivité est due aux cations à l'intérieur de la cavité et dépend de leur taille mais surtout de la taille des pores et de la teneur en eau de la zéolithe.

Des mesures RMN de l'eau adsorbée sur les zéolithes montrent que dans le cas où la zéolithe est de porosité faible (petite ouverture des pores, petites cavités), les molécules d'eau sont localisées de manière précise dans les cavités. Dans le cas d'une porosité large, les molécules d'eau n'ont pas de place définie.

On observe des modifications structurales pour certaines zéolithes où l'eau est adsorbée de manière réversible. On peut noter aussi que

Par échange d'ion, on peut élever le degré d'acidité de la zéolithe ou introduire des métaux nobles à l'intérieur des cavités. On peut ainsi obtenir par exemple une zéolithe Y ultrastable utilisée pour le craquage catalytique du pétrole.

### Caractérisation des zéolithes

On dispose de plusieurs méthodes:

- Diffraction des rayons X (diagramme de poudre)
- Analyse thermique (Thermogravimétrie, Analyse thermique différentielle)
- Spectroscopie IR
- Microscopie électronique à haute résolution
- Résonance Magnétique Nucléaire ( $Si^{29}$  ou  $Al^{27}$ )
- Analyse chimique
- Adsorption

### ii) Les argiles [13]

Il n'est pas étonnant qu'une recherche intensive soit menée sur les argiles partout dans le monde vu leur large utilisation (briques, céramiques, papier, graisses, catalyse pour la fabrication d'insecticides, d'adhésifs, de plastiques, de caoutchouc...). De plus, les gisements de pétrole se trouvent souvent dans des roches sédimentaires argileuses. Ainsi les chimistes et les géologues sont directement concernés par les argiles, surtout pour leurs propriétés d'adsorbants et leur capacité à former des colloïdes.

Les propriétés physico-chimiques des argiles sont étudiées en outre par diverses techniques (diffraction au rayons X, diffraction électronique, résonance magnétique nucléaire, résonance de spin électronique, absorption infrarouge...). Des images par microscopie électronique ont fourni des informations importantes sur les agglomérats et les résultats des recherches ont mené à une meilleure compréhension de la position et la mobilité des ions et des molécules sur la surface des argiles.

### Principes structuraux

Les argiles sont des phyllosilicates. Les principaux éléments de construction sont des plans formés par des arrangements tétraédriques de Silicium et d'oxygène (fig. 12) et des plans constitués par des octaèdres d'aluminium ou de magnésium et d'oxygène ou de groupes hydroxyles (fig. 13). Dans les feuillettes Si-O, les atomes de Silicium sont coordonnés par 4 atomes d'oxygène dans un arrangement tétraédrique. Trois des quatre atomes d'oxygène de chaque tétraèdre sont partagés avec les 3 tétraèdres voisins. On parle alors de feuillet tétraédrique ou silicé.

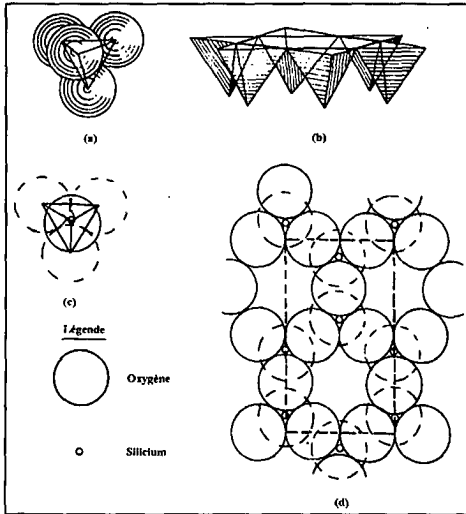


Fig. 12: Structure du feuillet tétraédrique. (a) Tétrahédre  $\text{SiO}_4$ . (b) Liens entre les tétraèdres. (c) Projection du tétraèdre dans le plan du feuillet. (d) Le feuillet vu du dessus (cellule unitaire en traitillés).

feuillet. Il existe 2 possibilités:

- Couche 1:1, avec un feuillet silicé et un feuillet aluminé
- Couche 2:1, avec un feuillet aluminé ou magnésié partageant ses atomes d'oxygène avec 2 feuillets silicés placés de part et d'autre.

Chaque couche peut être formée à partir d'un élément reproduit de manière répétitive latéralement. Cet élément est appelé "cellule unitaire", à ne pas confondre avec la maille élémentaire cristallographique. L'empilement parallèle de ces couches conduit aux argiles. Les forces de cohésion entre les couches sont de nature électrostatique et du type Van der Waals.

Dans le feuillet  $(\text{Al}, \text{Mg})(\text{O}, \text{OH})$  les atomes d'aluminium ou de magnésium sont coordonnés avec 6 atomes d'oxygène ou groupes hydroxyles qui sont placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Le partage des atomes d'oxygène entre octaèdres voisins forme un feuillet où les atomes d'oxygène ou les groupes hydroxyles forment deux plans parallèles avec les atomes d'aluminium ou de magnésium situés entre ces plans. Dans ce cas on parle de feuillet aluminé (ou magnésié), de feuillet gibbsite ou encore de feuillet brucite.

La symétrie et les dimensions similaires dans le tétraèdre et l'octaèdre permettent le partage des atomes d'oxygène entre les

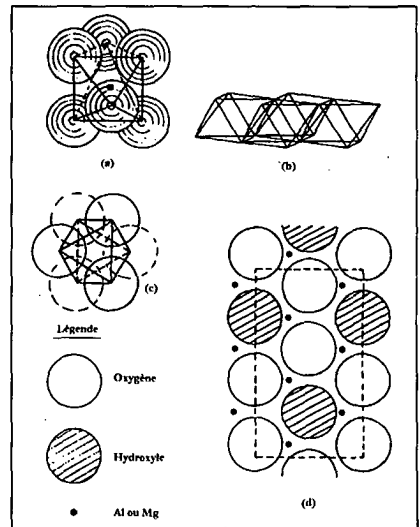


Fig. 13: Structure du feuillet octaédrique. (a) Arrangement octaédrique. (b) Liens entre octaèdres. (c) Projection de l'octaèdre sur le plan du feuillet. (d) Le feuillet vu du dessus (cellule unitaire en traitillés).

Les argiles sont divisées en 3 groupes :

- les kaolinites, de type 1:1
- les montmorillonites (ou smectites), de type 2:1
- les illites, de type 2:1

Les différences sont dues à des substitutions isomorphes des atomes de Si ou Al par des atomes de Fe, Cr, Zn, Li ou autres. Les défauts de charge sont compensés par des ions adsorbés entre les couches.

*Les kaolinites* contiennent la kaolinite elle-même, la dickite, la nacrite et l'halloysite. La principale différence entre les membres de ce groupe est la géométrie d'empilement des couches. De plus ces minéraux ne gonflent pas dans l'eau. Bien que l'halloysite contienne de l'eau entre les feuillets, la déshydratation est irréversible et conduit à la métahalloysite.

*Les smectites* ont la propriété de "gonfler", c'est-à-dire d'accepter des molécules entre les feuillets. On distingue plusieurs types de smectites (table IV), suivant le nombre de substitutions dans les feuillets octaédriques et tétraédriques contenus dans le minéral. De plus, ces minéraux sont séparés en deux classes suivant la substitution Al-Mg. Ils sont appelés *dioctaédriques* si les trois positions octaédriques possibles sont occupés par 2 ions  $Al^{3+}$  ou *trioctaédriques* si ces positions sont occupées par 3 ions  $Mg^{2+}$ .

*Les illites* ne gonflent pas dans l'eau. Les substitutions ont lieu principalement dans le feuillet tétraédrique. Les ions Na fixés entre les couches ne participent pas à un échange ionique. Les prototypes pour ce groupe sont la muscovite et la phlogopite (dioctaédrique et trioctaédrique respectivement).

Substitutions principales	Minéraux trioctaédriques	Minéraux dioctaédriques
Prototype (non substitué)	Talc: $Mg_3Si_4$	Pyrophyllite: $Al_2Si_4$
Pratiquement octaédrique	Hectorite: $(Mg_{3-x}Li_x)Si_4$	Montmorillonite: $(Al_{2-x}Mg_x)Si_4$
Prédominance octaédrique	Saponite: $(Mg_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$ Sauconite: $(Zn_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$	Volchonskoite: $(Al,Cr)_2(Si_{4-y}Al_y)$
Prédominance tétraédrique	Vermiculite: $(Mg_{3-x}Fe_x)(Si_3Al)$	Nontronite: $(Al,Fe)_2(Si_{4-y}Al_y)$

Table IV: Les smectites (le cation échangeable n'est pas noté dans les formules, ainsi que le groupe  $O_{10}(OH)_2$ )

## 1.2. ADSORPTION: LES PRINCIPES

### 1.2.1. QUELQUES DÉFINITIONS [14]

On appelle *adsorption* la concentration (condensation) de l'une des substances (constituants) qui s'opère dans la couche limite attenante à la surface de séparation de deux phases. Par exemple sur la surface d'un solide ou d'un liquide a lieu la concentration des substances à partir du gaz ou de la solution. La notion de *sorption* inclut aussi bien la rétention superficielle de la substance par le liquide ou le solide (*adsorption*) que la pénétration de la substance dans le sein du liquide ou du solide (*absorption*). La substance adsorbée est appelée *adsorbat* et le corps formant la surface adsorbante est l'*adsorbant*. La *désorption* est le processus inverse à la sorption consistant à éliminer de la surface la substance adsorbée auparavant par celle-ci. Les particules adsorbées sont retenues en surface un certain temps dépendant de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que de la température et de la pression. A mesure que se développe le processus d'adsorption, son intensité diminue et le processus de désorption devient plus marqué. *L'équilibre d'adsorption* correspond à des vitesses d'adsorption et de désorption égales.

### 1.2.2. GÉNÉRALITÉS [15]

Pour comprendre les principes de base de l'adsorption, il faut introduire les notions d'interactions moléculaires spécifiques et non-spécifiques. La nature chimique de la surface de l'adsorbant exerce une influence fondamentale sur les propriétés d'adsorption, elle détermine le caractère et l'énergie de l'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Dans le cas de l'adsorption sur une surface suffisamment plane d'un solide, les molécules interagissent surtout avec les centres de force les plus proches de ce solide et ces centres sont fixes.

La nature fondamentale de l'interaction moléculaire qui est décrite par la mécanique quantique est unique. Toutefois on ne connaît pas assez bien la théorie des interactions moléculaires et on n'a pas encore trouvé d'expression générale pour le potentiel d'interaction intermoléculaire à courte distance. Pour cette raison, on représente habituellement ce potentiel par la somme des contributions supposées indépendantes de diverses interactions: interactions de dispersion, électrostatiques, de répulsion ou chimique. Dans le cas de l'adsorption, on peut observer, suivant la nature chimique des molécules (adsorbats) et des surfaces (adsorbants), diverses interactions allant des interactions moléculaires non-spécifiques et spécifiques dans lesquelles l'individualité chimique des partenaires interagissant est conservée (physisorption) jusqu'aux interactions chimiques dans lesquelles cette individualité est perdue et qui conduisent à la formation d'une nouvelle combinaison chimique de surface (chimisorption).

L'interaction non spécifique est universelle, elle se produit entre n'importe quels partenaires. C'est essentiellement une interaction de dispersion qui est liée à la concordance du déplacement des électrons dans les partenaires interagissants. L'interaction spécifique est provoquée par les particularités de la répartition locale de la densité électronique à la périphérie des molécules en interaction. Ces particularités sont fonction des concentrations locales de la charge négative et de la charge positive à la périphérie des liaisons ou des groupes d'atomes des divers partenaires en interaction. Ces interactions ne sont généralement pas classiques et c'est seulement dans le cas limite où ces distances sont suffisamment grandes qu'elles aboutissent à des interactions électrostatiques classiques. La liaison hydrogène est un cas particulier de ces interactions spécifiques mais pas encore moléculaires.

Enfin, les interactions encore plus étroites, par exemple les interactions avec transfert complet de la charge entre partenaires - comme pour la naissance d'une liaison chimique de coordination entre un donneur et un accepteur - conduisent à la perte de l'individualité chimique des partenaires. Un exemple caractéristique de cette interaction est l'adsorption de l'anthracène sur un silicate d'alumine, sur une zéolithe et sur l'alumine, pour lequel on observe un spectre de résonance paramagnétique de l'ion radical.

Une telle subdivision de l'interaction est dans une certaine mesure arbitraire car elle contribue à la systématisation des observations isolées et permet d'établir une classification qualitative pratique.

Les termes "interactions moléculaires spécifiques et non-spécifiques" sont commodes pour unir et systématiser des manifestations qualitativement semblables d'interactions moléculaires. Avec les développements théoriques futurs, ces termes prendront probablement un sens physique plus précis ou seront remplacés par des termes plus rationnels.

### **1.2.3. CLASSIFICATION DES ADSORBANTS ET ADSORBATS**

*KISELEV* a proposé (1963-1965) une classification des interactions moléculaires non chimiques. Pour cet auteur, en raison des différences dans la répartition de la densité électronique autour des atomes, il est raisonnable de subdiviser les molécules en quatre catégories:

**Molécules du groupe A**, possédant des couches électroniques de symétrie sphérique ou des liaisons  $\sigma$  (gaz rares, hydrocarbures saturés).

**Molécules du groupe B**, possédant une densité électronique concentrée localement autour de liaisons particulières ou de groupes d'atomes; composés ayant des liaisons  $\pi$  ( $N_2$ , hydrocarbures non saturés et aromatiques) et composés ayant un doublet électronique non engagé dans une liaison (éthers, cétones, amines tertiaires, nitriles, etc...).

**Molécules du groupe C**, possédant une charge positive concentrée localement, autour de certains groupes (par exemple les composés organométalliques).

**Molécules du groupe D**, possédant des groupes fonctionnels dans lesquels sont concentrées localement, sur des groupes d'atomes voisins, aussi bien une densité électronique qu'une charge positive (molécules comportant des groupes OH ou NH).

Il est utile d'examiner les surfaces des adsorbants en tant que partenaires dans l'interaction intermoléculaire. Selon *KISELEV*, on peut également diviser les adsorbants en plusieurs types principaux suivant les différents caractères de la répartition de la charge à leur surface:

**Adsorbants du type I. - Adsorbants non spécifiques.** Leur surface ne comporte ni groupes fonctionnels, ni ions interchangeables. Ce sont les noirs de carbone graphitisés, le nitrure de bore, les hydrocarbures saturés, en particulier les polymères.

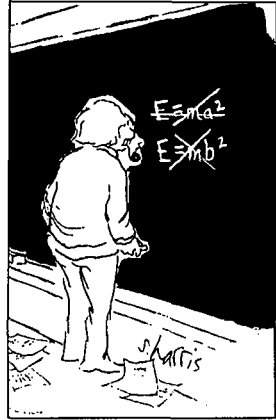
**Adsorbants du type II. - Adsorbants spécifiques portant sur leur surface des charges positives.** Leur surface contient des charges positives (hydroxyles acides, cation interchangeables de petit rayon). Ce sont des adsorbants comme les zéolithes par exemple.

**Adsorbants du type III. Adsorbants spécifiques portant sur leur surface des charges négatives.** Leur surface contient des charges négatives (éthers, nitriles, carbonyles et autres groupes ou anions interchangeables de petit rayon). Des adsorbants de ce type peuvent être obtenus en déposant sur la surface d'un adsorbant non spécifique (noir de carbone graphitisé par exemple) des couches denses de molécules du groupe B, par exemple du polyéthylène glycol.

La table V présente globalement la classification de *KISELEV*.

Groupe de molécules	Adsorbants		
	Type I	Type II	Type III
A	Interactions non-spécifiques déterminées en gros par les forces de dispersion		
B, C, D	Interactions non-spécifiques	Interactions spécifiques et non-spécifiques	

Table V: Classification des molécules et des adsorbants d'après leurs aptitudes à donner des interactions moléculaires spécifiques et non-spécifiques.



*La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

A. Einstein

## DEUXIEME PARTIE

---

## THEORIE

1299

## 2.1. L'INTERACTION SOLIDE-GAZ ET SOLIDE-LIQUIDE

### 2.1.1. ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION [16]

#### i) Potentiels de paires

L'adsorption est le fait de forces agissant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces forces sont dites de dispersion (attractives) et de répulsion. En général, les forces entre atomes sont exprimées par un *potentiel de paires* tel que celui de *LENNARD-JONES* avec une partie attractive proportionnelle à  $1/r^6$  et une partie répulsive proportionnelle à  $1/r^{12}$  (Fig. 14)

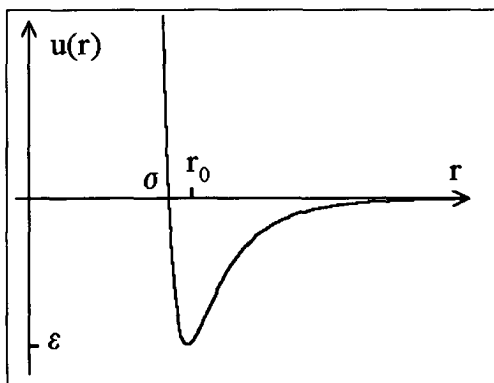


Fig. 14: Forme générale du potentiel  $u(r)$ .  $r_0$  est la distance à laquelle  $u(r)$  est minimum et a la valeur  $\epsilon$ .  $\sigma$  est la distance à laquelle  $u(r)$  s'annule.

$$u^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Pour un atome se trouvant à une position  $\mathbf{r}$  près d'une surface, on calcule l'énergie potentielle totale de l'atome en sommant tous les potentiels de paires entre l'atome de l'adsorbant et les atomes du solide:

$$u_s(\mathbf{r}) = \sum_i u(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

Le remplacement de cette somme discrète sur tous les centres par une distribution continue permet l'intégration de la relation et on obtient:

$$u_s(z) = \frac{2}{3} \pi n \sigma_{gs}^3 \varepsilon_{gs} \left\{ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right\} \quad (3)$$

où  $z$  est la distance entre l'atome d'adsorbant et la surface,  $\sigma_{gs}$  et  $\varepsilon_{gs}$  sont des constantes d'interaction gaz-solide. Par la suite, nous appellerons (3) *potentiel 9-3*. Il est important de remarquer que ce potentiel ne tient pas compte des contributions électrostatiques faisant intervenir les moments de dipôles ou de quadrupôles. De plus, la valeur de  $\sigma_{gs}$  doit être connue pour la paire adsorbant-adsorbant; elle peut être calculée par la mécanique quantique ou alors par l'approximation (moyenne arithmétique):

$$\sigma_{gs} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{gg}}{2} \quad (4)$$

où  $\sigma_{ss}$  est la constante pour une paire d'atomes de l'adsorbant et  $\sigma_{gg}$  pour une paire d'atomes du gaz. La valeur de  $\varepsilon_{gs}$  peut être calculée de manière approximative par la moyenne géométrique:

$$\varepsilon_{gs} = \sqrt{\varepsilon_{gg} \cdot \varepsilon_{ss}} \quad (5)$$

ou mieux encore

$$\varepsilon_{gs} = \sqrt{\varepsilon_{gg} \cdot \varepsilon_{ss}} \cdot \left( \frac{\sigma_{gg} \cdot \sigma_{ss}}{\sigma_{gs}^2} \right)^3 \quad (6)$$

Le potentiel 9-3 a une grande importance, car il permet en première approximation de calculer les constantes physiques et les paramètres thermodynamiques du film adsorbé sur une surface.

Pourtant ce potentiel ne fournit qu'une approximation, la précision dépendant de la distance entre la surface et l'atome de gaz est plus grande lorsque la distance augmente.

Divers développements ont mené à une plus grande précision de la valeur du potentiel à courte distance. En particulier en sommant de manière discrète sur des plans atomiques,

$$u_s(z) = 2\pi n \epsilon_{gs} \sum_i \left( \frac{2\sigma_{gs}^{12}}{z_i^{10}} - \frac{\sigma_{gs}^6}{z_i^4} \right) \quad (7)$$

on obtient un potentiel appelé  $\Sigma(10-4)$  (7) qui est beaucoup plus précis que le potentiel 9-3.

D'excellents résultats ont été obtenus en considérant la symétrie de la maille élémentaire, sa périodicité et un potentiel de type *LENNARD-JONES*. En considérant le développement en série de *FOURIER* de l'intégrale, l'équation obtenue donne une très bonne corrélation avec les valeurs  $u_s(z)$  obtenues expérimentalement, même à courte distance.

La table VI ci-dessous donne les paramètres  $\epsilon_{gg}$ ,  $\epsilon_{gs}$ ,  $\sigma_{gg}$  et  $\sigma_{gs}$  calculés pour divers gaz rares vis-à-vis d'une surface graphitique.

Substance	$\sigma_{xx}$ [nm]	$\sigma_{gs}$ [nm]	$\epsilon_{xx}/k$ [K]	$\epsilon_{gs}/k$ [K]
Graphite	0.340	-	28.34**	-
Ar	0.345	0.343	120	57.8
N <sub>2</sub>	0.370	0.355*	95	51.60**
CH <sub>4</sub>	0.381	0.360	148	64.4

Table VI: Paramètres pour les potentiels gaz-solide [16]. \* Valeurs calculées par (4). \*\* Valeurs calculées par (6).

Ces résultats théoriques ont été utilisés pour des simulations avec des méthodes de *MONTE-CARLO* ce qui a conduit à un bon accord avec les mesures expérimentales de forces de surfaces [17-21]

## ii) Les contributions électrostatiques

Les interactions électrostatiques peuvent être de grande importance dans le cadre de la détermination du potentiel gaz-solide ou liquide-solide. Le traitement complet est assez complexe et nous renvoyons le lecteur à *STEELE* [16] pour ce traitement. Ces contributions sont des fonctions de la distance et sont données dans la table VII.

Interaction	Potentiel proportionnel à
ion-ion	$1/r$
ion-dipôle	$1/r^2$
dipôle-dipôle	$1/r^3$
quadrupôle-ion	$1/r^3$
quadrupôle-dipôle	$1/r^4$
quadrupôle-quadrupôle	$1/r^5$

Table VII: Proportionnalité entre le potentiel électrostatique et la distance entre deux particules pour différentes interactions.

Dans le cas de molécules polaires (eau) ou quadripolaires (azote), ces potentiels électrostatiques s'ajoutent aux potentiels de paires décrits plus haut.

### iii) Simulations

Les calculs d'interactions moléculaires ou atomiques à grande échelle (plusieurs centaines de particules) ne sont possibles qu'avec de puissants moyens de calcul. L'apparition d'ordinateurs rapides à grande capacité de stockage a permis les simulations de tels systèmes physiques depuis les années 80. En particulier, l'adsorption de petites molécules sur des systèmes structurés (zéolithes, argiles) a intéressé de nombreux chercheurs [22-42].

En plus des méthodes bien connues de mécanique moléculaire (programmes MMP1, MMP2) [43,44], semi-empiriques (MNDO, MINDO) et ab-initio (GAUSSIAN, GAUSSIAN82) permettant d'obtenir des informations d'ordre structural et énergétique (chaleur de formation par exemple) pour des molécules de taille variable [45], d'autres méthodes non-statiques ont été développées sous le nom de *dynamique moléculaire* [46,47]. Ces méthodes permettent de faire évoluer des systèmes complexes et de calculer, grâce à la thermodynamique statistique, divers paramètres physico-chimiques du système. Ces simulations sont basées le plus souvent sur des interactions moléculaires du type *LENNARD-JONES*. Dans le cas des zéolithes et des argiles, le potentiel tient compte des interactions électrostatiques dues aux ions présents dans le squelette du matériau. Ce potentiel a la forme [46]:

$$u(r) = \sum_{i,j} \left[ A_{ij} r_{ij}^{-12} - B_{ij} r_{ij}^{-6} + \frac{q_{ij} \cdot q_{ji}}{4\pi\epsilon r_{ij}} \right] \quad (8)$$

Dans cette approche, il s'agit de calculer les mouvements de chacune des particules soumises à ces interactions et de résoudre l'équation différentielle (*NEWTON*):

$$\begin{aligned}\bar{F}_i &= -\nabla_i u(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_n) \\ \frac{d\bar{r}_i}{dt^2} &= \frac{1}{m_i} \bar{F}_i\end{aligned}\quad (9)$$

pour chacune des particules en présence. Ainsi il est possible de simuler le comportement de gaz ou de liquides.

### 2.1.2. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

La thermodynamique permet de compléter la description phénoménologique des systèmes macroscopiques mécaniques, électriques, électro-mécaniques, etc... Elle ajoute un degré de liberté au système, la température  $T$  et permet de définir une énergie totale conservée, alors que l'énergie mécanique ne l'est pas (1<sup>er</sup> principe). De plus elle fournit une mesure quantitative de l'état final des systèmes, l'entropie  $S$  (2<sup>ème</sup> principe). L'avantage de la thermodynamique est son universalité; elle s'applique de la même manière à tous les systèmes, à l'exception de quelques rares cas qualifiés de non-thermodynamiques [48].

Par *système* nous désignerons un système macroscopique thermodynamique quelconque. Il peut être ouvert ou fermé. Un système fermé atteint un état dans lequel ses  $n$  observables macroscopiques n'évoluent plus dans le temps. Ces  $n$  grandeurs caractérisent l'état d'équilibre  $X = (X^1, X^2, X^3, \dots)$ . On suppose que l'espace  $E$  des états est une variété différentiable [49], car les lois physiques microscopiques sont régulières. Le système de coordonnées choisi pour  $E$  appartient à deux catégories particulières d'observables,

- les grandeurs *intensives* (pression, température, potentiel électrique...) ne dépendant pas de la dimension du système et sont égales pour des  $x_i$  différents de  $E$  s'il y a équilibre pour les observables  $i$ .
- les grandeurs *extensives* (énergie, entropie, volume, charge électrique...) qui sont additives.

Lorsqu'un système se trouvant dans un état  $x \in E$  est perturbé en exerçant sur lui des forces ou en lui injectant de la chaleur, il se retrouve dans un état de déséquilibre qui ne correspond plus à un point de  $E$ . Il s'achemine vers un nouvel état d'équilibre  $y \in E$ .

Un chemin de E parcouru lors d'un processus est dit:

- *isotherme* si la température reste constante:  $dT=0$
- *isoentropique* si l'entropie reste constante:  $dS=0$
- *adiabatique* s'il n'y a pas d'échange de chaleur:  $dQ=0$

### Le système adsorbat-adsorbant [50]

Nous considérons l'adsorbant comme inerte, c'est-à-dire qu'il ne contribue que par le champ de potentiel agissant sur les molécules de l'adsorbat.

Le système contient une quantité  $N^s$  d'adsorbant (solide) et une quantité  $N^a$  de gaz adsorbé à une température  $T$  dans un volume  $V$ . Ce système est en équilibre avec le gaz à la température  $T$  et à la pression  $p$ .

La différentielle de l'énergie interne s'écrira alors:

$$dU = TdS - pdV + \mu^s dN^s + \mu^a dN^a \quad (10)$$

où  $S$  est l'entropie du système (adsorbat et adsorbant),  $\mu^a$  et  $\mu^s$  sont les potentiels chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant. Pour l'adsorbant seul nous pouvons écrire:

$$dU^{0,s} = TdS^{0,s} - pdV^{0,s} + \mu^{0,s} dN^s \quad (11)$$

où  $\mu^{0,s}$  est le potentiel chimique de l'adsorbant lorsqu'il est dénué de molécules adsorbées,  $V^{0,s}$  est le volume du solide dans ces conditions et  $S^{0,s}$  son entropie. Les propriétés du système relativement à celles où l'adsorbat est absent peuvent être définies par les différences:

$$U^a = U - U^{0,s}; \quad V^a = V - V^{0,s}; \quad S^a = S - S^{0,s}; \quad -\varphi = \mu^s - \mu^{0,s} \quad (12)$$

En soustrayant (11) de (10) nous obtenons

$$dU^a = TdS^a - pdV^a + \mu^a dN^a - \varphi dN^s \quad (13)$$

Cette approche, dans laquelle l'adsorbat et l'adsorbant sont traités symétriquement porte le nom de *thermodynamique de solution*. Il suit de (13) que

$$\varphi = - \left( \frac{\partial U^a}{\partial N^s} \right)_{S^a, V^a, N^a} \quad (14)$$

Il est raisonnable d'assumer que pour un adsorbant inerte la surface  $A_a$  ou le nombre de sites d'adsorption  $M$  sur la surface sont proportionnels à  $N^s$ .

Ainsi en définissant

$$C^\alpha = \frac{N^s}{A_a} \quad (15)$$

$$C^M = \frac{N^s}{M}$$

on a

$$\varphi dN^s = \varphi C^\alpha dA_a = \Phi dA_a \quad (16)$$

ou

$$\varphi dN^s = \varphi C^M dM = \Pi dM \quad (17)$$

La relation (16) convient mieux au modèle d'adsorption mobile, tandis que (17) s'applique pour l'adsorption localisée.

En gardant les variables intensives constantes, l'intégration des différentielles conduit à:

$$U^a = U^a(S^a, V^a, A_a, N^a) = TS^a - pV^a - \Phi A_a + \mu^a N^a \quad (18)$$

$$H^a = H^a(S^a, p, A_a, N^a) = TS^a - \Phi A_a + \mu^a N^a \quad (19)$$

$$F^a = F^a(T, V^a, A_a, N^a) = -pV^a - \Phi A_a + \mu^a N^a \quad (20)$$

$$G^a = G^a(T, p, A_a, N^a) = -\Phi A_a + \mu^a N^a \quad (21)$$

La relation (21) conduit à l'isotherme de Gibbs [50],

$$\frac{\Phi}{kT} = \int_0^p \left( \frac{N^a}{A_a} \right) d \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) = \frac{1}{b} \int_0^p \theta d \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) \quad (22)$$

où  $b$  est l'aire occupée par une molécule sur la surface,  $\theta = bN^a/A_a$  et  $N^a$  est le nombre de molécules adsorbées.

Le traitement de l'isotherme de Gibbs conduit à:

$$\frac{s^a - s^g}{RT} = \left[ \frac{\partial \ln(p/p^*)}{\partial T} \right]_{\Phi} \quad (23)$$

où  $s^a$  et  $s^g$  sont des entropies molaires moyennes  $s^a = S^a/N^a$  et  $p^*$  est la pression standard, généralement  $p^*=1$ . Pour un processus à  $T$  et  $\Phi$  constants on obtient:

$$s^a - s^g = \frac{h^a - h^g}{T} \quad (24)$$

où  $h^a = H^a/N^a$  est l'enthalpie molaire moyenne de la phase adsorbée et de manière similaire  $h^g$  est l'enthalpie molaire moyenne du gaz. Il s'ensuit que

$$\left[ \frac{\partial \ln(p/p^*)}{\partial T} \right] = \frac{h^a - h^g}{RT^2} = \frac{\Delta_a h}{RT^2} \quad (25)$$

et  $\Delta_a h$  est la différence entre les enthalpies molaires moyenne de l'adsorbat à la surface et dans la phase gazeuse.

Comme

$$\Delta_a h = h^a - h^g = T(s^a - s^g) = T(\bar{s}^a - s^g) - T(\bar{s}^a - s^a) = \overline{\Delta_a h} - T(\bar{s}^a - s^a) \quad (26)$$

où  $\overline{\Delta_a h}$  est l'enthalpie différentielle, on obtient

$$\bar{s}^a = \left( \frac{\partial S^a}{\partial N^a} \right)_{T, p, A_a} \quad (27)$$

qui est l'entropie molaire différentielle.

L'enthalpie différentielle est appelée aussi *chaleur (enthalpie) isostérique d'adsorption* et elle est notée avec le signe inverse:

$$q^{st} = -\overline{\Delta_a h} \quad (28)$$

L'entropie différentielle peut facilement être calculée:

$$\overline{\Delta_{as}^*} = -R \ln(p/p^*) + \overline{\Delta_a h} / T \quad (29)$$

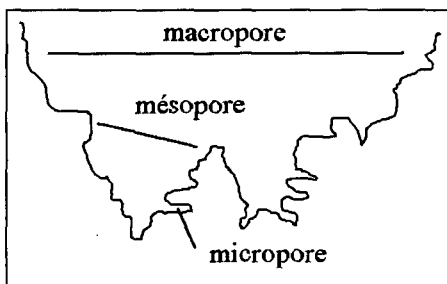
La chaleur dégagée lors de l'immersion directe est notée  $\Delta_a h$  et peut être reliée à la chaleur nette d'adsorption  $q^{net}$  et on montre que

$$q^{net} = q^{st} - \Delta_{vap} h \quad (30)$$

## 2.2. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET LEUR DESCRIPTION, LIEN AVEC LES CARACTERISTIQUES DES SOLIDES POREUX

### 2.2.1. MICRO, MÉSO ET MACROPOROSITÉ

Au sens de la définition proposée par DUBININ [51], il existe 3 types de pores. On distingue:



Type	Largeur moyenne
Macropore	> 500 nm
Mésopore	2-500 nm
Micropore	< 2 nm

Table VIII: Classification des pores selon IUPAC [52]

Fig. 15: Représentation schématique des types de porosité.

#### i) La macroporosité

Ce type de porosité est étudié par la porosimétrie à mercure. Les isothermes d'adsorption ne fournissent pas d'indication valable sur cette porosité que l'on assimile à une surface externe. Pour une pression relative inférieure à 0.6-0.8, le volume adsorbé dans les macropores est négligeable vis-à-vis de celui adsorbé dans des pores de plus petit rayon. Le volume des macropores en général peut atteindre  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  de solide et leur surface est de l'ordre de  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### ii) La mésoporosité

Les pores de rayon compris entre 1.5 et 45'000 nm peuvent être étudiés par porosimétrie à mercure à haute pression, par adsorption de vapeurs et par microscopie électronique. Leur taille permet la condensation capillaire de l'adsorbant

dans le domaine approximatif de pression relative  $0.3-0.4 \leq p/p_0 \leq 0.90-0.95$  environ. L'adsorption dans les mésopores est significative, leur volume étant d'environ  $0.1$  à  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  et leur surface spécifique de l'ordre de  $20$  à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . [6]

### iii) La microporosité

Les micropores ont une taille comparable à celle des molécules adsorbées. Leur rayon est de  $1.5$  à  $2 \text{ nm}$  et le volume microporeux peut atteindre  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le potentiel d'adsorption est plus élevé dans les micropores que pour des pores plus grands, dû au recouvrement des forces d'adsorption des parois [53]. L'adsorption dans les micropores est en principe réversible et la condensation capillaire n'a pas lieu dans ce type de pores.

Des adsorbants possédant une distribution de micropores étroites et très peu de mésoporosité ou macroporosité sont dits *tamis moléculaires* grâce à leur propriété de séparer sélectivement des composés d'un mélange par la taille des particules le composant.

#### 2.2.2. LES MODELES DE BASE

On appelle *isotherme d'adsorption* la courbe  $N_a = f(p/p_0)$  déterminée à une température  $T$  constante. Elle représente la quantité adsorbée  $N_a$  à une pression relative d'équilibre  $p/p_0$  ( $p_0$  étant la pression de vapeur de l'adsorbé à la température  $T$ ). On trouve quelquefois des mesures d'adsorption représentées sous la forme d'*isobares d'adsorption*  $N_a = f(T)$  à  $p = \text{constante}$  ou encore sous forme d'*isostères d'adsorption*  $p = f(T)$  avec  $N_a = \text{constante}$ .

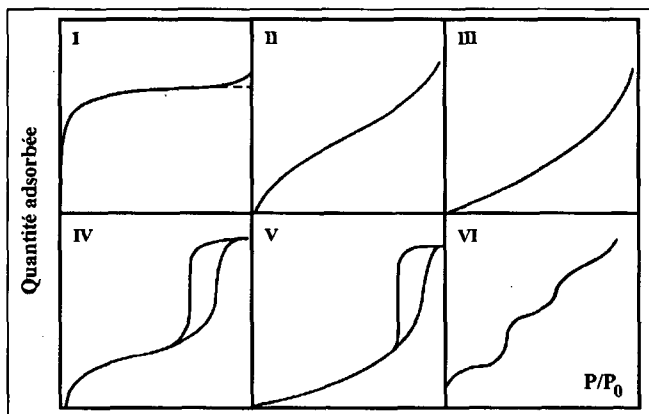


Fig. 16: Les différents types d'isothermes, selon la classification BDDT.

BRUNAUER, DEMMING, DEMMING et TELLER [54] ont proposé une classification basée sur 6 types d'isothermes (fig 16).

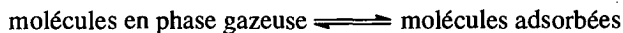
Les isothermes de type I, II et IV reflètent des interactions adsorbat-adsorbant plus fortes que dans les cas III et V. Les isothermes d'adsorption sont décrites par plusieurs modèles, empirique pour certains mais justifiables par la thermodynamique classique ou statistique.

Ces modèles s'appliquent spécifiquement à des surfaces homogènes ou hétérogènes. Une surface est dite homogène si la surface vue par une sonde moléculaire est la même dans toutes les directions, hétérogène si elle ne l'est pas. Selon ces définitions, la surface d'une zéolithe ou d'une montmorillonite sera hétérogène et celle d'un graphite sera homogène. La notion de degré d'hétérogénéité dépendra de l'énergie potentielle de la sonde moléculaire par rapport à la surface. La surface sera très hétérogène dans le cas d'un aluminosilicate, moyennement voir faiblement hétérogène dans le cas d'un charbon actif ou d'un noir de carbone.

### i) Modèle pour les surfaces homogènes et hétérogènes

#### La loi de HENRY

L'équilibre d'adsorption est représenté par



Si la concentration de l'adsorbat est constante sur toute la surface, l'équilibre peut être écrit sous la forme:

$$k = \frac{c_a f_a}{c f} \quad (31)$$

où  $c_a$  et  $c$  sont les concentrations molaires de l'adsorbat à la surface et dans la phase gazeuse respectivement,  $f_a$  et  $f$  sont les coefficients d'activité pour les phases adsorbée et gazeuse et  $k$  la constante d'équilibre (dépendant de la température).

A de faibles concentrations  $f \approx f_a \approx 1$  pour des petites valeurs de  $c_a$ , alors la concentration de la couche adsorbée est:

$$c_a = kc \quad (32)$$

Comme pour les gaz parfaits  $c = p/RT$ , on a alors:

$$c_a = \frac{k}{RT} p \quad (33)$$

La quantité totale adsorbée  $N_a$  par gramme d'adsorbant est:

$$N_a = c_a V^a = \frac{kV^a}{RT} p \quad (34)$$

où  $V^a$  est le volume microporeux de l'adsorbant. Comme  $k$  et  $V^a$  sont constants à  $T =$  constante, on obtient:

$$N_a = kp \quad (35)$$

Cette équation est connue sous le nom d'*isotherme de HENRY* ou *loi de HENRY*. Une dérivation statistique fournit une isotherme générale:

$$N_a = p \frac{\alpha d}{RT} \frac{w_a}{w} \exp\left\{\frac{\epsilon}{RT}\right\} \quad (36)$$

où  $\alpha$  est la surface du solide,  $w_a$  et  $w$  sont des nombres liés à l'énergie interne des molécules dans la phase adsorbée et la phase gazeuse,  $\epsilon$  est le potentiel d'adsorption (constant ou moyen) et  $d$  une constante.

## ii) Modèles pour les surfaces homogènes

### Le modèle de LANGMUIR [55]

L'*isotherme de LANGMUIR* correspond à l'adsorption d'une couche monomoléculaire idéalement localisée et sans interactions. L'équation de base est:

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{ou} \quad p = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{1}{b} \quad (37)$$

où  $p$  est la pression,  $\theta$  est le taux de recouvrement et  $b$  une constante égale au rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption:

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (38)$$

Aux basses pressions,  $bp \ll 1$  et le modèle de *LANGMUIR* conduit à la loi de *HENRY*. On obtient  $\theta = bp$ . Si  $\theta = N_a/N_a^0$  alors  $k = N_a^0 b$ .

Malgré sa simplicité, le modèle de Langmuir est d'un grand intérêt théorique. Les isothermes d'adsorption sont fréquemment obtenues par des traitements basés sur la

thermodynamique statistique. Dans ce contexte, l'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme [50]:

$$p = \frac{k_l \theta}{1 - \theta} \exp\{\Delta U^0 / kT\} \quad (39)$$

On voit que  $1/b = k_l \exp\{\Delta U^0/kT\}$  où

- $k_l$  est une variable dépendante de la température et calculée à partir des fonctions de partition des molécules d'adsorbat.
- $\Delta U^0$  est l'énergie d'adsorption de site
- $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1.3807 \cdot 10^{-23}$  J/K)

#### Le modèle de BRUNAUER, EMMET et TELLER [56]

L'équation ci-dessous, dite du *BET*, représente une adsorption multicouche, localisée et ne tenant pas compte des interactions latérales:

$$\frac{p}{N_a(p_0 - p)} = \frac{1}{N_{am}c} + \frac{c-1}{N_{am}c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (40)$$

$p/p_0$  est la pression relative,  $N_a$  la quantité adsorbée,  $N_{am}$  la quantité adsorbée dans une monocouche. Nous renvoyons le lecteur à [6] pour la signification de la constante  $c$ .

$N_{am}$  permet de calculer la surface spécifique du solide  $S_{BET}$  par

$$S_{BET} = N_{am} \cdot N_{av} \cdot \sigma \quad (41)$$

où  $N_{av}$  est le nombre d'AVOGADRO ( $N_{av} = 6.0220 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>) et  $\sigma$  la surface moléculaire de l'adsorbat. Typiquement,  $\sigma = 0.162$  nm<sup>2</sup> pour l'azote à 77K.

Il existe plusieurs formes généralisées de l'équation du *BET*. BRUNAUER & al. proposent [54,56]:

$$N_a = \frac{N_{am} \cdot c \cdot x \cdot [1 - (n+1) \cdot x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)[1 + (c-1)x - cx^{n+1}]} \quad (42)$$

où  $x=p/p_0$  et  $n$  le nombre de couches limites. Nous remarquons que cette équation se réduit à celle de LANGMUIR pour  $n=1$  et à la forme simple du *BET* pour  $n=\infty$ . La validité de l'équation du *BET* dans le cas des adsorbants microporeux est douteuse.

DUBININ & al.[57-59] avancent des arguments pertinents alors que CHOMA [60] affirme le contraire.

D'autres relations ont été développées pour la description l'adsorption localisée ou mobile sur des surfaces homogènes. Par exemple les relations de VOLMER, HILL-DE-BOER, KISELEV, du Viriel, les théories de FOWLER-GUGGENHEIM, de HELFAND et de MORRISON-ROSS [50].

Une isotherme intéressante est celle de JOVANOVIC qui s'applique au cas de l'adsorption localisée et mobile,

$$(1-\theta) = \exp\left\{-a \frac{P}{p_0}\right\} \quad \text{ou} \quad \ln(1-\theta) = -a \cdot \frac{P}{p_0} \quad (43)$$

### iii) Modèles pour les surfaces hétérogènes.

Le concept de distribution énergétique des sites sur la surface mène à deux approches différentes permettant de décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes. Les isothermes développées pour les surfaces homogènes peuvent être utilisées comme isothermes locales pour l'adsorption sur de telles surfaces. Dans la première approche, on considère que les sites d'adsorption sont répartis aléatoirement sur toute la surface (*random heterogeneous surface*) et dans la deuxième on considère qu'un corps cristallin expose différentes faces qui sont considérées comme autant de surfaces homogènes différentes (*patchwise heterogeneous surface*).

### Les isothermes empiriques

#### a) L'isotherme de FREUNDLICH

Cette isotherme a précédé celle de Langmuir. Elle est souvent écrite:

$$N_a = Ap^{1/n} \quad 0 < 1/n < 1 \quad (44)$$

où  $A$  et  $n$  sont des constantes empiriques.

La dépendance de  $1/n$  avec la température est approximativement linéaire, ainsi

$$N_a = Ap^{rRT} \quad 0 < rRT < 1 \quad (45)$$

où  $r$  est une constante. On peut facilement calculer la chaleur isostérique d'adsorption à partir de cette équation:

$$q^{st} = -R \left[ \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right]_v = (1/r)(\ln A - \ln v) = nRT(\ln A - \ln v) \quad (46)$$

où  $v = N_a V_m$ ,  $V_m$  étant le volume molaire de l'adsorbant en phase liquide. Un inconvénient de l'isotherme de *FREUNDLICH* est l'absence d'une limite à l'adsorption lorsque  $p \rightarrow \infty$ . *SIPS* [61] propose une modification de cette isotherme de manière à corriger cette circonstance:

$$\frac{W(p)}{W_0} = \frac{(ap)^{1/n}}{[1 + (ap)^{1/n}]} \quad (47)$$

*KOBLE* et *CORRIGAN* [62] de leur côté, proposent l'expression:

$$(1/W) - (1/W_0) = (1/W_0)(1/ap)^k \quad (48)$$

et *HALSEY* propose [63]:

$$W(p) = Ap \left( \frac{rRT}{1-r'T} \right) \quad 0 < \frac{rRT}{1-r'T} < 1 \quad (49)$$

où  $r$  et  $r'$  sont des constantes.

#### b) L'isotherme de TEMKIN

*TEMKIN* [64,65] ainsi que *SLYGIN* et *FRUMKIN* [66] proposent l'équation :

$$W(p) = C \ln(cp) \quad (50)$$

où  $C$  et  $c$  sont des constantes spécifiques dépendant du système adsorbat-adsorbant. Cette isotherme ne conduit ni à la loi de *HENRY* quand  $p \rightarrow 0$ , ni vers une limite lorsque  $p \rightarrow \infty$ . On peut donc la considérer comme une approximation valable dans un domaine de pression limité.

c) L'isotherme de TOTH [67,68]

$$W(p) = \frac{W_0 p}{[b + p^m]^{1/m}} \quad (51)$$

$b$  et  $m$  sont des constantes. Cette équation se réduit à l'isotherme de *LANGMUIR* quand  $m \rightarrow 1$ . La forme linéarisée de cette équation permet la détermination rapide des paramètres:

$$(W_0 / W)^m = b(1 / p)^m + 1 \quad (52)$$

d) L'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVITCH

En 1947, *DUBININ* et *RADUSHKEVITCH* [69-72] ont proposé l'équation:

$$W(p) = W_0 \exp\left\{-B\left((T / \beta) \log(p / p_0)\right)^2\right\} \quad (53)$$

pour la description de l'adsorption dans les micropores (équation *DR*). Cette relation est basée sur la théorie du potentiel de *POLANYI* [73,74] où

$$\epsilon = -RT \ln(p / p_0) \quad (54)$$

Bien que la relation (53) soit empirique à l'origine, elle est justifiée du point de vue thermodynamique. La linéarisation de (53) conduit à:

$$\ln W = \ln W_0 - (B / \beta^2) \epsilon^2 \quad (55)$$

où  $W$  est le volume adsorbé,  $W_0$  est une constante liée au solide qui est définie comme la valeur du volume limite adsorbé (équivalent au volume des micropores),  $B$  une constante et  $\beta$  le coefficient d'activité, calculable par les propriétés moléculaires et les constantes physiques des adsorbats. La relation la plus utilisée est le rapport des volumes molaires:

$$\beta = \frac{V_m(\text{adsorbat})}{V_m(\text{C}_6\text{H}_6)} \quad (56)$$

*POLANYI* avait suggéré que  $\beta^2$  soit proportionnel à  $a$ , la constante de Van-der-Waals de l'adsorbat. Il a été montré par *HOBSON* [75] que  $aB^{1/2}$  est constant et que  $B$  dépend de l'interaction quadriolaire avec l'adsorbant. Ainsi,  $B$  est une constante dépendant principalement de l'adsorbant.

Pour des températures en dessus de la température critique de l'adsorbat, on peut utiliser la relation extrapolée de l'état liquide pour la pression de saturation:

$$p_0 = M \exp\{-L / RT\} \quad (57)$$

où  $M$  est une constante et  $L$  l'enthalpie de vaporisation du liquide.

La chaleur isostérique d'adsorption peut être calculée à partir de l'équation  $DR$ :

$$q^{st} = -R \left[ \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right]_W = q^c + \left[ \frac{\ln(W_0 / W)}{B} \right]^2 \quad (58)$$

où  $q^c$  est l'enthalpie de vaporisation de la phase adsorbée.

Les enthalpies isostériques peuvent également être obtenues en représentant graphiquement  $\log p$  en fonction de  $1/T$  à  $W$  constant.

*KAGANER* [76] a trouvé que pour certains systèmes la valeur de la surface calculée à partir de  $W_0$  se trouvait à moins de 3% de celle calculée par l'équation  $BET$  (voir ci-dessus),

$$N_a^0 = V_m W_0 \quad (59a)$$

$$N_a = N_a^0 \exp\{-B(RT \ln(p / p_0))^2\} \quad (59b)$$

Cette relation a été confirmée expérimentalement par certains auteurs [77] mais d'autres [78] mettent en question sa validité.

Cependant le défaut de l'équation  $DR$  est de ne pas tendre vers la loi de Henry à très petite couverture de la surface (pression très faible).

### e) L'équation de *DUBININ-ASTAKHOV*

En 1970, *DUBININ* et *ASTAKHOV* [79] ont proposé un développement de l'équation  $DR$  sur la base de mesures d'adsorption sur des zéolithes. Cette équation a la forme (équation  $DA$ ):

$$W = W_0 \exp\left\{-\left[\left(\frac{RT}{E}\right) \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]^n\right\} \quad (60)$$

où  $n$  est réel et varie de 1 à 5 ou plus. En écrivant

$$E = \beta E_0 \quad (61)$$

on sépare les contributions de l'adsorbant et de l'adsorbé, où l'énergie caractéristique  $E_0$  dépend de l'adsorbant. Pour  $n=1$  l'équation se réduit à l'équation de *FREUNDLICH*:

$$N_a = A p^{(1/r)} \quad \text{avec} \quad W = N_a V_m \quad \text{et} \quad W_0 = N_a^0 V_m$$

où

$$A = N_a^0 \left( \frac{1}{p^0} \right)^{\frac{RT}{E}}$$

$$r = \frac{E}{RT}$$

f) L'équation de *GOTTWALD-HAUL*

*GOTTWALD & HAUL* suggèrent l'équation suivante [80,81] (équation *GH*):

$$p^m = K \frac{W}{W_0} \exp(DmW) \quad (62)$$

où  $K$ ,  $m$  et  $D$  sont des paramètres à définir pour cette équation. Remarquons que pour  $p$  petit, l'équation *GH* se réduit à celle de *FREUNDLICH* et à des taux de recouvrement élevés à celle de *TEMKIN*:

$$W(p) = C \ln cp \quad \text{où} \quad C = 1/D \quad \text{et} \quad c = \ln \left( \frac{W_0}{KW} \right)^{1/mD} \quad (63)$$

g) L'isotherme d'*OGINO*

*OGINO* et al. [82] ont développé une équation constituée par une somme sur la base d'une théorie due à *CEROFOLINI*. La relation proposée est:

$$\ln(W) = B_0 - B_1 \ln(p^0 / p) - B_2 \ln^2(p^0 / p) - B_3 \ln^3(p^0 / p) \quad (64)$$

où  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  sont des constantes. Cette équation permet de représenter les isothermes d'adsorption sur un large intervalle de pression.

h) L'équation de Dubinin-Serpinsky

Pour l'adsorption d'eau sur les charbons actifs, *DUBININ* et *SERPINSKY* proposent [83] la relation suivante:

$$h = \frac{p}{p_0} = \frac{a}{[c(a_0 + a)(1 - ka)]} \quad (65)$$

où  $a$  est la quantité adsorbée à la pression relative  $h$ ,  $a_0$  est le nombre de sites actifs et  $c$  et  $k$  des constantes. Le paramètre  $a_0$  de l'équation *DS* ci-dessus peuvent être calculés à partir d'une isotherme d'adsorption unique mais nécessitant des méthodes de calcul diverses et peu maniables [84].

### 2.2.3. Distribution énergétique des sites

Dans le cas général, une isotherme d'adsorption expérimentale  $N_a(T,p)$  ou  $W(T,p)$  représente une somme sur toutes les valeurs d'énergie d'adsorption existant à l'interface:

$$N_a(T,p) = N_a^0 \int_{\Omega} \theta(\varepsilon, T, p) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (66)$$

où  $\theta(\varepsilon, T, p)$  représente le taux de recouvrement d'une partie de la surface ayant une énergie d'adsorption  $\varepsilon$ ,  $\Omega$  est le domaine des valeurs de  $\varepsilon$  et  $\chi(\varepsilon)$  est la distribution des valeurs de  $\varepsilon$ .  $\theta(\varepsilon, T, p)$  est l'*isotherme locale* et peut être une des isothermes décrites au chapitre 2.2.2. (i).

Physiquement,  $\chi(\varepsilon)$  est une distribution discrète, mais le spectre est si dense qu'il peut être assimilé à une fonction continue.

Ainsi l'équation (66) représente une isotherme d'adsorption sur une surface hétérogène considérée comme un ensemble de petits éléments pour lesquels s'appliquent les modèles pour l'adsorption sur des surfaces homogènes. On peut ainsi rechercher à quelle distribution correspondent les

modèles empiriques décrits plus haut. Mathématiquement, l'équation (66) est une intégrale de *FREDHOLM* de type I qu'il faut résoudre pour  $\chi(\varepsilon)$ . [85]

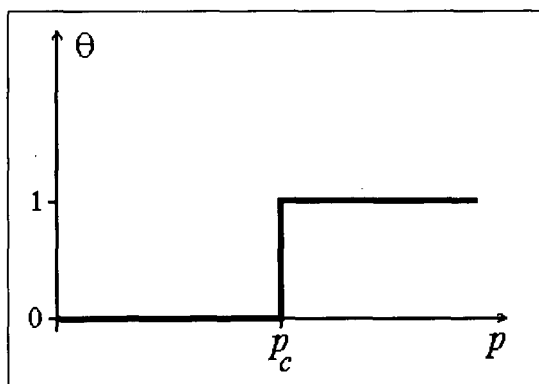


Fig. 17: L'isotherme de condensation

Un tel problème d'analyse fonctionnelle n'a pas de solution directe et nécessite soit des simplifications soit des transformations. La méthode de résolution la plus souvent utilisée est celle dite de *l'approximation de condensation* (*Condensation Approximation Method*). La forme choisie pour  $\theta(\varepsilon, T, p)$  est simple (isotherme de condensation),

$$\theta_c(p, \varepsilon) = \begin{cases} 0, & p < p_c(\varepsilon, T) \\ 1, & p > p_c(\varepsilon, T) \end{cases} \quad (67)$$

$p_c$  est appelée *pression de condensation*, il s'agit de la pression à laquelle le taux de recouvrement sur un petit élément de surface ayant une énergie  $\varepsilon$  passe de 0 à 1 directement (fig 17). La résolution de l'équation pour  $\chi(\varepsilon)$  se simplifie et on obtient:

$$\frac{N_a(p)}{N_a^0(p)} = \int_{\varepsilon_c(T, p)}^{\infty} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (68)$$

d'où l'on tire que

$$\chi(\varepsilon) = - \left[ \left( \frac{\partial N_a}{\partial p} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} \right) \right]_{p=p_c} \quad (69)$$

$\partial N_a / \partial p$  est connu de l'isotherme et  $\partial p / \partial \varepsilon$  (ce qui revient à chercher  $p=p(\varepsilon)$ ) peut être choisi selon les critères de HARRIS [86,87] ou CEROFOLINI [88,89] en donnant pratiquement les mêmes résultats.

Une autre méthode par la transformée de STIELTJES [90,91] est très utilisée, en utilisant une isotherme locale de type LANGMUIR.

D'autres méthodes ont été développées et présentent des intérêts particuliers:

- OLIVER & ROSS [92] supposent  $\chi(\varepsilon)$  gaussien et HOUSE & JAYCOCK [93] considèrent  $\chi(\varepsilon)$  comme une somme de gaussiennes.
- ADAMSON propose une méthode par itérations successives [94]
- La méthode HILDA de HOUSE & JAYCOCK [95]
- La méthode CAEDMON de ROSS & MORRISON [96]
- La méthode de régulation de HOUSE [97]

- Des méthodes par transformée de *LAPLACE* ou *STIELTJES* [98]
- Des méthodes basées sur la transformée de *FOURIER* [99, 85].
- *RUDZINSKY* propose un traitement mathématique différent basé sur la physique du problème représenté par l'intégrale de *FREDHOLM* [100].
- Des méthodes par chromatographie [101] ou en utilisant les enthalpies d'adsorption expérimentales [102].

La méthode *CA* décrite ci-dessus a subi plusieurs modifications dues à *HOBSON* [103], *CEROFOLINI* [104], *HSU* [105] et *RUDZINSKY* [100].

Une conséquence importante de la méthode *CA* a été signalée par *STOECKLI* [106] qui a utilisé cette approche pour le calcul de la distribution énergétique correspondant à l'équation *DA* (fig. 18):

$$\chi(\epsilon) = \frac{r(\epsilon - \epsilon_k)^{r-1}}{E^r} \exp\left\{-\left[\frac{\epsilon - \epsilon_k}{E}\right]^r\right\} \quad (70)$$

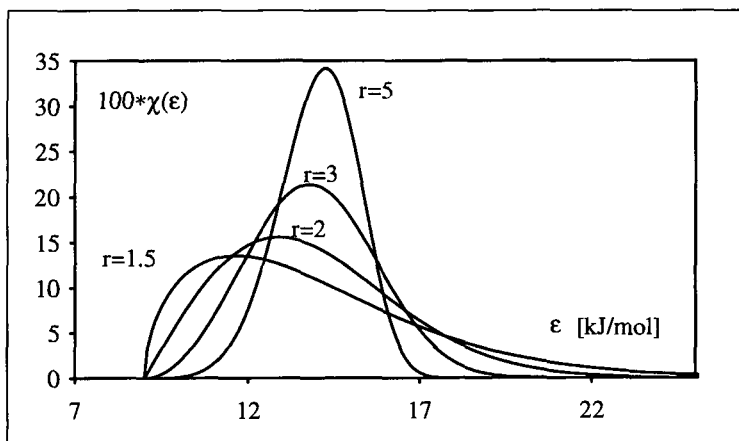


Fig 18: La forme de la distribution énergétique évaluée pour l'équation *DA* en fonction de  $r$ .  $\epsilon_k = 9$  kJ/mol.  $E = 5.5$  kJ/mol

### 2.2.4. Distribution de microporosité

*DUBININ* et *STOECKLI* [107] ont postulé que la largeur moyenne  $L$  des micropores est reliée à  $B$  la constante structurale, respectivement à  $E_0$  de l'équation  $DR$  par

$$L = K / E_0 = 2x \quad (71)$$

et ont obtenu sur la base d'observations expérimentales,

$$K = 13.028 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_0^{3.3} \quad (72)$$

*STOECKLI* et *BALLERINI* [5] ont obtenu la relation suivante avec des techniques indépendantes de détermination de  $L$  et  $E_0$  sur plusieurs échantillons:

$$L = \frac{30}{E_0} + \frac{5705}{E_0^3} + 0.028E_0 - 1.49 \quad (73)$$

*STOECKLI* propose une alternative:

$$L(\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0(\text{kJ/mol}) - 11.4} \quad (74)$$

La notion de distribution de microporosité s'obtient en calculant la différentielle  $dW/dL$ . *STOECKLI* et *HUBER* [108,109] ont proposé une forme pseudo-gaussienne pour cette distribution:

$$\frac{dW}{dL} = \left( \frac{MW_0L}{2\Delta\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left\{ -\frac{M^2(L_0^2 - L^2)^2}{32\Delta^2} \right\} \quad (75)$$

$L_0$  est calculé à partir de  $B$  et  $M=(0.03828/K)^2$ . Indépendamment de *JARONIEC* et *CHOMA* [110], *STOECKLI* propose une généralisation simple [111] en relation avec une équation  $DA$  avec  $n=3$  (tamis moléculaire):

$$\frac{dW}{dL} = 3L^{(3\nu-1)} a^\nu \frac{\exp\{-aL^3\}}{\Gamma(\nu)} \quad (76)$$

où  $\Gamma(\nu)$  est la fonction *Gamma*,  $a$  et  $\nu$  sont des paramètres calculables par l'isotherme d'adsorption,

$$\theta(A) = \left[ \frac{a}{a + (A/\beta k_0)^3} \right]^v \quad (77)$$

où  $k_0 = E_0 L$ . La distribution normalisée (94) porte le nom de *St-Gamma* et a montré une très bonne corrélation entre les distributions obtenues par calorimétrie et par microscopie électronique [112].

## 2.3. LA DÉTERMINATION DE LA VALEUR DES SURFACES

Il existe d'autres méthodes de détermination de la valeur des surfaces que la méthode *BET*. Ces méthodes sont aussi basées sur les isothermes d'adsorption.

### 2.3.1. LA COMPARAISON D'ISOTHERME

Cette technique consiste à représenter les valeurs  $N_a(p/p_0)$  de l'isotherme mesurée sur le solide dont on veut déterminer la surface externe en fonction de  $N_a^{ref}(p/p_0)$  d'une isotherme de référence à même pression relative pour un même adsorbat.

Le solide de référence utilisé dans notre laboratoire est un noir de carbone non microporeux, le Vulcan-3.

La méthode est simple; en prenant la tangente à la courbe  $N_a(N_a^{ref})$  on obtient par la pente le rapport des valeurs des surfaces:

$$p = \frac{S^{ext}}{S_{ref}^{ext}} \quad (78)$$

et par l'ordonnée à l'origine la valeur de  $N_{am}$  le nombre de moles contenu dans une monocouche. La valeur de  $S_{ref}$  utilisée de manière standard dans notre laboratoire est  $S_{ref} = 82 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le Vulcan-3.

### 2.3.2. LA DÉCOMPOSITION D'ISOTHERME

*KRÄHENBÜHL* et *STOECKLI* [84] proposent la décomposition de l'isotherme  $N_a(p/p_0)$  en une somme de deux isothermes,

- l'isotherme d'adsorption dans les micropores et
- l'isotherme d'adsorption sur la surface externe

Ainsi:

$$N_a(p/p_0) = N_a^{mi}(p/p_0) + N_a^{ext}(p/p_0) \quad (79)$$

Or,  $N_a^{mi}$  peut être calculée par l'équation *DR*. Ainsi par soustraction de l'isotherme totale on obtient l'isotherme d'adsorption sur la surface externe que l'on peut traiter par l'équation *BET* par exemple ou avec les méthodes ci-dessous:

### 2.3.3. LE t-PLOT DE DE BOER

*DE BOER* [113] propose une unité normalisée

$$t = (N_a / N_{am})\sigma \quad (80)$$

où  $\sigma$  est l'épaisseur d'une couche monomoléculaire ( $\sigma=0.354$  nm pour l'azote).  $t$  est également calculable par l'équation de *HALSEY* [114],

$$t = \sigma \left[ \frac{5}{\ln(p_0/p)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (81)$$

Dans un cas standard, la représentation de  $N_a$  en fonction de  $t$  donne une droite dont la pente est proportionnelle à la surface externe et l'ordonnée à l'origine fournit la contribution des micropores.

### 2.3.4. LA COURBE $\alpha$ ( $\alpha$ -PLOT)

Plutôt que de représenter  $N_a$  en fonction de  $t$  comme ci-dessus, *SING* [115] propose comme facteur de normalisation  $N_{as}$  qui est la valeur de  $N_a$  à  $p/p_0 = 0.4$ . L'application est ainsi possible à d'autres gaz ou vapeurs que l'azote [116].

On représente ainsi  $N_a$  en fonction de  $N_a/N_{as}$  et la surface se calcule par:

$$S = f \frac{V}{\alpha} \quad (82)$$

où  $f$  est un facteur calculé à partir d'une surface de référence et  $V$  le volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] adsorbé à  $p/p_0 = 0.4$ .  $\alpha$  est la quantité normalisée  $N_a/N_{as}$

### 2.3.5. LES SURFACES DE RÉFÉRENCE

Le choix d'une surface de référence pour les méthodes du  $t$ -plot ou  $\alpha$ -plot est d'une grande importance. Ainsi *RODRIGUEZ-REINOSO* & al. [117] et *SING* & al. [118] proposent différents solides de référence mais ne sont pas d'accord entre eux.

## 2.4. LA CALORIMÉTRIE D'ADSORPTION

La calorimétrie joue un rôle important en physico-chimie des surfaces; d'une part grâce au lien direct avec la thermodynamique et d'autre part comme technique permettant de confirmer les données caractéristiques des solides obtenues par les isothermes d'adsorption.

### 2.4.1. LA CALORIMÉTRIE D'IMMERSION

L'enthalpie d'adsorption correspondant à la chaleur dégagée lors de l'immersion d'un solide dans un liquide est mesurable par calorimétrie.

Il a été montré par DUBININ et STOECKLI [119-121] que la chaleur nette d'adsorption  $q^{net}$  dans les micropores définie plus haut pouvait s'obtenir à partir de l'équation DR ou DA

On obtient, dans le cas général de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV:

$$-\Delta_i h_{mi} = EN_a^0 (1 + \alpha T) \Gamma \left( 1 + \frac{1}{n} \right) \quad (83)$$

où  $E = \beta E_0$ ,  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbé et  $\Gamma$  est la fonction gamma.

Dans le cas  $n=2$  (DR) on obtient

$$-\Delta_i h_{mi} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (84)$$

En tenant compte de la chaleur dégagée lors du mouillage de la surface externe on obtient:

$$-\Delta_i h_{ext} = h_i S_e \quad (85)$$

où  $h_i$  ( $< 0$ ) est l'enthalpie spécifique d'immersion.

Ainsi la valeur calculée

$$-\Delta_i h = -\Delta_i h_{mi} - \Delta_i h_{ext} \quad (86)$$

peut être comparée à la valeur expérimentale  $-\Delta_i h_{exp}$ . Dans le cas de l'immersion de charbons microporeux dans l'eau, une relation liée à l'équation DS et développée par STOECKLI [121,122] conduit à la relation

$$-\Delta_i h_{mi}(\text{H}_2\text{O}) = -25.0 \cdot a_0 - 0.6(a_s - a_0) \quad (87)$$

où  $a_0$  est le nombre de sites primaires et  $a_s$  la quantité adsorbée limite:

$$a_s = W_0 / V_m = N_a^0 \quad (88)$$

La surface totale d'un solide peut être mesurée par immersion dans une solution aqueuse de caféine (0.1 M). La molécule de caféine étant adsorbée préférentiellement sur les surface carbonées [5]:

$$h_i(\text{caféine} / \text{H}_2\text{O}) = -112 \pm 11 \text{ mJ} / \text{m}^2 \quad (89)$$

et par conséquent

$$\Delta_i h_{\text{exp}} = 0.112(S_e + S_{mi}) \quad (90)$$

où  $S_e + S_{mi} = S_{\text{tot}}$ .

Cette méthode étant utilisable pour confirmer les valeurs obtenues par d'autres méthodes indépendantes.

Une autre technique utilisant des solutions d'ammoniac a été proposée par *STOECKLI* et *HUGUENIN* [123]

La relation proposée est

$$-\Delta_i h(\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}) = -0.087 \cdot S_{\text{tot}} - 43 \cdot a_0 \quad (91)$$

Cette technique permet de déterminer la surface des micropores de largeur  $L > 0.43$  nm à condition de connaître  $a_0$ .

#### **2.4.2. LA CALORIMÉTRIE D'ADSORPTION EN PHASE VAPEUR**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une vapeur sur un solide est mesurable. Cette chaleur peut être décomposée en deux parties:

$$\Delta_a h = \Delta_i h + \Delta_l h \quad (92)$$

où  $\Delta_i h$  est la chaleur correspondant à l'immersion dans le liquide et calculable soit par la relation de *STOECKLI* pour l'eau (105) ou celles provenant le l'équation *DR* (102) ou *DA* (101) et  $\Delta_l h$  est la chaleur de condensation de l'adsorbat:

$$\Delta_l h = -\frac{W_0}{V_m} \cdot \Delta_{vap} h \quad (93)$$

où  $\Delta_{vaph}$  est l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbat. Si la surface externe n'est pas négligeable il faut tenir compte alors d'un terme supplémentaire d'adsorption et de condensation:

$$-\Delta_a h_{ext} = -h_i S_e + (\theta - 1) \Delta_i h \quad (94)$$

La chaleur d'adsorption  $q^{diff}$  peut être calculée sur la base de l'isotherme et de mesures calorimétriques en phase vapeur:

$$q^{diff} = \frac{d\Delta_a h}{dN_a} \quad (95)$$

Cette grandeur est comparable à  $q^{net}$  définie plus haut. En intégrant sur tout le domaine  $\theta$ , on obtient:

$$\int_0^1 q^{diff} d\theta = \Delta_a h \quad (96)$$

La chaleur d'immersion  $\Delta_i h$  vaut alors:

$$\Delta_a h - \Delta_{vaph} = \Delta_i h \quad (97)$$

Cette technique directe développée par HUGUENIN [124] permet d'obtenir l'évolution de  $q^{diff}$  en fonction du taux de remplissage, qui est d'une grande importance dans la description du mécanisme d'adsorption dans les micropores [125-127].

## 2.5. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles ont été présentés afin de décrire la vitesse avec laquelle une vapeur ou un gaz est adsorbé à la surface d'un solide. Les plus importantes sont les adaptations des lois de FICK et la loi d'ELOVITCH.

### 2.5.1. LES LOIS DE FICK [128]

Par analogie avec la loi de FOURIER pour l'écoulement de la chaleur ou la loi d'OHM pour l'écoulement de l'électricité, il est naturel d'admettre que le flux est proportionnel au gradient. Ainsi le flux d'atomes de gaz adsorbés  $J$  est proportionnel au gradient de concentration dans la phase adsorbée  $dc/dx$ :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (98)$$

avec  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] le coefficient de diffusion.

Cette équation correspond à un régime permanent (gradient constant) et est appelée *première loi de FICK*. Dans les conditions expérimentales habituelles le gradient de concentration n'est pas constant car il diminue au cours du temps jusqu'à être nul à l'équilibre. Ainsi la variation de concentration dans le temps sera directement proportionnelle à la variation de flux sur la longueur  $x$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (99)$$

En combinant cette équation avec la relation de *FICK* (97) on obtient:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (100)$$

ou

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left( D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (101)$$

si  $D$  est indépendant de  $x$ . Cette équation est connue sous le nom de *deuxième équation de FICK*. Elle peut être écrite en coordonnées polaires,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (102)$$

( $r$  est le rayon de la particule considérée comme sphérique), ou alors

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (103)$$

lorsque  $D$  est constant.

Le choix de  $D$  constant est acceptable si la variation de  $c$  est faible. Ainsi, pour une particule sphérique on peut résoudre cette équation aux différentielles partielles en fixant des conditions initiales et aux limites, soit par exemple:

$$\text{Conditions initiales} \quad c(r,0) = c'_0 \quad , \quad c(r,t) = c_0 \quad (104a)$$

$$\text{Conditions aux limites} \quad \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (104b)$$

La solution pour la courbe de cinétique d'adsorption sera alors: [129]

$$\frac{\bar{c} - c'_0}{c_0 - c'_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{ -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{r^2} \right\} \quad (105)$$

où  $m_t/m_\infty$  est la quantité fractionnaire adsorbée (massique ou molaire) et  $c$  la concentration. La concentration moyenne est définie par:

$$\bar{c} = \frac{3}{r^3} \int_0^r cr^2 dr \quad (106)$$

Pour  $t$  grand, cette intégrale converge rapidement et on peut simplifier cette relation pour des taux de recouvrement supérieurs à environ 70%,

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} \cong \frac{6}{\pi^2} \exp\left\{ -\frac{\pi^2 Dt}{r^2} \right\} \quad (107)$$

Pour  $t$  petit la somme converge lentement mais peut aussi être simplifiée,

$$\frac{m_t}{m_\infty} \cong \frac{2A}{V} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (108)$$

où  $A$  est l'aire de la sphère et  $V$  le volume à disposition. Leur rapport peut être exprimé par

$$\frac{A}{V} = \frac{3}{r} \quad (109)$$

Ainsi une représentation de  $m_t/m_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}$  donne une droite de pente  $2(A/V)(D/\pi)^{1/2}$ .

En première approximation et en négligeant les effets de température et de lit, on peut considérer  $A$  comme surface externe et  $V$  le volume à disposition (microporeux). Ainsi  $A/V$  définit un rayon  $r_e$  que nous pourrions appeler *rayon efficace* qui n'a que très peu de choses en commun avec  $r$  le rayon de la particule. La cinétique serait dès lors définie comme la vitesse de diffusion dans les micropores.

Des essais de solution ont été proposés par *RUTHVEN* [130] et *KOCIRIK* [131] dans le cas où  $D$  n'est pas constant. Ils introduisent une variation de  $D$  suivant une équation de *LANGMUIR*:

$$D_c = D_0 \left( 1 - \frac{c}{c_s} \right)^{-1} \quad (110)$$

La résolution de l'équation aux différentielles partielles dans ce cas n'est pas aisée, nous préférons renvoyer le lecteur à *CRANK* [132].

Plusieurs auteurs (dont l'école de *DUBININ* [133] et celle de *MEUNIER* [134]) ont cherché à comprendre les mécanismes de la cinétique d'adsorption et des phénomènes qui en résultent (transfert de chaleur, transfert de masse, contrôle par les micropores ou les macropores etc...). Ce dernier propose un modèle non-isotherme pour la cinétique, sur la base de la deuxième équation de *FICK*, avec le flux défini par

$$J = -BqT\nabla \frac{\mu}{T} \quad (111)$$

$B$  est la mobilité du gaz,  $q$  la quantité adsorbée,  $T$  la température et  $\nabla(\mu/T)$  le gradient du potentiel chimique  $\mu$  par rapport à la température  $T$ .

### 2.5.2. La loi d'*ELOVITCH*

La loi d'*ELOVITCH* [135] reflète une approche différente. Elle est basée sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est déterminée par la fraction de sites inoccupés au temps  $t$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = k(1 - \theta)^q \quad (112)$$

avec  $k$  la constante de vitesse et  $q$  un paramètre dépendant du système en investigation.

*KRÄHENBÜHL* [84] a montré sur une base expérimentale que cette équation pouvait s'écrire:

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = k \left( \frac{p_e - p^*}{p_e} \right)^q \quad (113)$$

où  $p_e$  est la pression d'équilibre et  $p^*$  la pression calculée à partir de l'équation *DR* inversée.

## 2.6. Développements de l'équation *DA*

Il a été montré par *STOECKLI* et al. [136] que la forme de l'équation de *DUBININ-ASTAKHOV* (77) permet de représenter plusieurs types d'isothermes suivant les valeurs des paramètres  $E$  et  $n$  (fig. 19 et 20).

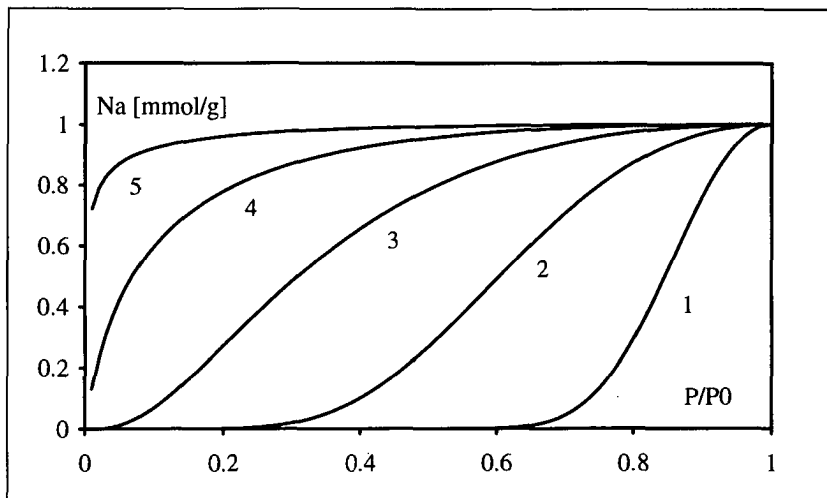


Fig. 19: Représentation graphique de l'équation DA avec  $T = 298.2$  K,  $N_a^0 = 1$  mmol/g,  $n=2$  et (1)  $E = 0.5$  kJ/mol, (2)  $E = 1.5$  kJ/mol, (3)  $E = 3.5$  kJ/mol, (4)  $E = 8$  kJ/mol, (5)  $E = 20$  kJ/mol.

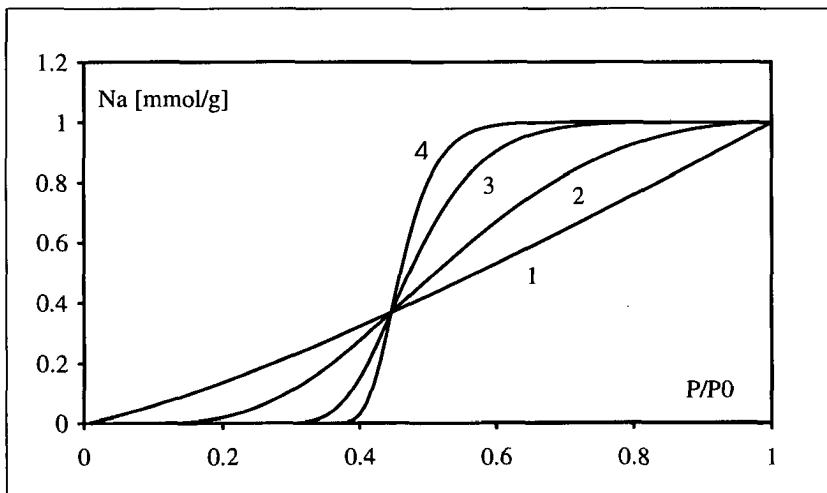


Fig. 20: Représentation graphique de l'équation DA avec  $T = 298.2$  K,  $N_a^0 = 1$  mmol/g,  $E=2$  kJ/mol et (1)  $n=1$ , (2)  $n=2$ , (3)  $n=5$ , (4)  $n=10$ .

En particulier, les types I, III et V de la classification *BDDT* peuvent être facilement reproduits avec une équation du type *DA* (table IX).

Type d'isotherme	$E$ [kJ/mol]	$n$
I	$\geq 6$	$\geq 1$
III	$\leq 1$	$\geq 1$
V	$\approx 2-4$	$\geq 1$

Table IX: Valeurs possibles pour les paramètres  $E$  et  $n$  de l'équation *DA* pour les isothermes de base.

Au chapitre 2.2. nous avons vu que l'équation *DA* provient d'une transformée intégrale avec un noyau de type *LANGMUIR* et la distribution (70). Or les calculs directs de distributions à partir de l'isotherme ont montré que généralement ces distributions ont plusieurs maxima et minima et ont donc une forme multinodale.

Ainsi nous proposons:

$$\chi(\varepsilon) = \sum_i \chi_i^{DA}(\varepsilon) \quad (114)$$

Les distributions  $\chi_i^{DA}$  ayant des paramètres différents, l'intégration avec un noyau *LANGMUIR* fournira plusieurs équations *DA* différentes dont la somme sera équivalente à l'isotherme totale.

$$W(p) = \int_{\varepsilon_l}^{\varepsilon_u} \theta(p, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (115)$$

devient

$$W(p) = \int_{\varepsilon_l}^{\varepsilon_u} \theta(p, \varepsilon) \sum_{i=1}^k \chi_i^{DA}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (116)$$

L'intégration étant linéaire et la somme étant finie, on aura:

$$W(p) = \sum_{i=1}^k \int_{\varepsilon_l}^{\varepsilon_u} \theta(p, \varepsilon) \chi_i^{DA}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (117)$$

Pour une somme finie notre modèle *MULTIDA* (*MDA*) s'exprimera formellement par:

$$MDA = \sum_i DA_i \quad (118)$$

En 1918 déjà [55], *LANGMUIR* prétendait qu'une seule équation ne suffirait pas à représenter une isotherme expérimentale en raison des variations possibles de l'énergie des sites. Il proposa ainsi la somme:

$$\theta = \sum_i \frac{c_i b_i p}{1 + b_i p} \quad (119)$$

L'examen montre que les isothermes de type II, IV et même VI peuvent être exprimées, en principe, sous la forme d'une somme d'équations *DA*.

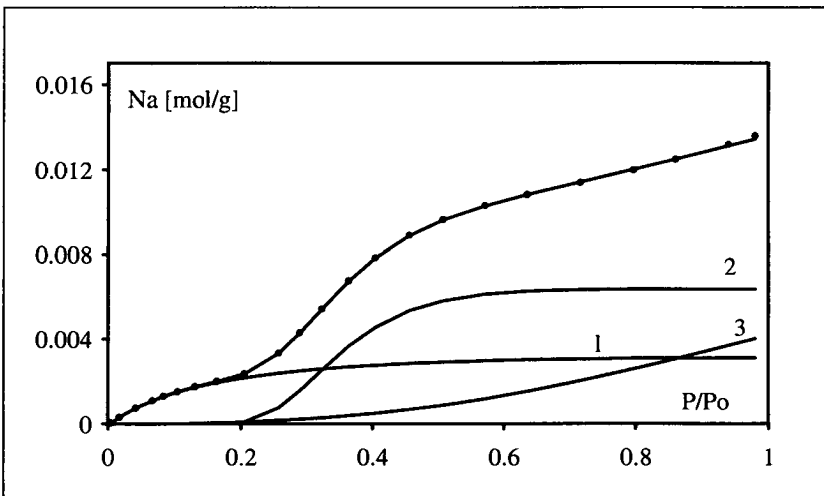


Fig 21: Décomposition d'une isotherme théorique de type IV en une somme d'isothermes de type I (1), V (2) et III (3).

Ainsi, nous proposons une approche mathématiquement justifiable permettant de couvrir tous les types d'isothermes rencontrés, à l'aide d'une seule équation ou d'une somme de celles-ci (table X).

Nous traiterons dans le chapitre 5 de la justification physique ainsi que les conséquences (chaleur d'adsorption, mécanismes, calcul de distributions d'énergies

de sites, calcul de la valeur des surfaces internes, externes, totale, calcul du volume microporeux etc...) et le problème du calcul des paramètres (non-linéaires) des équations  $DA$  sera examiné au chapitre 3.

Type d'isotherme	$\Sigma DA$
I	I
III	III
V	V
II	I+V (+III)
IV	I+V (+III)
VI	I+V+V+... (+III)

Table X: Description des décompositions d'isothermes par une somme d'équations  $DA$ .

## 2.7. LE COEFFICIENT FRACTAL

MANDELBROT a introduit la notion de géométrie fractale [137] et son livre "The Fractal Geometry of Nature" [138] fait office de référence. Selon sa définition,

**"Un fractal est un ensemble pour lequel la dimension de HAUSDORF-BESICOVITCH est strictement plus grande que la dimension topologique."**

Pour un public plus large la formulation devient:

**"Un fractal est une forme constituée de parties similaires à l'ensemble"**

Si nous appelons  $D$  la dimension de HAUSDORF-BESICOVITCH,  $D_T$  la dimension topologique et  $D_E$  la dimension euclidienne, alors ces dimensions sont définies par (table XI):

Objet	$D$	$D_T$	$D_E$
un point sur une ligne	0	0	1
une ligne dans un plan	1	1	2
un plan dans l'espace	2	2	3
un point dans un plan	0	0	2
une ligne dans l'espace	1	1	3

Table XI: Définition des dimensions fractale, topologique et euclidienne pour divers objets.

Les valeurs de  $D_T$  et  $D_E$  sont toujours entières. Nous pouvons imaginer des courbes extrêmement repliées, distordues, remplissant presque le plan. La dimension topologique d'une telle courbe (voir fig. 22) sera toujours  $D_T = 1$ , mais  $D$  sera compris dans l'intervalle  $1 \leq D \leq 2$ .

Pour généraliser, afin de mesurer la dimension d'un ensemble de points  $S$  dans l'espace, nous prenons une fonction  $h = \gamma \cdot \delta^d$  (une ligne, un carré, un disque, une sphère, un cube...) et nous couvrons l'ensemble  $S$  avec  $h$  pour former la mesure  $M = \sum h$ . Pour les lignes, carrés et cubes,  $\gamma = 1$ ; pour les disques  $\gamma = \pi/4$  et pour les sphères  $\gamma = \pi/6$ .

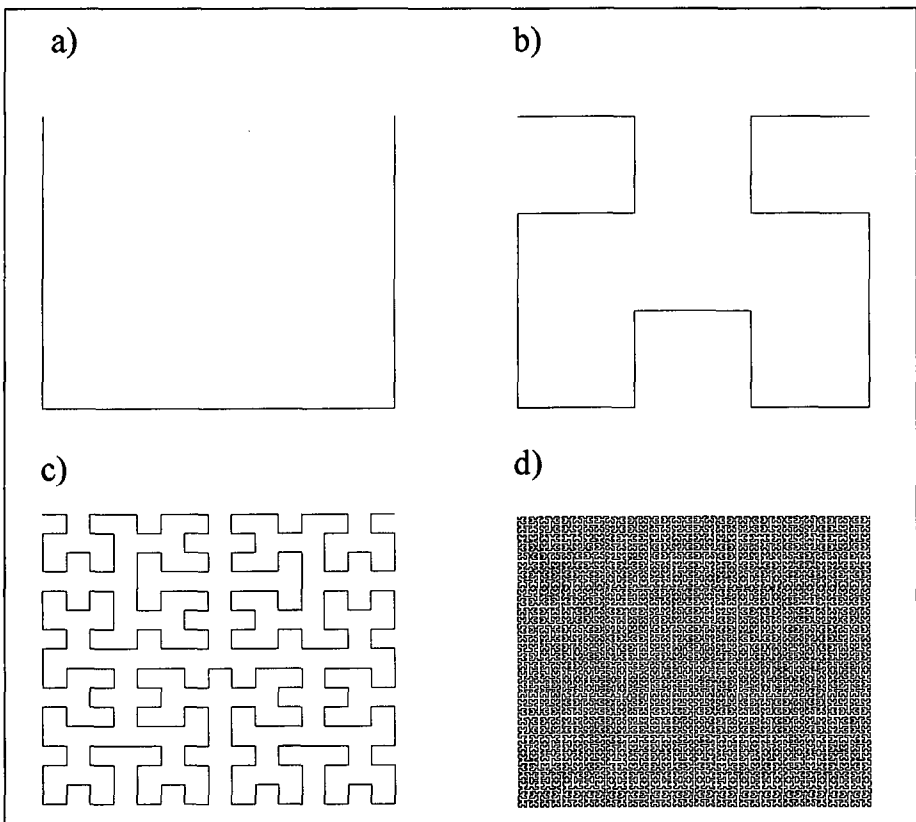


Fig. 22: La courbe de Hilbert tend à remplir l'espace. a) après 1 itération, b) après 2 itérations c) après 4 itérations, d) après 7 itérations. Le coefficient fractal de cette courbe est  $D = 2$  alors que la dimension topologique  $D_T = 1$ .

En général la mesure  $M$  tend vers 0 ou l'infini selon le choix de  $d$ , la dimension de la mesure. La dimension de *HAUSDORF-BESICOVITCH*  $D$  de l'ensemble  $S$  est la dimension *critique* pour laquelle la mesure  $M$  change de 0 à l'infini:

$$M = \sum h = \sum \gamma \delta^d = \gamma N \delta^d \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0, & d > D \\ \infty, & d < D \end{cases} \quad (120)$$

La valeur de  $M$  pour  $d=D$  est souvent finie mais peut être zéro ou infinie, c'est la position du saut de 0 à l'infini de  $M$  qui est importante. Cette définition implique que  $D$  soit une propriété *locale* car ce coefficient mesure une propriété de l'ensemble dans la limite de  $\delta$ . Il s'ensuit que  $D$  peut dépendre de la position et qu'il est réel.

### 2.7.1. AUTO-SIMILITUDE

Si nous changeons les longueurs définies dans l'ensemble  $S$  par un facteur  $r < 1$ , nous générons un nouvel ensemble  $S' = r(S)$ . Si  $r$  est choisi correctement, nous pouvons reconstruire le premier ensemble à partir de plusieurs ensembles  $S'$ . On dit alors qu'il y a auto-similarité dans l'ensemble  $S$  par rapport au facteur  $r$ .

En général nous avons:

$$r = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/d} \quad (121)$$

où  $N$  est un entier quelconque et  $d$  la dimension de similarité  $d = D_S$ . On a alors que  $D_S = D$  pour les courbes fractales auto-similaires.

### 2.7.2. METHODES DE CALCUL DE D

Il existe diverses méthodes pour estimer  $D$ . La table XII fournit les principales.

Pour les courbes temporelles, la méthode  $R/S$  est très répandue. La relation est:

$$R/S = (\tau/2)^H \quad (122)$$

où  $R$  représente un intervalle de mesure,  $S$  est la déviation standard des mesures,  $\tau$  le temps pendant lequel les mesures ont été effectuées et  $H$  est le coefficient de *HURST*,  $H=2-D$  [139].

Méthode	Relations	Estimation de $D$
Longueur de référence, méthode des diviseurs	$L(\lambda)=k\lambda^{1-D}$ $\lambda$ est la longueur de référence $k$ est une constante	Représenter $\log L$ en fonction de $\log \lambda$ ; la pente est $1-D$
Aire/périmètre	$A=kP^{2/D}$ $A$ est l'aire estimée $P$ est le périmètre estimé $k$ est une constante	Représenter $\log A$ en fonction de $\log P$ ; la pente est $2/D$
Nombre de boîtes	$N(L) \propto L^{-D}$ $N(L)$ est le nombre de boîtes de côté $L$ .	Représenter $\log N(L)$ en fonction de $\log L$ ; la pente est $-D$
Variogramme	$2\gamma(h)=h^{4-2D}$ $h$ est l'intervalle d'échantillonnage	Représenter $\log \gamma(h)$ en fonction de $\log h$ , la pente vaut $4-2D$
Spectre de puissance	$P(w)=w^{-(5-2D)}$ $P(w)$ est la puissance $w$ est la fréquence	Représenter $\log P(w)$ en fonction de $\log w$ ; la pente est $-5-2D$
*Loi empirique des îles de KORCAK/ZIPF	$Nr(A>a) = Fa^{-D/2}$ $Nr(A>a)$ est le nombre d'îles plus grandes que la grandeur $a$ $F$ est une constante	Représenter $\log Nr(A>a)$ en fonction de $\log a$ ; la pente est $-D/2$

Table XII: Diverses méthodes pour estimer la valeur de  $D$  pour une courbe ou une surface (\*) [139]

### 2.7.3. SURFACES FRACTALES ET ADSORPTION

Il existe un peu plus d'une dizaine de méthodes pour déterminer le coefficient fractal d'une surface [140]. Nous en discuterons deux basées sur l'isotherme d'adsorption [141].

#### i) LE BET fractal (BETF)

Pour une surface plane, le nombre de molécules adsorbées par couche est sensiblement constant. Ce qui n'est pas le cas lorsque la surface présente des irrégularités. En effet, les irrégularités sont lissées au fur et à mesure que le taux de recouvrement augmente. (Effet *manteau de neige*).

Le caractère fractal (coefficient  $D$ ) est directement relié aux irrégularités de la surface. Le nombre de moles adsorbées dans une couche  $N_a$  en fonction du nombre de moles adsorbées dans la première couche  $N_{am}$  s'écrit:

$$N_a = N_{am} n^{2-D} \quad (123)$$

où  $n$  correspond à la  $n^{\text{ième}}$  couche considérée. En poursuivant cette idée, *FRIPIAT* réécrit l'équation *BET*,

$$\frac{N_a}{N_{am}} = \frac{c}{1+(c-1)x} \sum_{n=1}^{\infty} n^{2-D} x^n \quad (124)$$

où  $x=p/p_0$ ,  $c=\exp\{-(\epsilon_1-\epsilon_2)/kT\}$  ( $\epsilon_1$  est la chaleur d'adsorption par molécule,  $\epsilon_2$  est la chaleur de condensation par molécule),  $N_{am}$  le nombre de moles adsorbées dans la monocouche et  $N_a$  le nombre de moles total adsorbées. Dans une première modification, *FRIPIAT* corrige une imperfection due au nombre de molécules dans chaque couche et obtient:

$$\frac{N_a}{N_{am}} = \theta_F = \frac{\left( c \sum_{n=1}^{\infty} n^{2-D} \sum_{j=n}^{\infty} j^{D-2} x^j \right)}{1 + c \sum_{j=1}^{\infty} j^{D-2} x^j} \quad (125)$$

Une seconde correction due à *PFEIFER* modifie (143) par rapport à l'effet des *murs multiples* (l'épaisseur du film adsorbé augmente sur chaque côté d'un pore lorsqu'il se remplit et s'arrête lorsque les deux films se rencontrent). Cet auteur obtient alors:

$$\frac{N_a}{N_{am}} = (D-2) \int_1^{\infty} n^{1-D} f_n(x) dn \quad (126)$$

avec

$$f_n(x) = \frac{c \sum_{j=1}^n j x^j}{1 + c \sum_{j=1}^n x^j} \quad (n=1,2,\dots) \quad (127)$$

$$= \frac{cx}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+x(c-1)x - cx^{n+1}} \quad (128)$$

Ces 3 équations (124-126) peuvent être utilisées pour calculer  $D$  et  $N_{am}$  à partir de l'isotherme.

## ii) Le modèle *FHH*

La relation de *FOWLER-HALSEY-HILL* (*FHH*) est:

$$-\frac{\alpha}{z^3} = kT \ln x \quad (129)$$

Cette équation décrit l'épaisseur  $z$  du film adsorbé lorsque  $p \rightarrow p_0$ . Par la thermodynamique, on peut montrer que

$$\mu_{film} - \mu_{liq} = \Delta\mu = -\frac{\alpha}{z^3} \quad (130)$$

où  $-\alpha/z^3$  correspond à un modèle de potentiel d'interaction molécule-surface variant en  $1/z^3$  avec  $\alpha$  la différence entre les constantes d'interaction. *PFEIFER* obtient après un premier traitement:

$$\frac{N_a}{N_{am}} = \left(\frac{z}{a}\right)^{3-D} = \left[\frac{\gamma}{-\ln x}\right]^{\frac{3-D}{3}} \quad (131)$$

avec

$$\gamma = \frac{\alpha}{kTa^3}$$

où  $a$  est le diamètre moléculaire.

Après un traitement complet, sans approximations dans le calcul du volume d'une couche adsorbée, il obtient:

$$\frac{N_a}{N_{am}} = (3-D)^{-1} \left[ \left(\frac{\gamma}{-\ln x}\right)^{\frac{3-D}{3}} - (D-2) \right] \quad (132)$$

Ces deux équations peuvent être utilisées pour calculer la surface (via  $N_{am}$ ) et  $D$  d'un solide par l'isotherme d'adsorption.

## iii) Comparaisons et caractéristiques des relations *BET* et *FHH*

La table XIII établit les principales propriétés des deux modèles.

Caractéristique	<i>BETF</i>	<i>FHH</i>
Potentiel surface-adsorbat	Courte portée, influence la première couche.	Longue portée, influence toutes les couches
Source de potentiel	Atomes de la surface	Tous les atomes du solide
$\theta$ faible s'applique à	Fractal de surface ou fractal de masse	Ne s'applique pas
$\theta$ élevé s'applique à	Fractal de masse	Fractal de surface
Elément principal pour la formation multicouche	Entropie	Energie
Interface film-vapeur	Bien séparé	Gradient

Table XIII: Comparaison des caractéristiques des modèles *FHH* et *BETF*

Il est prudent d'utiliser le modèle *BETF* pour des taux de recouvrement  $\theta < 1.5$  et le modèle *FHH* pour  $\theta \geq 1.5$ .

#### iv) La surface moléculaire et le coefficient fractal

Lorsque le nombre de moles  $N_a^0$  contenu dans une monocouche est connu, il est simple de calculer la surface couverte par cette couche si on connaît la surface moléculaire de l'adsorbat  $\sigma$ ,

$$S = N_{av} \cdot N_a^0 \cdot \sigma \quad (133)$$

La valeur de  $\sigma$  pour différents adsorbat n'est pas très bien connue. La méthode généralement utilisée depuis 1944 [142] consiste à recalculer cette valeur par (133), la surface et le nombre de moles nécessaires pour la couvrir étant connus.

Pourtant cette méthode ne peut donner de résultats fiables que si la surface utilisée est véritablement plane, sinon l'accessibilité à la surface est différente suivant la taille de la molécule et la surface effective vue par une molécule est différente. Ainsi *MCCLELLAN* et *HARNSBERGER* ont établi une liste de valeurs de  $\sigma$  basées sur la relation (133) avec plusieurs adsorbants [143]. Ces auteurs suggèrent

$$\sigma_{DL} = 6.16 + 0.596 \cdot \sigma_a \quad (134)$$

où  $\sigma_{DL}$  est la valeur de la surface moléculaire calculée à partir de la densité du liquide:

$$\sigma_{DL} = 1.091 \cdot \left( \frac{PM}{d_l \cdot N_{av}} \right)^{2/3} \quad (135)$$

et  $\sigma_a$  la valeur de  $\sigma$  obtenue par adsorption. Pourtant cette équation ne tient pas compte des empilements et donne en général des valeurs trop grande pour  $\sigma_a$ . En 1983, PFEIFER et AVNIR ont postulé que

$$n_{am} \propto \sigma^{-D/2} \quad (136)$$

et par conséquent la surface vue par la sonde moléculaire est:

$$S = n_{am} \cdot \sigma \propto \sigma^{(2-D)/2} \quad (137)$$

où  $n$  est le nombre de molécules dans une monocouche:

$$n_{am} = N_{av} \cdot N_a^0 \quad (138)$$

résolvant ainsi le problème de l'accessibilité à la surface. La valeur de référence de  $\sigma$  utilisée est celle de l'azote [140],

$$\sigma_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$$

Si la surface est directement proportionnelle à  $\sigma^{(2-D)/2}$  alors:

$$S = K\sigma^{(2-D)/2} \quad (139)$$

ou bien

$$n_{am} = k\sigma^{-D/2} \quad (140)$$

Ainsi, pour déterminer  $\sigma$  pour un adsorbant A on déterminera son isotherme d'adsorption sur des solides de coefficients fractals connus. En reportant  $\log N_{am}$  calculé par BET par exemple en fonction de  $D$  on aura une relation linéaire:

$$\log N_{am} = \log k' - D \cdot \frac{\log \sigma}{2} \quad (141)$$

avec

$$k' = k / N_{av}$$

$$N_{am} = n_{am} / N_{av}$$

L'ordonnée à l'origine vaut  $\log k$  et la pente de la droite vaut  $-D$ . Ainsi, le nombre de moles contenu dans la  $n^{\text{ième}}$  couche en tenant compte de l'aspect fractal de la surface sera:

$$N_a = n^{2-D} \cdot k' \cdot \sigma^{-D/2} \quad (142)$$

### v) Le lien entre les équations $DR$ et $DA$ et le coefficient fractal

Les modèles  $DR$  et  $DA$  conduisent à une description énergétique de l'hétérogénéité d'une surface solide. L'aspect fractal mène par contre à une description géométrique de l'hétérogénéité.

Selon une approche géométrique utilisant le lien entre  $E_0$  et  $L$ , JARONIEC [144] obtient par l'équation  $DR$ :

$$D = 6.44 - 74 / E_0 \quad (143)$$

Notons que pour  $2 \leq D \leq 3$  on obtient un intervalle:

$$16.7 \leq E_0 \leq 21.4 \text{ kJ/mol}$$

et que certains charbons ont une énergie caractéristique  $E_0 < 16.7$  ou  $E_0 > 21.4$  (par exemple [145]:  $E_0(\text{CMS-H}_2) = 26.19 \text{ kJ/mol}$  ou  $E_0(\text{A35}) = 16.01 \text{ kJ/mol}$ ).

EHRBURGER-DOLLE [146] propose une approche par l'énergie caractéristique et obtient en traitant des distributions de largeur des micropores:

$$D = 3 - \frac{24}{E_0^{FR}} + \frac{24}{E^c} \quad (144)$$

où  $E_0^{FR}$  est la valeur de  $E_0$  calculée à partir de l'équation  $DA$  avec  $n=1$  (FREUNDLICH) et  $E^c$  est l'énergie caractéristique du solide. Dans le cas de pores de taille unique, cet auteur obtient avec  $E^c = E_0^{DR}$ :

$$D = 3 - \left[ \frac{24}{E_0^{FR}} \left( 1 - \frac{E_0^{FR}}{E_0^{DR}} \right) \right] \quad (145)$$

et avec une distribution large et en considérant que  $E_0^{FR}/E_0^{DR} = 2/3$ , elle obtient:

$$D = 3 - \frac{8}{E_0^{FR}} \quad (146)$$

*Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur, mais dans l'acquisition de la science.*

*Edgar Poe*

## TROISIEME PARTIE

---

## ANALYSE NUMERIQUE

1299

Le calcul est une des principales activités en physico-chimie. Il permet de confronter la théorie et l'expérience, de passer du projet à sa réalisation. Le calcul numérique est une branche des mathématiques et de grands noms de l'histoire des mathématiques tels que *EULER*, *GAUSS*, *LAGRANGE*, *FOURIER*... y sont liés [147]. Par définition [148],

***"L'analyse numérique est l'étude des méthodes mathématiques pour déterminer des solutions numériques d'un problème donné."***

Ce domaine scientifique se situe à l'intersection de diverses disciplines: chimie, physique, mathématiques, informatique. Sa spécificité est d'assurer la traduction correcte des modèles mathématiques utilisés pour la description des phénomènes physiques sur un ordinateur [149]. La difficulté principale provient du fait que la quantité d'information qui peut être stockée sur une machine est finie, même si celle-ci est énorme. Les conséquences en calcul scientifique en sont principalement les erreurs d'arrondis et la limitation de la taille des problèmes qu'il est possible de résoudre.

### **3.1. LES SOURCES D'ERREUR**

Les solutions numériques de problèmes contiennent 2 types d'erreurs: celles qui sont inhérentes à la formulation mathématique du problème et celles qui surviennent lors de la recherche de la solution.

La première catégorie inclut les erreurs dues à une approximation mathématique de la situation physique. Ces erreurs sont souvent négligeables mais leur analyse permet de juger de la qualité d'une théorie. Une autre source d'erreurs est la précision des données physiques (mesures). Les résultats doivent être analysés en tenant compte de ces erreurs.

Il y a 3 types d'erreurs liées au calcul lui-même. La première est la possibilité d'une faute de programmation qui peut parfois être difficile à détecter. Le deuxième type d'erreur est liée à l'impossibilité pour la machine de représenter correctement la notion de continuité et d'infini, ainsi le calcul d'intégration ou de sommation infinie est remplacé par une approximation finie et une erreur est attachée au résultat. Le troisième type est l'erreur de troncature, si la solution d'un problème demande plusieurs milliers ou même millions d'opérations arithmétiques et qu'à chacune de ces opérations on utilise des nombres arrondis (même sur la vingtième décimale), on peut s'imaginer (bien qu'il soit impossible de le prévoir) que l'erreur accumulée peut être très grande. De plus, des systèmes de résolution sont parfois instables et dépendent du conditionnement du problème [150].

### 3.2. MODELISATION DE DONNEES

A partir d'un certain nombre d'observations (ou mesures), on cherche souvent à condenser, voire résumer les données en les approximant avec un modèle qui dépend de paramètres ajustables (en anglais: fit). Parfois les modèles sont simples: droites, polynômes, gaussiennes... et l'approximation fournit les coefficients appropriés. A d'autres occasions le modèle est fourni par la théorie que les données sont censées satisfaire et l'approximation permet de calculer les coefficients nécessaires. Une procédure peut être considérée comme valable si elle fournit:

- les paramètres
- les erreurs liées aux paramètres
- une mesure statistique de la qualité de l'approximation

En pratique, on cherche les  $M$  paramètres  $a_j, j=1..M$  d'une fonction  $y(x, a_1, \dots, a_M)$  qui s'adapte le mieux à une série de  $N$  données  $(x_i, y_i), i=1..N$ . Si le modèle est vrai, on peut supposer que les couples  $(x_i, y_i)$  sont distribués normalement (gaussienne) autour du modèle  $y(x)$  et que la déviation standard  $\sigma$  de ces distributions soit la même en chaque point. La probabilité de l'ensemble des couples  $(x_i, y_i)$  d'être compris entre  $y(x) - \Delta y$  et  $y(x) + \Delta y$  est proportionnelle au produit des probabilités en chaque point:

$$P \propto \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y_i - y(x_i)}{\sigma} \right)^2 \right] \Delta y \right\} \quad (147)$$

Pour que l'approximation soit bonne, il faut que cette probabilité soit maximum (couples  $(x_i, y_i)$  proches des  $y(x_i)$ ) ce qui revient à chercher le maximum du logarithme de  $P$  ou le minimum de l'opposé du logarithme:

$$-\log P \propto \left[ \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i)]^2}{2\sigma^2} \right] - N \log \Delta y \quad (148)$$

Comme  $\sigma$ ,  $N$  et  $\Delta y$  sont des constantes, cela revient à chercher le minimum de la fonction:

$$p = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i)]^2 \quad (149)$$

La relation (149) est connue sous le nom de *moindres carrés*. Une généralisation de celle-ci est la méthode du *chi-carré* ( $\chi^2$ ), où l'on considère les déviations standards  $\sigma_j$  de chaque couple  $(x_j, y_j)$  comme différents. On obtient ainsi une estimation correcte des paramètres  $a_j$  ( $j = 1 \dots M$ ) si

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - y(x_i; a_1 \dots a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (150)$$

est minimum, ou autrement dit si la dérivée de  $\chi^2$  par rapport à chaque  $a_j$  est nulle (gradient),

$$\nabla \chi^2(\vec{a}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial a_M} \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (151)$$

Les composantes du gradient sont

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^N \left( \frac{[y_i - y(x_i; \vec{a})]}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_j} \right) \quad (152)$$

En dérivant une seconde fois par rapport aux coefficients  $a_j$  on obtient la matrice *Hessienne*:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_1 \partial a_1} & \dots & \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_1 \partial a_M} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_M \partial a_1} & \dots & \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_M \partial a_M} \end{pmatrix} \quad (153)$$

dont les éléments sont

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ \frac{\partial y(x_i; \bar{a})}{\partial a_k} \cdot \frac{\partial y(x_i; \bar{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; \bar{a})] \cdot \frac{\partial^2 y(x_i; \bar{a})}{\partial a_l \partial a_k} \right] \quad (154)$$

En définissant:

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \text{et} \quad \alpha_{k,l} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l}$$

on obtient:

$$\beta_k = \sum_{l=1}^M \alpha_{k,l} \cdot \delta a_l \quad (155)$$

qui est un système d'équations linéaires,  $\delta a_l$  étant les incréments de  $a_l$ .

### 3.2.1. LA METHODE DE LEVENBERG-MARQUARDT

Toutes les méthodes concernant des problèmes non-linéaires sont des méthodes itératives, c'est-à-dire des approches successives de la solution recherchée. Cela nécessite un ensemble de paramètres de départ avec lesquels on calcule un nouvel ensemble de paramètres tel que la valeur d'une fonction test ( $\chi^2$  par exemple) soit plus petite. Ces nouveaux paramètres servent à calculer les suivants et ainsi de suite jusqu'à ce que la fonction test ne puisse plus être minimisée.

*MARQUARDT* [151] a présenté une méthode élégante de minimisation en posant dans un premier temps:

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \quad (156)$$

où  $\lambda$  est un facteur  $0 < \lambda < \infty$ , et dans un deuxième temps en définissant une nouvelle matrice  $[\alpha']$  par

$$\alpha'_{jj} = \alpha_{jj}(1 + \lambda) \quad (157a)$$

$$\alpha'_{jk} = \alpha_{jk} \quad (j \neq k) \quad (157b)$$

et en remplaçant (155) par

$$\beta_k = \sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \cdot \delta a_l \quad (158)$$

Avec un ensemble initial de paramètres  $a_j$  l'algorithme est le suivant:

Calcul de $\chi^2(a_l, l=1..M)$	
$\lambda = 0.001$	
1	Résoudre (158) pour $\delta a_l$ et évaluer $\chi^2(a_l + \delta a_l)$
	Si $\chi^2(a_l + \delta a_l) \geq \chi^2(a_l)$ alors $\{\lambda = \lambda \cdot 10$ aller à 1}
	Si $\chi^2(a_l + \delta a_l) < \chi^2(a_l)$ alors $\{\lambda = \lambda / 10$ $a_l = a_l + \delta a_l$ aller à 1}

L'étape importante est la résolution de (158). Ce système d'équations linéaires est résolu par une méthode de *GAUSS-JORDAN* [152]

Les erreurs sur les paramètres sont calculées par la matrice de covariance  $C$  des erreurs standards qui est calculée par:

$$[C] = [\alpha]^{-1} \quad (159)$$

$$\sigma^2(a_l) = c_{ll} \quad (160)$$

### 3.2.2. LA METHODE DU *SIMPLEX* [152-156]

Un *Simplex* est une figure géométrique à  $N+1$  sommets dans une espace à  $N$  dimensions. (triangle en dimension 2, tétraèdre en dimension 3 etc...). Les coordonnées de chaque sommet sont les valeurs des paramètres à optimiser. La fonction dont on cherche le minimum est évaluée pour chaque sommet du *Simplex* et celui pour lequel la valeur de la fonction est la plus élevée est déplacé géométriquement (Fig. 23), fournissant ainsi de nouvelles coordonnées et de

nouveaux paramètres. La fonction est ensuite réévaluée à ce point; si la valeur obtenue est plus grande que la valeur initiale alors l'opération géométrique est annulée et une autre opération géométrique est effectuée. Si la valeur est plus faible elle est comparée aux valeurs de la fonction aux autres sommets et le sommet ayant la valeur la plus élevée est choisi pour une nouvelle suite d'opérations. Une succession de telles opérations converge vers un minimum de la fonction.

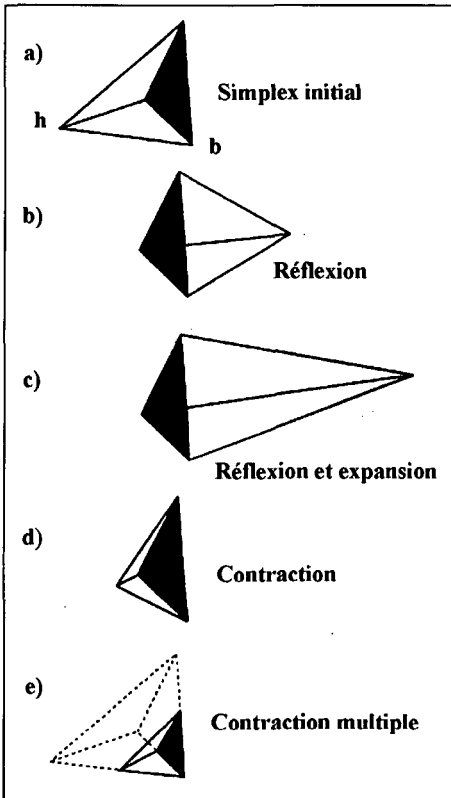


Fig. 23: Les différents mouvements possibles du Simplex (représenté ici en dimension 3). a) le Simplex initial dont les sommets h et b donnent respectivement les valeurs haute et basse de la fonction test. b), c), d), e) les configurations possibles du Simplex.

obtenu sera désordonné voire amorphe. Par contre si la température est abaissée lentement, les particules ont la possibilité de former un arrangement très ordonné qui est l'état énergétique minimum.

Ces principes ont été introduits dans le calcul numérique par METROPOLIS & al. en 1953 [157]. Les éléments suivants doivent être fournis pour utiliser l'algorithme de METROPOLIS:

Dans notre cas de recherche de paramètres d'une fonction modèle satisfaisant des données expérimentales, la fonction à minimiser sera  $\chi^2(a_i)$ . Ainsi le Simplex par les diverses opérations géométriques va se déplacer sur l'hypersurface définie par  $\chi^2(a_i)$  pour trouver le (ou un) minimum.

Cette hypersurface  $\chi^2(a_i)$  peut être très complexe et présenter une multitude de minima locaux. Pour cette raison nous avons joint une autre technique d'exploration de  $\chi^2(a_i)$  à cette méthode:

### 3.1.4. LA RECUISSON SIMULEE (SAM: Simulated Annealing Method).

La méthode de recuisson simulée est une méthode d'optimisation permettant de calculer un très grand nombre de paramètres. Cette méthode a une certaine analogie avec la thermodynamique: Si un liquide est refroidi très rapidement jusqu'à sa température de solidification, le solide

- une description des configurations possibles du système
- une génération aléatoire de modifications de la configuration
- une définition de l'objectif à atteindre
- un paramètre de contrôle  $T$  ("température") et une règle de recuissson influençant la variation de  $T$

Cet algorithme a été utilisé avec succès pour résoudre des problèmes tels que celui du voyageur de commerce [152] ou d'optimisation de circuits électroniques [158].

Dans notre cas, la description du système est assurée par la fonction dont nous cherchons les paramètres et les configurations possible par les  $N+1$  sommets du simplex. La génération des modifications du système est assurée par la règle de recuissson par laquelle on ajoute au début de chaque étape aux coordonnées des sommets du *Simplex* une valeur aléatoire dont la grandeur dépend du facteur  $T$ . Une autre valeur aléatoire du même ordre de grandeur est soustraite avant de passer à la prochaine étape. Ainsi le *Simplex* se déplace selon un mouvement brownien en plus des opérations géométriques. Ceci permet de déplacer et d'agrandir le *Simplex* sur l'hypersurface et d'en explorer toute la surface. Cette technique permet d'éviter que le *Simplex* soit capté dans un minimum local: au début de l'algorithme  $T$  est grand et ainsi les mouvements du *Simplex* ont une grande amplitude et toute l'hypersurface est couverte. Au fur et à mesure des étapes,  $T$  diminue selon la règle de recuissson choisie et l'amplitude du mouvement brownien du *Simplex* diminue en conséquence. Le processus est arrêté lorsque les paramètres changent très faiblement (moins de 1%) ou que le facteur  $T$  n'influence plus le comportement du *Simplex*.

La règle de recuissson que nous avons utilisé est:

"Prévoir un total de  $K$  mouvements et réduire  $T$  après  $m$  mouvements du *Simplex* à une valeur

$$T = T_0 \left(1 - \frac{k}{K}\right)^\alpha \quad (161)$$

où  $k$  est le nombre de mouvements cumulés depuis le début du processus et  $\alpha$  une constante ( $\alpha = 1,2,4$  en général) dont la valeur dépend de la distribution statistique des minima et de leur profondeur.  $T_0$  fixe le maximum de la valeur de  $T$  au début de l'algorithme."

Cette procédure s'est avérée efficace dans le cadre des décompositions d'isothermes par des équations *DA*.

### 3.2.4. LE LISSAGE DE COURBES

Nous avons choisi un algorithme simple mais efficace pour effectuer le lissage de courbes correspondant aux valeurs expérimentales. La courbe lissée est un polynôme degré 4

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 \quad (162)$$

choisie comme modèle pour 7 points expérimentaux consécutifs. On considère ces 7 points sur une abscisse -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 et on calcule le paramètre  $a_0$ . Le 4<sup>ème</sup> point prend la valeur de la fonction  $f(x) = a_0$ . Dans une deuxième étape on considère les points 2 à 8 et le 5<sup>ème</sup> point prend la valeur de la fonction et ainsi de suite. Les 3 premiers et derniers points expérimentaux ne subissent pas le processus de lissage. Ceci n'a que peu d'importance lorsque le nombre de points est grand ( $\geq 20$ ).

Le paramètre  $a_0$  est calculé par une méthode d'élimination [159]:

$$a_0 = c_1T_1 + c_2T_2 + c_3T_3 \quad (163)$$

$$c_1 = 0.56709957 \quad T_1 = \sum_{i=1}^7 y_i$$

$$c_2 = -0.2651315 \quad T_2 = \sum_{i=1}^7 y_i x_i^2$$

$$c_3 = 0.02272727 \quad T_3 = \sum_{i=1}^7 y_i x_i^4$$

### 3.2.5. DERIVATION NUMERIQUE

Nous avons développé un algorithme de dérivation numérique pour un ensemble discret de données  $(x_i, y_i)$  qui utilise cinq couples de données consécutives  $(x_{-2}, y_{-2}), (x_2, y_2)$  pour chercher la valeur de la dérivée en  $(x_0, y_0)$ . En définissant

$$d_0 = \frac{d_1 + 2d_2 + 2d_3 + d_4}{6} = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x_0} \quad (164)$$

$$\text{avec } d_1 = \frac{y_{-1} - y_{-2}}{x_{-1} - x_{-2}}$$

$$d_2 = \frac{y_0 - y_{-1}}{x_0 - x_{-1}}$$

$$d_3 = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}$$

$$d_4 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

la valeur de la dérivée  $d_0$  peut être calculée simplement. Les valeurs de la dérivée  $d$  pour les 2 premiers et 2 derniers points ne peut pas être calculée de la même manière. Nous définissons alors:

$$d(\text{premier point}) = d_3$$

$$d(2^{\text{ème}} \text{ point}) = \frac{d_2 + d_3}{2}$$

$$d(\text{avant - dernier point}) = \frac{d_2 + d_3}{2}$$

$$d(\text{dernier point}) = d_2$$

Ce procédé peut être répété avec les résultats obtenus pour calculer la 2<sup>ème</sup> dérivée numérique.

### **3.3. MODELISATION ET RECHERCHE DE PARAMETRES POUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Les méthodes présentées ci-dessus ont été appliquées dans le cadre d'analyses d'isothermes d'adsorption par le modèle *MDA* (chap. 2). Nous proposons un algorithme en 3 étapes:

- Détermination du type d'isotherme selon la classification *BDDT*
- Optimisation des paramètres par *SAM*
- Minimisation de  $\chi^2$  par la méthode de *MARQUARDT*

### Détermination du type d'isotherme:

Le type d'isotherme est déterminé grâce à la 2<sup>ème</sup> dérivée de l'isotherme par rapport à la pression relative.

Type d'isotherme	Début de $\frac{d^2 Na}{d\left(\frac{p}{p_0}\right)^2} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$	Nombre de changements de signe	Nombre d'équations DA
I	-	0	1
II	-	1	2
III	+	0	1
IV	-	2-3	2 ou 3
V	+	1	1
VI	-	> 3	> 3

**Table XIV:** Critères de décision pour la détermination du type d'isotherme. La dernière colonne fournit le nombre d'équations *DA* nécessaires pour la représentation totale de l'isotherme.

Les caractéristiques de cette 2<sup>ème</sup> dérivée sont différentes pour chacun des types d'isotherme de la classification *BDDT*. Ces caractéristiques ainsi que le nombre d'équations *DA* utilisés sont décrites dans la table XIV.

L'isotherme est lissée afin d'éviter une trop grande propagation de l'erreur expérimentale, puis dérivée numériquement deux fois. Le signe de la partie initiale (basse pression) de la deuxième dérivée est ensuite déterminé ainsi que le nombre de changements de signe. Une table de décision conduit ensuite au type d'isotherme.

### Optimisation des paramètres:

Une représentation *MDA* peut compter jusqu'à 3 équations *DA* donc 9 paramètres, l'optimisation portant sur les valeurs de  $N_a^0$ ,  $E$  et  $n$ . Le programme que nous avons écrit peut en gérer plus de 20.

La fonction dont il faut trouver le minimum sera pour  $m$  équations *DA* et  $N$  valeurs expérimentales  $y_i$  ( $i=1..N$ ):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - \sum_{k=1}^m DA_k}{\sigma_i} \right)^2 \quad (165)$$

Les valeurs de  $\sigma_i$  sont les valeurs de l'erreur expérimentale (soit  $\pm 5$  divisions lors de la lecture sur le système de mesure équivalent à 5-10% de la masse adsorbée à basse pression ( $p \cong 10^{-3}$  mmHg) et 5 ‰ de la masse adsorbée à la pression de saturation).

Les paramètres initiaux pour les  $N+1$  sommets du *Simplex* ont été choisis de manière à couvrir un large intervalle de valeurs de  $N_a^0$ ,  $E$  et  $n$ . Une liste des paramètres initiaux figure en annexe III.

Les valeurs standards, modifiables par l'utilisateur, des paramètres pour la règle de recuison (161) sont

$$\begin{aligned} T_0 &= 100 \\ m &= 100 \\ K &= 10000 \\ \alpha &= 4 \end{aligned}$$

La variation du facteur  $T$  en fonction du nombre de mouvements du *Simplex* est ainsi définie et est représentée à la fig. 24.

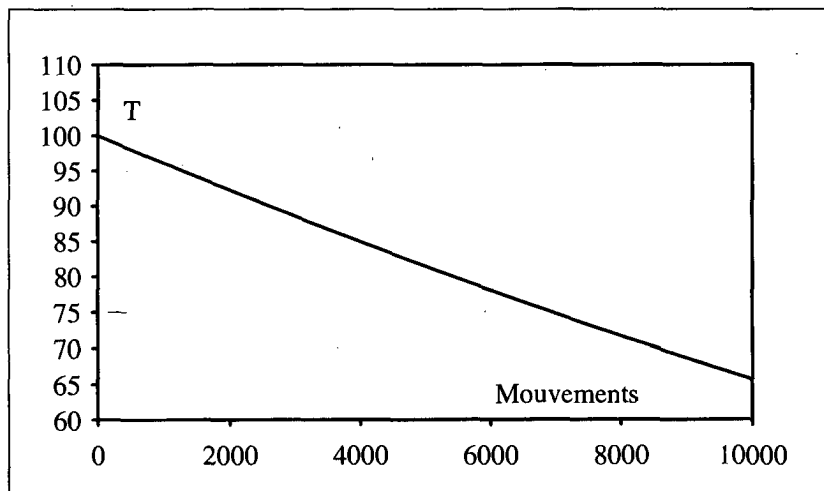


Fig. 24: Règle de recuison: variation du facteur  $T$  fonction du nombre de mouvements du *Simplex*

### Minimisation de $\chi^2$

Cette dernière étape est effectuée à l'aide de l'algorithme de *MARQUARDT*. Cette étape est nécessaire lorsque le *Simplex* ne se trouve pas tout au fond du minimum absolu. Les dérivées partielles de l'équation *DA* sont:

$$\frac{\partial N_a}{\partial N_a^0} = \exp\left\{-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right\} \quad (166)$$

$$\frac{\partial N_a}{\partial E} = \frac{N_a^0 A n \left(\frac{A}{E}\right)^{n-1}}{E^2 \exp\left\{\left(\frac{A}{E}\right)^n\right\}} \quad (167)$$

$$\frac{\partial N_a}{\partial n} = \frac{N_a^0 \left(\frac{A}{E}\right)^n \ln\left(\frac{A}{E}\right)}{\exp\left\{\left(\frac{A}{E}\right)^n\right\}} \quad (168)$$

*L'esprit humain est souvent si maladroit et si mal contrôlé dans le cours de l'invention qu'il est d'abord suspicieux de lui-même et ensuite méprisant. Car il paraît au premier abord incroyable qu'une telle découverte ait pu être faite, il paraît incroyable qu'elle ait pu échapper si longtemps à la recherche. Tout cela donne de bonnes raisons pour espérer. Il reste à faire une quantité d'inventions qui peuvent être déduites non seulement de l'investigation de nouveaux modes opératoires mais aussi du transfert, de la comparaison et de l'application de celles déjà faites.*

*Francis Bacon*



M. Berthelot

## QUATRIEME PARTIE

---

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1299

#### 4.1. ADSORPTION STATIQUE

L'appareil destiné à l'adsorption statique de gaz ou de vapeurs sur les solides poreux est du type *McBAIN* (fig. 25).

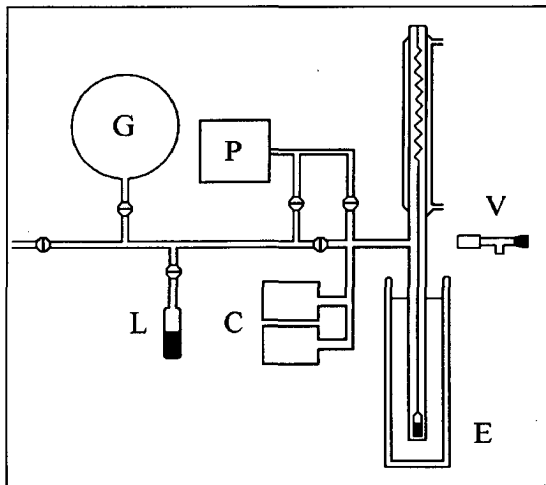


Fig. 25: L'appareil de type *McBAIN* pour les mesures d'adsorption gravimétriques.

L'échantillon (E), environ 200 mg, est placé dans une nacelle en quartz suspendue à un ressort, également en quartz et le tout est thermostaté. Le solide est dégazé sous vide ( $10^{-5}$  mmHg) pendant 12 heures à une température fixe ( $100-400^{\circ}\text{C}$ ). Le groupe de pompage (P) pour obtenir le vide se compose d'une pompe turbomoléculaire *PFEIFFER THP 100* placée en série avec une pompe à huile *EDWARDS EDM-2*.

La pression régnant à l'intérieur du système (C) est mesurée par un capteur à capacité *CMH-11 VACUUM GENERAL* ( $10^{-5}$ - 10 mmHg)

relié à un analyseur digital *VACUUM GENERAL 80-6B* et par un capteur capacitif *MKS BARATRON 127* relié à un analyseur digital *MKS LAF 240*. Les équilibres de pression sont suivis sur un enregistreur à papier *BBC SE-120*.

La thermostatisation de l'échantillon est assurée par un régulateur de pont digital *LAUDA CS* à circulation d'eau avec une fluctuation maximum de  $\pm 0.03^\circ\text{C}$ . L'allongement du ressort est suivi par une lunette micrométrique *LEITZ (V)* ( $\pm 0.03$  mg). L'introduction de la vapeur (L) ou des gaz (G) dans le volume de mesure se fait par une vanne de précision *L'AIR LIQUIDE RXA-3*. L'étanchéité des différentes sections est assurée par des vannes *L'AIR LIQUIDE XI2* ou des robinets à vide en *Pyrex (SPRINGHAM)* lubrifiés avec de la graisse *APEIZON N*.

Les gaz et les liquides utilisés ont les provenances suivantes:

- Gaz: *CARBAGAS* d'une pureté supérieure à 99%
- Liquides: *FLUKA* de qualité puriss (> 99%)

#### 4.2. CALORIMETRIE D'IMMERSION

Le calorimètre utilisé est du type *CALVET*, construit dans nos laboratoires [160,161]. Il mesure le flux thermique s'écoulant entre le système étudié et une masse isotherme. Le calorimètre et la cellule de mesure sont représentés en coupe à la fig. 26.

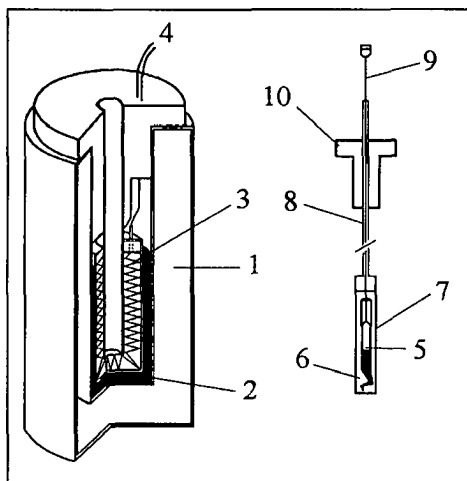


Fig 26: Calorimètre de type Calvet utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion.

Le calorimètre est constitué d'une enceinte en verre (1) contenant une solution aqueuse d'agar-agar 2% atténuant les fluctuations de la thermostatisation, de poudre de cuivre (2) pour assurer une bonne conduction thermique et du cœur du calorimètre (3) contenant 180 thermocouples cuivre-constantan placés en série.

La cellule de mesure, contenant 100-200 mg de solide dégazé sous vide dans une ampoule en verre (5) et 5 ml de liquide (6), est une cellule en laiton de 8 cm<sup>3</sup> (7) avec un tube en acier inoxydable (8) terminé par un pas de vis. La tige intérieure (9) sur laquelle est fixée l'ampoule est aussi en acier inoxydable; l'isolation vers

l'extérieur de cette partie est assurée par un bouchon en téflon (10).

Le calorimètre est plongé dans un bain d'eau thermostaté par un régulateur de température digital *LAUDA MS*. Le signal des thermocouples (4) est mesuré par un voltmètre *SOLARTRON 7061* relié à un ordinateur *IBM PC-XT* par un système *KEITHLEY IEEE 488* pour l'enregistrement et le traitement des résultats. Un

thermogramme caractéristique d'une mesure d'enthalpie d'immersion est montré à la fig. 27.

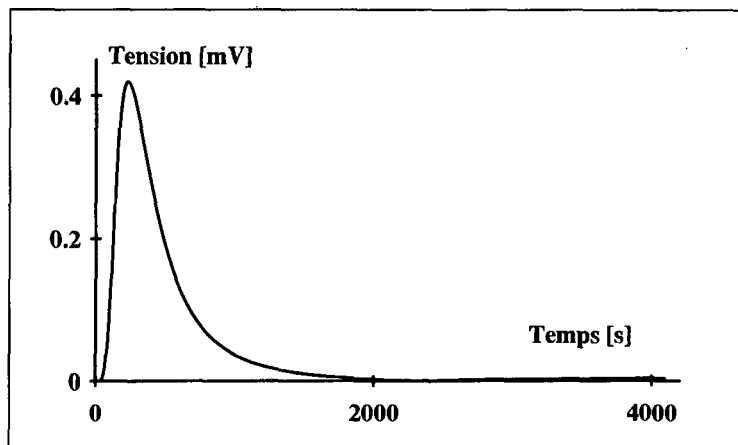


Fig. 27: Thermogramme caractéristique d'une mesure d'enthalpie d'immersion.

Les calorimètres ont été calibrés de deux manières: électriquement au moyen d'une résistance de 100 ohms immergée dans le benzène et par l'immersion de solides dans le benzène dont l'enthalpie d'immersion expérimentale est connue et tabulée (voir table XV).

Solide	$-\Delta_i h (T=34^\circ\text{C})$ [J/g]	Référence
Cabosil M5	21.0	[162,163]
Vulcan 3	7.8	[164]
U-02	117.3	[165]

Table XV: Enthalpies de référence utilisées pour la calibration des calorimètres dans nos laboratoires.

La reproductibilité des résultats est assurée par un contrôle périodique de la calibration effectué au moyen de l'immersion du charbon U-03 dans du benzène; la valeur de l'enthalpie dégagée ( $-\Delta_i h (U-03/C_6H_6) = -128.8 \pm 1.5 \text{ J/g}$  [145]) étant considérée comme standard dans notre laboratoire.

L'énergie dégagée est calculée par la relation

$$-\Delta_i h = \frac{S_{pic}}{m \cdot f_c} \quad (169)$$

où  $f_c$  est le facteur du calorimètre en Vs/J obtenu par la calibration,  $S_{pic}$  est la surface sous la courbe (intégrale) et  $m$  la masse de solide dégazé. Des déviations de l'ordre de 10 % au maximum par rapport à la valeur de référence ont été obtenues expérimentalement. Les résultats sont reproductibles et sont toujours donnés par une moyenne sur les résultats de 3 à 4 mesures dans des conditions identiques.

### 4.3. CALORIMETRIE EN PHASE VAPEUR

La cellule de mesure est représentée à la fig. 28. Elle contient environ 200 mg de solide préalablement dégazé sous vide poussé dans une ampoule en verre. Il s'agit d'une cellule en verre (A) raccordé par un joint *LEYBOLD* (B) aux réservoirs de gaz (D) et au groupe de pompage (E). Ce dernier permet d'effectuer un dernier dégazage *in-situ* à 293 K, durant 12 heures à  $10^{-5}$  mmHg. Le tube (A) est contenu dans un calorimètre identique à celui de la fig. 26. Le système est plongé dans un bain d'eau thermostaté par un régulateur de température digital LAUDA MS.

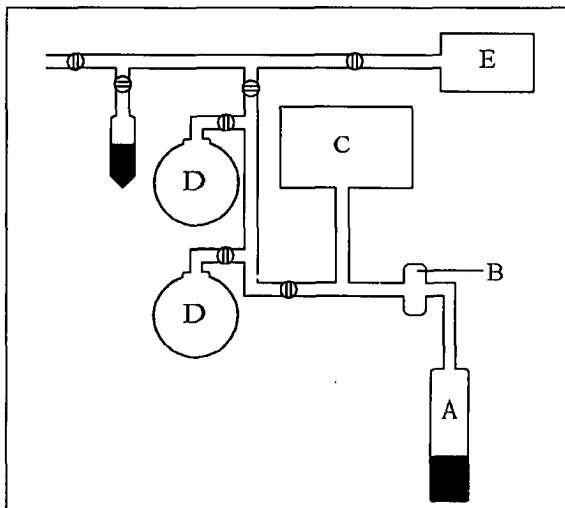


Fig. 28: Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures calorimétriques en phase vapeur.

La mesure de la pression est similaire à celle décrite pour l'adsorption solide-gaz et la mesure de la chaleur dégagée est identique à celle de l'immersion solide-liquide.

Le contrôle précis de l'arrivée de vapeur est assuré par une vanne micrométrique *LEYBOLD* avec robinet d'isolement (B). Ce dispositif permet un taux d'admission de gaz compris dans un intervalle de  $10^{-5}$  à 1600  $\text{cm}^3/\text{s}$  et ainsi un réglage fin de la pression initiale.

### 4.4. PREADSORPTION

La préadsorption de vapeurs s'effectue à l'aide du système représenté à la fig. 29. Le groupe de pompage (D) est composé d'une pompe turbomoléculaire *PFEIFFER TPH 110* placée en série avec une pompe *EDWARDS EDM-2*. La pression est mesurée par un système *GRANVILLE-PHILLIPS CONVECTRON 275* à jauge

PIRANI ( $10^{-3}$  à 1000 mbar). Les ampoules d'immersion (A) contenant le charbon actif préalablement dégazé sous vide ( $10^{-3}$  mmHg) à température fixe ( $100-400^{\circ}\text{C}$ ), sont scellées immédiatement après l'adsorption d'une fraction du liquide (B). Le pourcentage de perte de poids du charbon actif étant déterminé et l'ampoule vide étant préalablement tarée, la détermination du taux de remplissage  $\theta$  se fait par la relation:

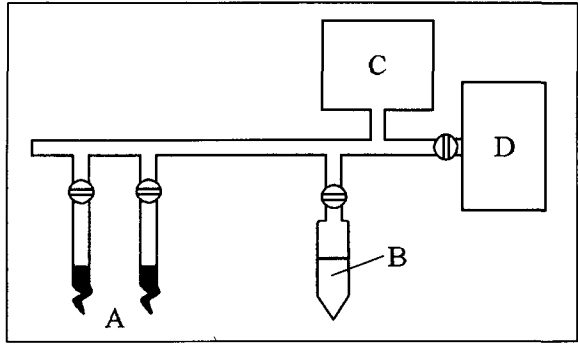


Fig. 29: Système utilisé pour la préadsorption.

$$\theta = \left( \frac{m_L \cdot V_m}{PM \cdot W_0 \cdot m} \right) \quad (170)$$

où  $m$  et  $m_L$  sont respectivement la masse du charbon actif dégazé et la masse du liquide préadsorbé,  $V_m$  le volume molaire du liquide,  $PM$  le poids moléculaire du liquide et  $W_0$  le volume des micropores du solide.

#### 4.5. CINÉTIQUES D'ADSORPTION

Les cinétiques d'adsorption sont mesurées sur un appareil gravimétrique constitué par une microbalance *METTLER ME-21* dont la partie mécanique est thermostatée à  $37^{\circ}\text{C}$ .

Le solide est dégazé sous vide à une température fixée durant 12 heures puis il est thermostaté à  $20^{\circ}\text{C}$ .

Lors d'une mesure, la vapeur ou le gaz est introduit rapidement dans le volume de mesure à la pression d'équilibre désirée. Cette dernière est maintenue constante durant toute l'expérience grâce à une vanne de précision *L'AIRLIQUIDE*. Le système de mesure de la pression étant comparable aux systèmes décrits ci-dessus.

La masse adsorbée est mesurée en fonction du temps d'exposition du solide à la vapeur ou au gaz.

1299

*Enseigner ne suffit pas à inculquer une science. La pratique est nécessaire.  
Seule la science mise en action demeure en nous.*

*Bernard Shaw*

## **CINQUIEME PARTIE**

---

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

1299

Les expériences que nous avons effectuées ont porté sur l'application du modèle *MDA* à l'adsorption de vapeurs sur différents solides microporeux et non microporeux. Nous avons utilisé en particulier:

- la zéolithe *Rho*
- la zéolithe *13X*
- divers charbons actifs
- divers noirs de carbone

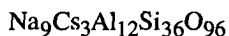
Pour chacun de ces sujets, nous avons appliqué le modèle *MDA* et dans la mesure du possible comparé les résultats avec des valeurs obtenues par d'autres méthodes.

## 5.1. ZEOLITHES

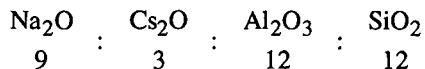
### 5.1.1. ZEOLITHE RHO

L'échantillon de zéolithe *Rho* nous a été fourni par le groupe du Dr. *BAERLOCHER* de l'*Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich* (EPFZ). Il s'agit d'une zéolithe de synthèse (référence GS56LÜ). Toutes les mesures, sauf indications contraires ont été effectuées avec cet échantillon dégazé à 300°C sous vide poussé (pression inférieure à 10<sup>-3</sup> mmHg).

La formule chimique de la maille élémentaire de cette zéolithe est [166]:



ce qui correspond à ( en proportions molaires)



L'élément de structure tertiaire est une cage  $\alpha$  et un anneau octogonal (voir chapitre 1, fig. 4.b). La structure microporeuse constituée par l'empilement des structures tertiaires forme 2 réseaux indépendants de cavités reliées entre elles. Le poids moléculaire de la maille élémentaire est de 3475.2 g/mol correspondant à une cage de structure de cette zéolithe. Cette structure cfc (cubique face centrée) est différente dans les états hydratés et déshydratés (fig. 30). Les résultats principaux des mesures cristallographiques sont donnés dans la table XVI.

Zéolithe Rho	Structure (sous-groupe)	dimension de la maille élémentaire $a$ [Å]
Hydratée	$I\bar{m}3m$	15.031
Déshydratée	$I\bar{4}3m$	14.678

Table XVI: Données cristallographiques pour la zéolithe *Rho* dans les états hydratés et déshydratés.

Ceci nous permet de calculer le volume inoccupé dans une cage (volume microporeux):

$$V_{libre} = V_{maille} - V_{occupé}$$

Le volume occupé  $V_{occupé}$  est calculé par la somme des volumes des atomes constituant la maille élémentaire. Ces derniers sont calculés à partir des rayons de Van-der-Waals des atomes et le volume de la maille élémentaire est calculé par  $V_{maille} = a^3$ . Nous obtenons ainsi pour la structure déshydratée:

$$V_{libre} = 0.065 \text{ cm}^3 / g$$

Le diamètre de l'ouverture des pores, obtenu par la cristallographie aux rayons X, est pour la structure hydratée  $L_h = 3.6$  Å (ouverture circulaire) et pour la structure déshydratée  $L_d = 2.3$  Å (2 ouvertures elliptiques décalées de 90°).

La table XVII donne les valeurs obtenues par traitement DA des isothermes d'adsorption mesurées sur la zéolithe *Rho* et nous avons représenté aux fig. 31 et 32 l'isotherme d'Argon et sa représentation linéarisée par l'équation DA avec  $n=3$ .

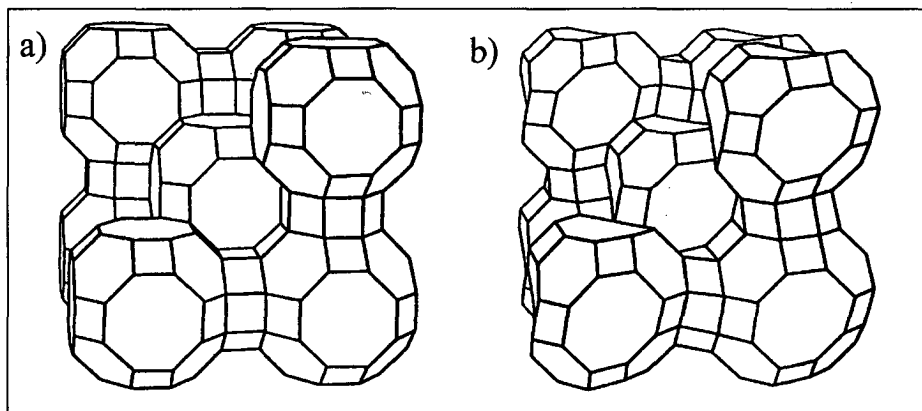


Fig. 30: Structure de la zéolithe *Rho* montrant les deux réseaux de cavités. a) structure hydratée, b) structure déshydratée.

Nous constatons que les résultats de ce traitement sur diverses isothermes d'adsorption nous fournissent le même volume microporeux avec  $n = 3$ :  $W_0 = 0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ce volume est légèrement inférieur à celui que nous avons calculé par les données cristallographiques. Nous supposons que cette différence est due au volume interstitiel de la maille élémentaire non accessible à l'adsorbat. L'isotherme d'hexane nous fournit un volume inférieur à celui obtenu par les autres adsorbats. Cela est dû à la taille de la molécule d'hexane: le calcul nous montre qu'un volume de  $0.035 \text{ cm}^3/\text{g}$  correspond à 1 molécule d'hexane par cage. Le volume d'une cage est ainsi trop faible pour 2 molécules. *BARRER* arrive au même type de conclusions avec la série des alcanes sur une autre zéolithe [167].

La variation de  $E$  (de  $7.81 \text{ kJ/mol}$  pour l'isotherme d'Argon à  $38.7 \text{ kJ/mol}$  pour l'isotherme de dichlorométhane) pourrait s'expliquer par la polarité de l'adsorbat. La zéolithe contenant des ions dans son squelette, l'interaction avec les molécules de polarité différente n'est pas la même (effets électrostatiques). Comme  $E = \beta E_0$  et que  $E_0$  est une constante pour l'adsorbant (liée à ses caractéristiques physiques) il s'ensuit que c'est le coefficient d'affinité de l'adsorbat  $\beta$  qui est responsable de cette variation. Les valeurs de ce coefficient recalculé en utilisant l'Argon comme référence se trouvent dans la table XVII, en comparaison avec celles obtenues sur les charbons (recalculées avec l'Argon comme référence). Nous observons une différence marquée (le rapport  $\beta_{\text{zéol.}}/\beta_{\text{charb.}}$  est de 1.51 pour l'azote, 1.36 pour l'hexane, 2.39 pour le dichlorométhane) que nous attribuons aux caractéristiques électrostatiques de ces adsorbats (le dichlorométhane est une molécule polaire, l'azote est quadripolaire; l'hexane est un cas particulier car il n'y a qu'une seule molécule par cage, nous pensons à un éventuel effet de polarisation (faible) car l'effet est inférieur à celui d'un quadrupôle).

Adsorbat	T [K]	n	Résultats DA		$\beta_{\text{zéol.}}$ (réf. Ar)	$\beta_{\text{charb.}}$ (réf. Ar)
			E [kJ/mol]	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]		
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	298	2	42.04	0.056	5.38	2.07
		3	38.68	0.052	4.95	
		4	36.04	0.050	4.61	
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	298	2	57.17	0.036	7.32	4.60
		3	48.95	0.035	6.27	
		4	45.19	0.034	5.79	
N <sub>2</sub>	77	1	18.48	0.063	2.37	1.03
		2	13.66	0.056	1.75	
		3	12.15	0.052	1.56	
Ar	77	2	7.888	0.059	1.01	1
		3	7.81	0.052	1	
		4	7.86	0.048	1.01	

Table XVII: Résultats du traitement par l'équation DA de différentes isothermes d'adsorption.

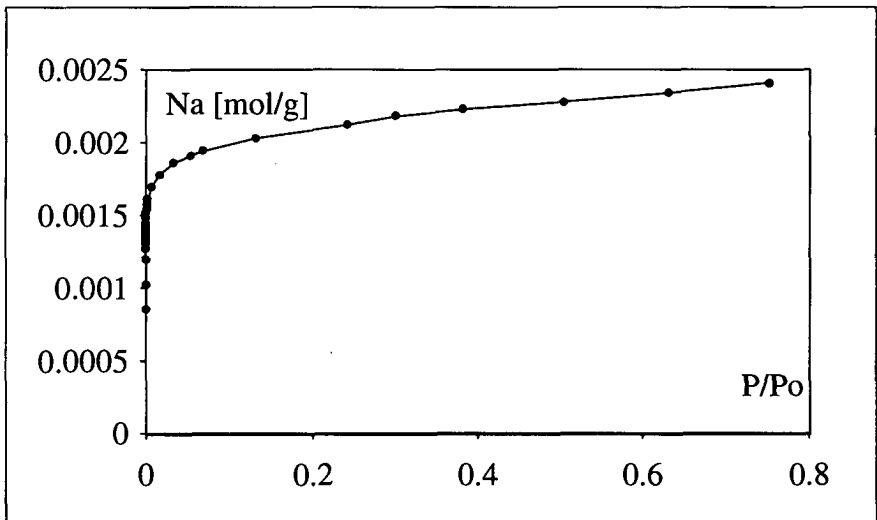


Fig. 31: Représentation graphique de l'isotherme d'Argon sur la zéolithe Rho.

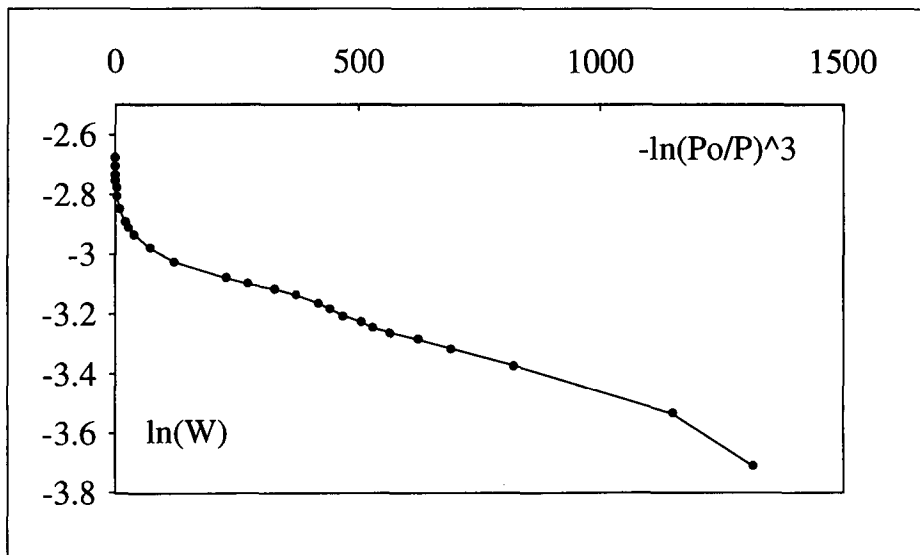


Fig. 32: Représentation  $\ln(W)=f(-\ln(p_0/p)^3)$  de l'isotherme d'Argon sur la zéolithe *Rho*.

Nous avons appliqué notre modèle MDA aux isothermes décrites ci-dessus et déterminé les paramètres pour le cas d'une somme de deux équations DA. Les résultats sont résumés dans la table XVIII. La courbe 1 décrit l'adsorption dans les micropores et la courbe 2 est représentative de l'adsorption sur la surface externe; la valeur de  $N_a^0$  correspondant au nombre total de moles adsorbées (plusieurs couches) sur cette surface. En considérant la phase adsorbée dans les micropores comme un liquide pur, nous obtenons des résultats très proche de ceux obtenus de manière classique, y compris pour les valeurs du coefficient d'affinité de l'adsorbé ( $\beta$ ). De plus, la connaissance des paramètres de l'équation DA nous permet de calculer l'enthalpie d'immersion dans le liquide correspondant. Nous avons effectué les mesures d'immersion et comparé celles-ci avec celles obtenues par calcul classique et celles obtenues par les paramètres de l'analyse MDA. Nous constatons une très bonne corrélation entre ces différentes valeurs, compte tenu de l'erreur expérimentale. La table XIX contient les données nécessaires à cette comparaison et nous avons représenté la décomposition de l'isotherme d'Argon à la fig. 33.

Adsorbant	$T$ [K]	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\beta$
Ar	77	1	1.78	8.30	2.9	0.050	1
		2	8.25	1.00	0.9	-	-
N <sub>2</sub>	77	1	1.59	14.39	1.9	0.055	1.73
		2	1.06	0.78	1.0	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	293	1	0.88	32.03	2.9	0.056	3.86
		2	0.40	4.19	1.0	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	293	1	0.24	32.57	2.9	0.031	3.92
		2	0.11	32.41	1.23	-	-

Table XVIII: Résultats obtenus par l'application du modèle MDA à différentes isothermes d'adsorption sur la zéolithe *Rho*.

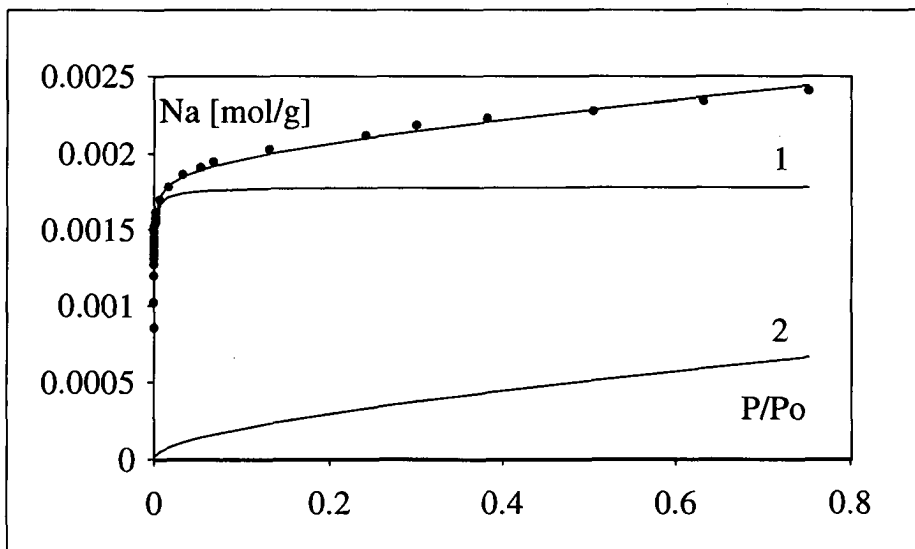


Fig 33: Représentation graphique des courbes obtenues par traitement MDA de l'isotherme d'Argon sur la zéolithe *Rho* à 77 K.

Adsorbat	$-\Delta_i h$ (exp) [J/g]	$-\Delta_i h$ (calc DA) [J/g]	$-\Delta_i h$ (calc MDA) [J/g]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44.22	39.08	37.26
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10.81	9.61	10.00

**Table XIX:** Enthalpies d'immersion expérimentales (exp), calculées par les paramètres *DA* avec  $n=3$  et calculées par les paramètres obtenus par le modèle *MDA*.

L'évaluation de la surface externe de la zéolithe par la méthode de décomposition d'isotherme (*DR+BET*, p. 43) nous fournit une valeur moyenne de 11.8 m<sup>2</sup>/g.. Les résultats obtenus figurent dans la table XX et montrent un bon accord pour les valeurs obtenues par le traitement de différentes isothermes.

Adsorbat	$S_{ext}$ [m <sup>2</sup> /g]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11.1
N <sub>2</sub>	12.7
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	11.7

**Table XX:** Valeur de la surface externe de la zéolithe *Rho* par différents adsorbats.

Le calcul de la surface externe par la 2<sup>ème</sup> courbe obtenue lors du traitement *MDA* n'est pas possible car celle-ci représente la *quantité totale* adsorbée sur la surface externe soit plusieurs couches. Une tentative exploratoire pour résoudre ce problème est présentée au chapitre 5.4.

La structure de la zéolithe *Rho* étant différente dans les états hydraté et déshydraté, nous avons cherché de quelle manière le volume microporeux de la zéolithe était influencé par rapport à ce changement de structure. Nous avons utilisé une technique de préadsorption de vapeur d'eau à 298 K suivie de la mesure complète de l'isotherme d'azote à 77 K. Nous avons ensuite déterminé le volume microporeux à l'aide de la représentation linéarisée de l'isotherme analysée par l'équation de *DUBININ-ASTAKHOV* avec  $n=3$  (*DA* classique), pour des pressions relatives  $p/p_0 < 0.15$ .

Les résultats obtenus figurent dans la table XXI. Nous avons utilisé une valeur de la densité de l'eau de  $d(\text{H}_2\text{O}, 77 \text{ K}) = 0.91689 \text{ cm}^3/\text{g}$  [176]. La représentation graphique des résultats (fig. 34) montre que le volume microporeux de la zéolithe reste stable jusqu'à une valeur du volume d'eau préadsorbé de  $4.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  de solide correspondant à 2.03 mmol H<sub>2</sub>O/g de solide ou 7 molécules d'eau par cage de la zéolithe (18 % du nombre total de moles adsorbées) puis évolue parallèlement avec celui-ci. *ZHDANOV* et al. [168] observent un comportement similaire pour la zéolithe Na-X.

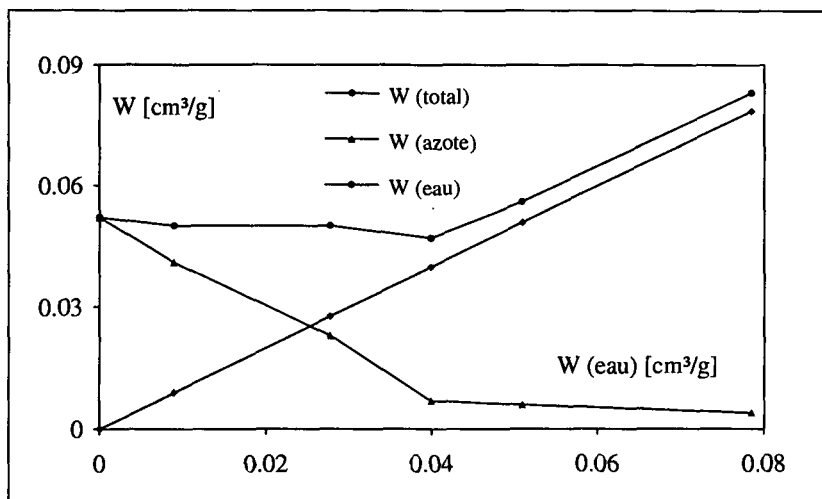


Fig. 34: Représentation de la variation du volume microporeux de la zéolithe *Rho* en fonction de l'hydratation.

Isotherme no	Volume d'eau préadsorbé [cm³/g]	$W_0(N_2)$ [cm³/g]	$W_0(\text{total})$ [cm³/g]
1	0	0.052	0.052
2	$8.92 \cdot 10^{-3}$	0.041	0.050
3	$2.77 \cdot 10^{-2}$	0.023	0.050
4	$3.99 \cdot 10^{-2}$	0.007	0.047
5	$5.09 \cdot 10^{-2}$	0.006	0.056
6	$7.85 \cdot 10^{-2}$	0.004	0.083

Table XXI: Résultats de la série d'isothermes d'azote sur la zéolithe *Rho* avec préadsorption de quantités variables d'eau.

L'isotherme d'adsorption expérimentale de la vapeur d'eau sur la zéolithe à 293 K est représentée sur la fig. 35. *BAERLOCHER* [166] mentionne 2 types de sites à l'intérieur des cages, les ions  $Na^+$  (3 par cage) et  $Cs^+$  (3 par cage également). Les résultats d'adsorption obtenus par *FLANK* [169] pour divers adsorbats sur la zéolithe *Rho* figurent dans la table XXII à titre comparatif.

Adsorbant	Température $T$ [K]	Volume adsorbé [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$\text{H}_2\text{O}$	296	0.23
$\text{O}_2$	90	0.04
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	296	0.03

Table XXII: Résultats de mesures d'adsorption gravimétriques obtenus par FLANCK.

Cet auteur obtient un volume adsorbé nettement plus élevé avec la vapeur d'eau par rapport à d'autres adsorbats et il remarque par différentes techniques (analyse thermique, spectroscopie infra-rouge et cristallographie aux rayons X) que la structure de la zéolithe *Rho* manifeste une élasticité considérable lors des processus d'adsorption et de désorption, ce que DUBININ a constaté dans le cas général des zéolithes [170] et que la variation de volume expérimental montre ici pour la zéolithe *Rho*. GRILLET interprète les paliers des isothermes d'adsorption sur les zéolithes comme des transitions de phase liquide-solide de l'adsorbant [171]. FLANK [169] émet l'hypothèse d'un processus d'adsorption différent dans les 2 réseaux de pores de la zéolithe *Rho*, ce que BAERLOCHER infirme par des mesures de cristallographie aux rayons X en obtenant des réseaux dont les structures sont semblables.

Le traitement MDA de la mesure de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau (dont les résultats sont présentés dans la table XXIII et à la figure 35) fournit une chaleur dégagée totale calculée  $\Delta_i h$  (calc) = -36.23 J/g, en complet désaccord avec la chaleur d'immersion expérimentale  $\Delta_i h$  (exp) = -184.09 J/g. L'isotherme présente d'ailleurs un palier entre  $0.1 < p/p_0 < 0.3$  où, selon notre modèle, seule la surface externe (courbe 4) est couverte. Il est possible que ceci soit la cause de formation de *bouchons* à l'ouverture des pores, dus à la présence des molécules d'eau coordonnées avec l'ion  $\text{Cs}^+$  qui est placé, selon les données cristallographiques de BAERLOCHER, pratiquement au centre de l'ouverture octogonale de la cage. Le remplissage du volume est ainsi déplacé en direction des pressions relatives plus élevées et le paramètre  $E$  obtenu par l'analyse est ainsi plus faible que sa valeur réelle.

Pour tenter d'étayer notre hypothèse, nous avons utilisé la relation (84) pour calculer la valeur de l'énergie d'adsorption à partir de la chaleur d'immersion expérimentale. Nous obtenons  $E_{\text{théo}} = 17.8$  kJ/mol. En considérant une relation de type DR et un nombre total de moles adsorbées  $N_a^0 = 10.2$  mmol/g nous pouvons recalculer une isotherme d'adsorption théorique que nous avons représenté sur la fig. 35.

Nous avons mesuré les chaleurs d'immersion dans l'eau d'échantillons de zéolithe *Rho* sur lesquels de l'eau a été préalablement adsorbée en quantité connue (préadsorption). La table XXIV présente les résultats de ces mesures et la représentation graphique est montrée à la fig. 36. L'isotherme théorique nous permet de calculer les enthalpies d'immersion après préadsorption, ces valeurs théoriques sont montrées à la fig. 36 à titre de comparaison.

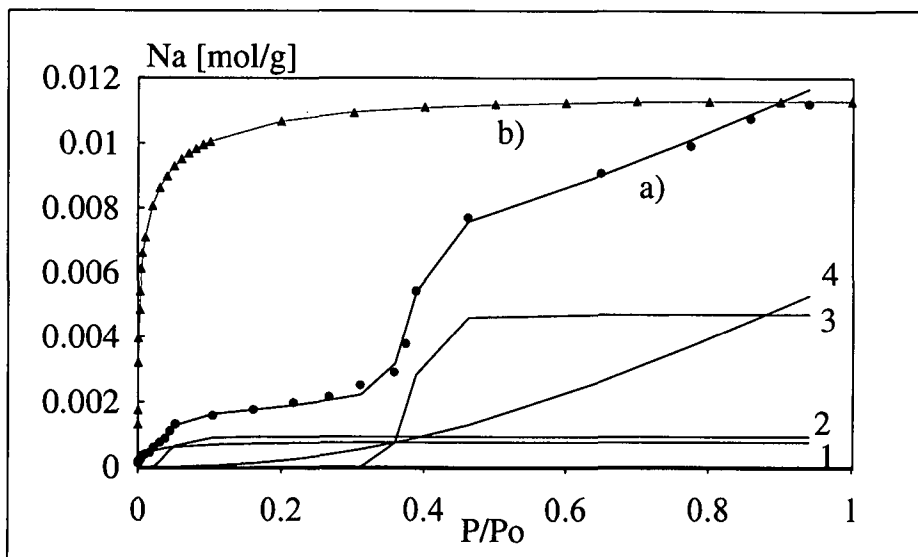


Fig 35: a) Décomposition MDA de la pseudo-isotherme d'eau sur la zéolithe *Rho*. b) Isotherme théorique d'eau sur la zéolithe *Rho*, recalculée à partir de l'immersion.

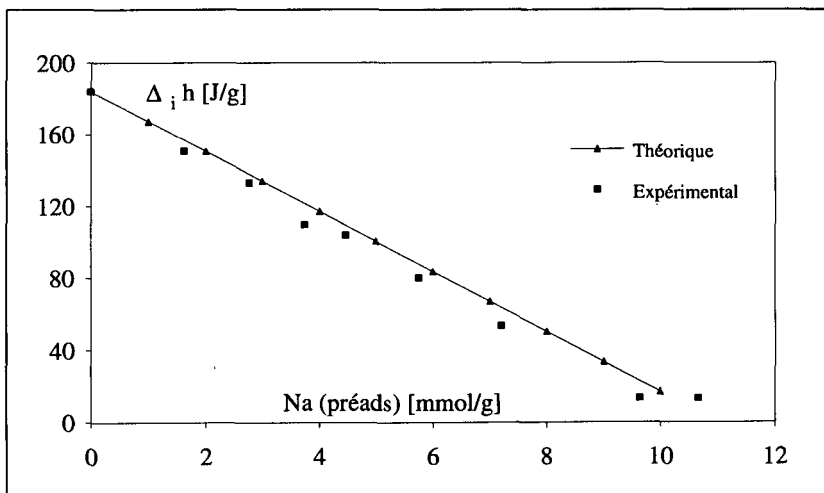
Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$\Delta_i h$ (calc) [J/g]
1	0.76	13.12	2.7	9.41
2	0.93	8.06	9.5	7.53
3 *	4.70	2.40	16	11.58
4 *	5.80	1.30	1.1	7.71

Table XXIII: Valeurs des paramètres obtenus par l'application du modèle MDA à la pseudo isotherme d'eau (a) sur la zéolithe *Rho*. (\* Paramètres obtenus manuellement)

La fig. 36 montre une relation linéaire pour la chaleur dégagée en fonction de la quantité préadsorbée. Le calcul de l'enthalpie spécifique  $h_i$  de l'eau sur la zéolithe *Rho* peut être effectué en considérant les deux dernières valeurs de la table XXIV. Nous obtenons  $h_i(\text{H}_2\text{O}/\text{Rho})=1.11 \text{ J/m}^2$ . Nous notons un bon accord des valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales, ce qui montre que la valeur de  $E_{\text{théo}}$  est une bonne approximation de la valeur réelle de l'énergie d'adsorption de l'eau sur la zéolithe *Rho*.

$N_a$ préadsorbé moyen [mmol/g]	$-\Delta_i h$ moyen [J/g]	Nombre de mesures	Valeurs théoriques
0	184.09	4	184.09
1.62	150.68	3	157.00
2.76	133.05	3	137.93
3.75	109.96	9	121.38
4.47	103.78	5	109.34
5.75	80.21	3	87.94
7.20	53.53	2	63.70
9.64	13.45	2	22.90
10.66	13.24	3	5.64

**Table XXIV:** Valeurs expérimentales et calculées de la chaleur d'immersion de la zéolithe *Rho* dans l'eau à divers taux de préadsorption. Le changement de structure débute à une valeur de  $N_a^0 = 2.03$  mmol/g (cf fig. 34). Les erreurs expérimentales sont de l'ordre de 10 %. Les valeurs calculées ont été obtenues avec  $E = 17.8$  kJ/mole, fournie par  $\Delta_i h$  (total) = -184.09 J/g.



**Fig. 36:** Chaleur dégagée lors de l'immersion d'échantillons de zéolithe *Rho* dans l'eau en fonction de la quantité d'eau préadsorbée, valeurs théoriques et expérimentales.

Nous avons cherché à calculer la valeur de  $\beta$  pour l'eau; la valeur de l'énergie d'adsorption réelle  $E$  étant connue, le rapport  $E/E_{argon}$  (MDA) nous fournit une valeur de  $\beta = 2.14$  pour l'eau sur la zéolithe *Rho*.

La mesure directe par calorimétrie d'adsorption en phase vapeur ne fournit aucun résultat utilisable, la cinétique d'adsorption étant trop lente et la précision insuffisante.

Nous avons effectué des mesures de la chaleur d'immersion de la zéolithe *Rho* dans divers liquides. A titre indicatif, l'immersion de cette zéolithe *non-dégazée* dans le dichlorométhane fournit une chaleur de  $\Delta_i h(Rho/CH_2Cl_2) = -1$  J/g. Le choix des liquides est limité car l'ouverture des cages est petite ( $L_h = 0.36$  nm,  $L_d = 0.23$  nm, cf page 88). L'immersion dans le benzène par exemple fournit une chaleur  $\Delta_i h(Rho/C_6H_6) = -6.50$  J/g ce qui signifie que le benzène ne pénètre pas à l'intérieur des cavités, la chaleur dégagée est due au mouillage de la surface externe, nous en déduisons donc l'enthalpie spécifique du benzène sur la zéolithe  $h_i = 0.54$  J/m<sup>2</sup>.

Pour tenter de comprendre l'influence de la taille des molécules sur la chaleur d'immersion, nous avons effectué les mesures avec des liquides de volumes molaires différents. Nous avons inclus la série des alcools  $C_1$  à  $C_5$  et les résultats sont présentés dans la table XXV ainsi qu'à la fig. 37.

La représentation graphique montre une décroissance régulière de la chaleur d'immersion en fonction du volume molaire (fig. 37) sauf pour l'éthanol, la valeur de la chaleur d'immersion dans ce liquide reste difficile à expliquer.

Liquide	$-\Delta_i h$ [J/g]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> /mol]
Eau	184.09	18.05
Dichlorométhane	44.22	64.02
Méthanol	169.37	40.48
Ethanol	67.72	58.36
n-Propanol	90.29	74.81
n-Butanol	44.65	91.52
Pentanol	26.54	108.23
Hexane	10.81	130.51

Table XXV: Chaleurs d'immersion de la zéolithe *Rho* dans divers liquides (eau désionisée, autres liquides de qualité Puriss pa).

Le nombre de molécules par cage de zéolithe, calculé sur la base d'un volume microporeux de  $W_0 = 0.052$  cm<sup>3</sup>/g et du volume molaire des liquides est présenté dans la table XXVI (la structure de la zéolithe est supposée fixe).

Liquide	Méthanol	Ethanol	n-Propanol	n-Butanol	n-Pentanol
molec./cage	4.46	3.09	2.41	1.97	1.66

Table XXVI: Nombre de molécules adsorbées par cage pour la série des alcools sur la zéolithe *Rho*.

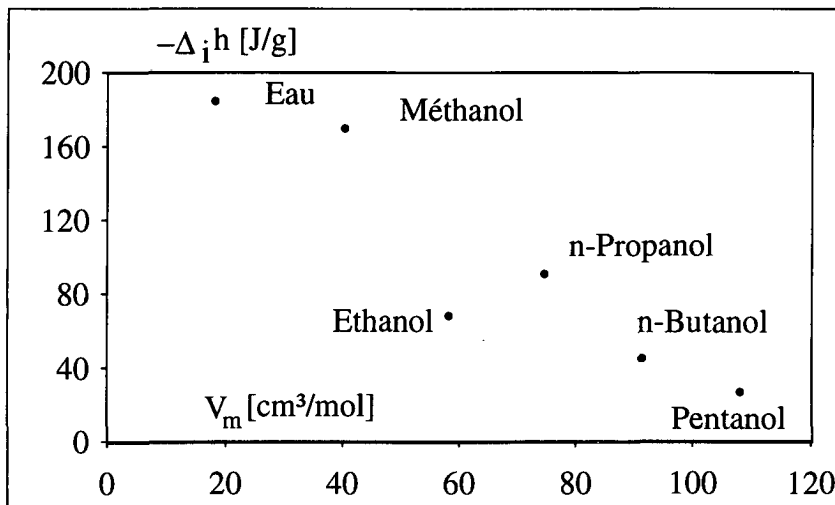


Fig 37: Chaleur d'immersion dans les alcools en fonction de leur volume molaire.

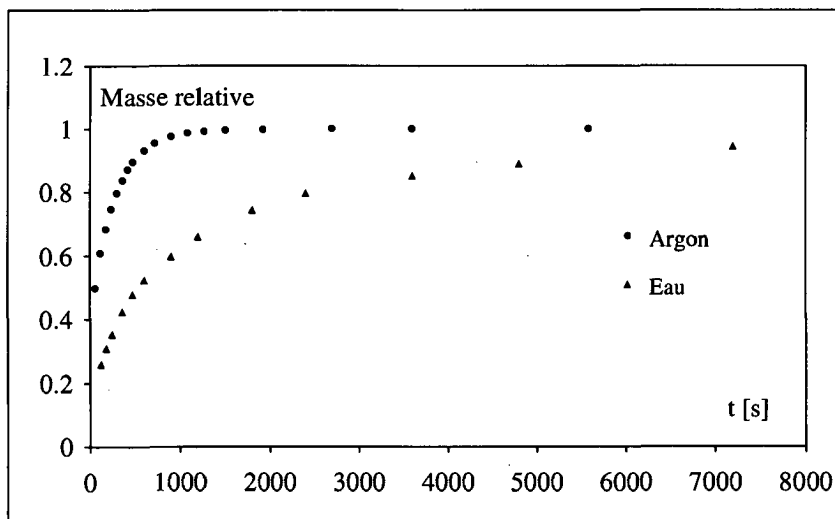


Fig. 38: Cinétique d'adsorption de l'argon à  $T=77K$  et  $p=14$  mmHg et d'eau à  $T=293$  K et  $p=14$  mmHg.

Lors de la mesure des isothermes d'adsorption, nous avons observé une cinétique très lente pour l'eau et le dichlorométhane, l'équilibre s'établissant entre 1 et 7 jours sur le montage gravimétrique utilisé. Nous avons mesuré la cinétique d'adsorption d'Argon sur la zéolithe *Rho* afin de déterminer le coefficient de diffusion relatif ( $D/r^2$ ). La figure 38 montre une courbe cinétique obtenue avec l'Argon et à titre comparatif la courbe cinétique obtenue avec l'eau.

Les coefficients de diffusion relatifs sont déterminés par régression linéaire sur la représentation dérivée de l'équation (107),

$$-\ln\left\{\frac{\pi^2}{6} \cdot \left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right)\right\} = f(t)$$

Comme le montrent les résultats de la table XXVII, le coefficient de diffusion de l'argon sur la zéolithe *Rho* augmente avec la pression relative d'équilibre. L'augmentation du coefficient de diffusion relatif est de l'ordre d'un facteur 2.5 sur un intervalle de pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$ .

$D/r^2$ [s <sup>-1</sup> ]	$D$ [cm <sup>2</sup> /s]	$p/p_0$
$1.711 \cdot 10^{-4}$	$1.150 \cdot 10^{-12}$	$8.412 \cdot 10^{-3}$
$2.725 \cdot 10^{-4}$	$1.831 \cdot 10^{-12}$	$6.249 \cdot 10^{-2}$
$3.289 \cdot 10^{-4}$	$2.210 \cdot 10^{-12}$	$3.148 \cdot 10^{-1}$
$3.672 \cdot 10^{-4}$	$2.468 \cdot 10^{-12}$	$6.129 \cdot 10^{-1}$
$3.981 \cdot 10^{-4}$	$2.675 \cdot 10^{-12}$	$6.850 \cdot 10^{-1}$

Table XXVI: Coefficient de diffusion en fonction de la pression relative pour la cinétique d'adsorption d'Argon sur la zéolithe *Rho*.

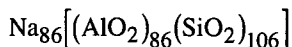
La détermination de  $r$ , le rayon des particules est difficile. Les mesures de la taille des particules après traitement aux ultrasons (pour casser les agrégats) montrent en effet une distribution comprise entre  $d = 0.5$  et  $d = 2 \mu\text{m}$  avec une moyenne  $\langle d \rangle = 0.82 \mu\text{m}$  et un écart-type  $\sigma_d = 0.20 \mu\text{m}$ . La mesure sans traitement aux ultrasons nous fournit une distribution beaucoup plus large due à l'agrégation des particules ( $0.5 \mu\text{m} \leq d \leq 30 \mu\text{m}$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux de BAERLOCHER qui donne une taille moyenne de  $0.8 \mu\text{m}$  mesurée au microscope. Nous avons considéré le coefficient de diffusion relatif comme constant à une pression donnée. Il s'agit d'un coefficient moyen sur l'ensemble des particules. De plus, les effets de lit ou de température n'ont pas été considérés.

En considérant une taille moyenne des particules de 0.82  $\mu\text{m}$ , on obtient les valeurs des coefficients de diffusion  $D$  données dans la table XXVI. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés pour d'autres zéolithes; le coefficient de diffusion varie en effet entre  $10^{-14} \leq D \leq 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  sur des zéolithes similaires (4A) pour différents adsorbats [129].

### 5.1.1. ZÉOLITHE 13X

La zéolithe 13X est une zéolithe synthétique commerciale. Nous avons utilisé un échantillon de la firme *Union Carbide* sous forme de granulés de 1/16" constitués à 80% de leur poids de zéolithe et 20 % de liant non microporeux.

La composition de la maille élémentaire est:



et le poids moléculaire vaut 13418.42 g/mol. La structure de la maille élémentaire consiste en un assemblage de 8 cages  $\beta$  liées par leurs faces hexagonales. L'ouverture des pores donnée par le fabricant est de 10 Å et le volume disponible calculé sur la base des données cristallographiques est  $W_{\text{cages}}=0.260 \text{ cm}^3/\text{g}$ . [172]

Le traitement des isothermes d'adsorption d'azote, d'argon et d'oxygène à 77 K par l'équation de *DUBININ-ASTAKHOV* montre que la valeur de  $n$  est élevée (le plus grand domaine linéaire étant obtenu avec  $n=8$ ) et que le volume microporeux est  $W_0 = 0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$  ce qui est en parfait accord avec la littérature [172]. Les résultats obtenus sont présentés dans la table XXVII.

Adsorbat	$Q$ [ $\cdot 10^{-26}$ u.e.s]	$W_0$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$E$ [kJ/mol]	$\beta_{\text{zéol.}}$	$\beta_{\text{charb.}}$
Ar	0	0.234	5.80	1	1
O <sub>2</sub>	0.19	0.237	6.30	1.09	0.94
N <sub>2</sub>	1.29	0.247	10.06	1.73	1.03

**Table XXVII:** Résultats du traitement d'isothermes d'adsorption à 77 K par l'équation *DA* avec  $n=8$ . Les moments de quadrupôle  $Q$  des molécules de gaz [172] sont également présentés (valeurs en unités électrostatiques), ainsi que les valeurs de  $\beta$  calculées pour la zéolithe 13X en comparaison avec les valeurs de  $\beta$  pour les charbons actifs. La référence utilisée est  $\beta=1$  pour l'argon.

La surface externe a été évaluée à l'aide de la méthode de décomposition d'isotherme (équation (79) page 44). Le traitement par l'équation du *BET* des isothermes réduites d'argon, d'oxygène et d'azote à 77 K nous fournit une valeur moyenne de  $S_{\text{ext}} = 58.1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette surface externe n'est probablement pas

uniquement celle de la zéolithe, le liant intervenant pour une partie dans la valeur mesurée.

L'application du modèle *MDA* à ces isothermes d'adsorption confirme les calculs ci-dessus. Nous avons effectué la décomposition avec 2 équations *DA* pour chacune des isothermes de type I (fig. 39). La table XXVIII résume les résultats obtenus pour les paramètres  $N_a^0$ ,  $E$  et  $n$  et les valeurs de  $W_0$  et  $E$ . La valeur de  $N_a^0$  pour la première courbe a été corrigée en fonction de la masse de liant contenue dans l'échantillon (20% de la masse totale). Nous constatons, comme pour la zéolithe *Rho*, que les valeurs de  $\beta$  calculées sont différentes de celles obtenues pour les charbons. La valeur pour l'azote sur la zéolithe 13X est proche de celle obtenue sur la zéolithe *Rho* (1.73 et 1.53 respectivement) et peut s'expliquer par les cations différents dans la structure de ces deux zéolithes (Cs et Na pour la zéolithe *Rho*, Na pour la zéolithe 13X) impliquant des interactions différentes. Nous constatons également que la valeur de  $\beta$  augmente proportionnellement à la valeur du moment quadripolaire de la molécule.

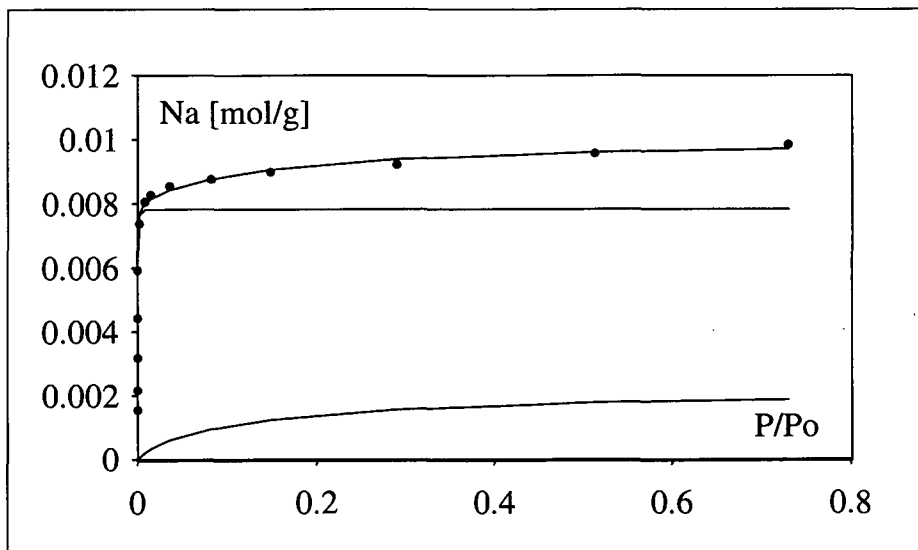


Fig. 39: Représentation par le modèle *MDA* avec 2 équations *DA* de l'isotherme d'argon sur la zéolithe 13X à 77K.

Dans le but d'étendre la comparaison de notre modèle à d'autres systèmes, nous avons utilisé des isothermes mesurées par KRÄHENBÜHL [84] pour l'hexane, le benzène et le dichlorométhane à 293 K et calculé les enthalpies d'immersion correspondantes. Les résultats sont présentés dans les tables XXIX et XXX.

Adsorbant	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\beta_{\text{zéol.}}$ (réf: Ar)
Argon	1	7.82	5.80	11.0	0.223	1
	2	1.91	1.98	1.74	-	-
Azote	1	7.33	9.12	8.23	0.250	1.57
	2	3.43	2.09	1.02	-	-
Oxygène	1	9.16	6.25	7.79	0.239	1.08
	2	2.37	2.37	1.08	-	-

Table XXVIII: Résultats de la décomposition par le modèle MDA d'isothermes à 77 K.

Ces résultats nous montrent que l'application du modèle MDA fournit des résultats similaires, y compris pour les calculs de l'enthalpie d'immersion. Les valeurs de KRÄHENBÜHL ont été obtenues par régression sur la représentation linéarisée de l'équation DA avec  $n = 3$ , ce qui représente 5-10 points expérimentaux. Notre modèle utilise tous les points expérimentaux pour calculer les paramètres. Les chaleurs d'immersion calculées par cet auteur sont inférieures à celles mesurées expérimentalement et à celles que nous obtenons par le modèle MDA car la contribution du mouillage de la surface externe n'a pas été prise en compte. Les valeurs de  $E$  sont voisines ainsi que les valeurs du volume microporeux. Le nombre de moles adsorbées fourni par la première courbe a été corrigé afin de tenir compte de la quantité de liant présent dans l'échantillon (20% de la masse totale).

Adsorbant	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\beta_{\text{zéol.}}$ (réf: Ar)	$\beta_{\text{charb.}}$ (réf: Ar)
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1	1.733	26.95	11.69	0.226	4.65	4.60
	2	0.370	12.89	1.51	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1	2.185	27.72	9.35	0.193	4.78	3.13
	2	0.599	15.26	1.94	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	3.026	27.09	9.58	0.193	4.67	2.07
	2	0.751	16.64	1.68	-	-	-

Table XXIX: Résultats de la décomposition par le modèle MDA d'isothermes à 293 K

Adsorbat	$E^*$ [kJ/mol]	$W_0^*$ [cm <sup>3</sup> /g]	$-\Delta_i h^*$ [J/g]	$-\Delta_i h (MDA)$ [J/g]	$-\Delta_i h (exp)$ [J/g]
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	26.32	0.24	54.88	67.33	72.34
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	27.18	0.24	79.21	89.41	104.80
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26.40	0.22	108.52	123.95	139.29

Table XXX: Valeurs obtenues par KRÄHENBÜHL (\*) et comparaison des enthalpies d'immersion expérimentales de la zéolithe 13X avec les valeurs calculées.

Les rapports des valeurs du coefficient d'affinité  $\beta$  calculé pour la zéolithe par rapport à celui obtenu pour les charbons actifs sont pour l'hexane: 1.01, pour le benzène 1.52 et pour le dichlorométhane 2.25. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le cas de la zéolithe *Rho* pour l'hexane et le dichlorométhane. La raison est probablement la différence entre les cations présents dans le squelette des zéolithes (Cs et Na pour la zéolithe *Rho* et Na pour la zéolithe 13X).

La courbe no 2 nous fournit la quantité totale adsorbée sur la surface externe (plusieurs couches). Les valeurs de  $E$  et  $n$  ne sont pas significatives.

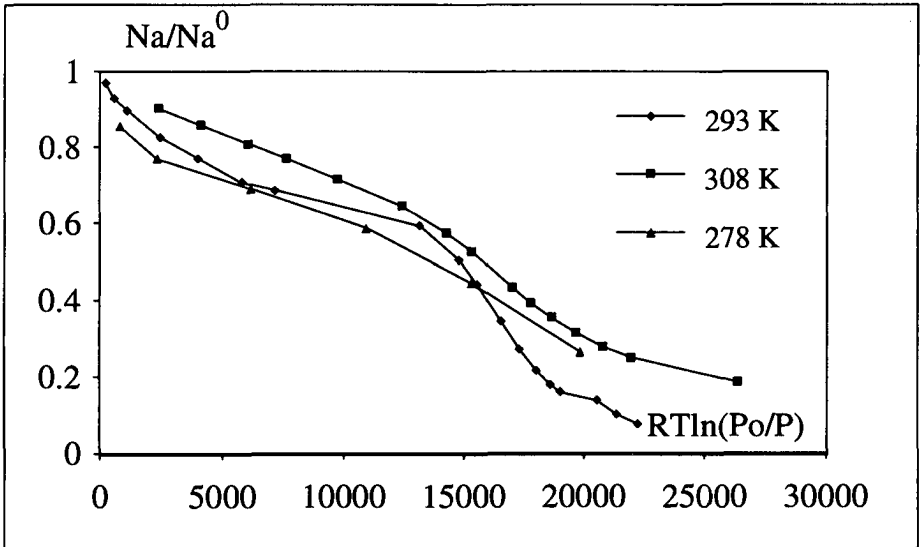


Fig. 40: Courbes caractéristiques des isothermes d'eau à différentes températures.

Nous avons mesuré les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X à 278, 293 et 308 K afin de tester l'invariance de température des paramètres  $E$  et  $n$  (il s'agit du critère de base de l'équation DA).

Les courbes caractéristiques, représentées à la fig. 40 sont relativement proches l'une de l'autre et nous pouvons ainsi supposer l'indépendance de température des paramètres  $E$  et  $n$ .

Les résultats du traitement de l'isotherme d'eau à 293 K par le modèle MDA sont fournis dans la table XXXI et une représentation graphique de ces résultats est présentée à la fig. 41.

T [K]	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\beta$ (réf: Ar)
293	1	13.675 *	17.84	4.8	0.246	3.076
	2	3.960	2.712	1.3	-	-
308	1	14.68*	20.00	2.2	0.265	3.44
278	1	15.61*	19.74	2.2	0.282	3.40

Table XXXI: Valeurs des paramètres obtenus par la décomposition par le modèle MDA des isotherme d'eau à 278, 293 et 308 K sur la zéolithe 13X. \* Valeur corrigée par rapport à la masse de liant dans l'échantillon.

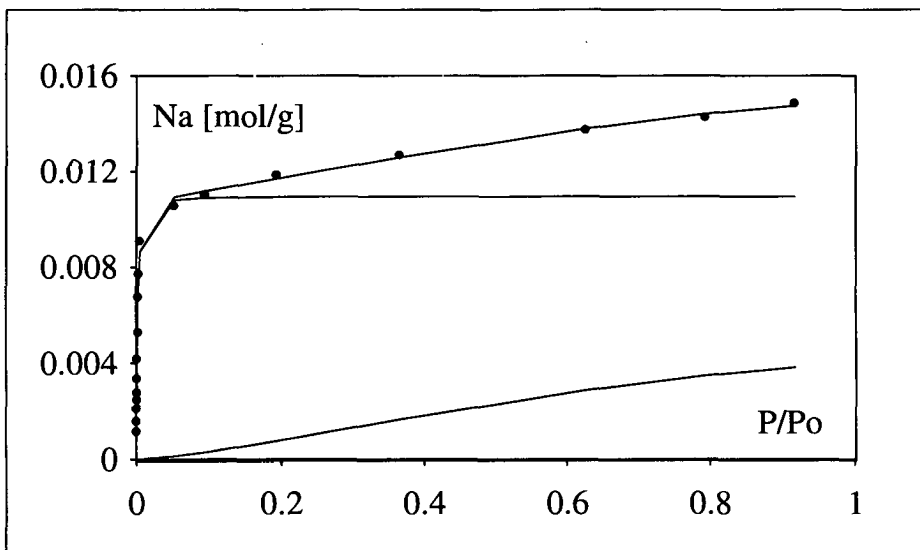


Fig. 41: Représentation de l'application du modèle MDA à une isotherme d'eau à 293 K sur la zéolithe 13X.

Le calcul de l'enthalpie d'immersion à partir des paramètres obtenus par le modèle *MDA* nous fournit  $-\Delta_i h$  (DA)=245.51 J/g contre une valeur expérimentale de  $-\Delta_i h$  (exp)=327.05 J/g soit une différence de 81.54 J/g ou 24.9 % de la chaleur totale.

Pour tenter de mieux cerner l'influence du moment de dipôle sur la chaleur d'immersion, nous avons effectué des mesures d'immersion de la zéolithe 13X dans divers liquides ayant des moments de dipôle différents. Les résultats sont présentés dans la table XXXII.

Nous avons choisi deux paramètres nous semblant principaux pour la formation de clusters, l'un étant proportionnel à cette chaleur (le moment de dipôle des molécules), l'autre lui étant inversement proportionnel (le volume molaire, représentatif de la taille des molécules). Nous avons représenté la chaleur dégagée lors de l'immersion en fonction de  $\mu/V_m$  (fig. 42). Nous constatons que la chaleur d'immersion dépend de ces paramètres de manière régulière.

On peut admettre que la chaleur d'immersion dépend de deux contributions, l'une non-spécifique, calculable par les relations (83) ou (84) (cf page 45) et l'autre spécifique dûe au moment de dipôle des molécules d'adsorbat. On peut écrire

$$\Delta_i h(\text{exp}) = \Delta_i h(\text{non spécifique}) + \frac{\mu}{V_m} W_0 \cdot F \cdot N_{av}$$

Cette relation est basée sur l'influence du nombre de dipôles de moment  $\mu$  placés dans le champ local  $F$ .

L'enthalpie d'immersion de la zéolithe 13X dans le benzène, calculée par les paramètres du modèle *MDA* (table XXX) présente une différence de 15.4 J/g (ou 5.7 kJ/mol) par rapport à la valeur expérimentale (respectivement 89.4 et 104.8 J/g), soit 14.7% de la chaleur expérimentale.

Pour la zéolithe NaX (plus riche en ions  $\text{Na}^+$ ), *KISELEV* et al. [26] calculent une contribution de 23 % (17.9 kJ/mol) sur le potentiel d'adsorption en considérant un moment de quadrupôle de la molécule de benzène.

Le dichlorométhane (polaire,  $\mu=1.6$  D) présente les mêmes caractéristiques avec une différence entre les valeurs de l'enthalpie d'immersion calculée et expérimentale de 15.3 J/g (= 4.08 kJ/mol).

Adsorbat	$\mu$ [D]	$\Delta_i h$ [J/g]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> /mol]
Eau	1.85	327.05	18.05
Méthanol	1.7	257.66	40.48
Ethanol	1.69	215.76	58.37
Propanol-1	1.68	205.9	74.81
Butanol-1	1.66	186.3	91.52
Isopropanol	1.66	191.3	76.52
Isobutanol	1.64	195.75	91.92
Nitrométhane	3.46	200.26	53.68
Dichlorométhane	1.6	139.29	64.02
Acétone	1.3	201.59	73.53
Toluène	0.36	109.62	106.3
Benzène	0	104.8	88.91
Acétonitrile	3.92	205.7	52.24
Formamide	3.73	257.63	39.73

Table XXXII: Enthalpies d'immersion de la zéolithe 13X dans divers liquides.  $W_0=0.24$  cm<sup>3</sup>/g

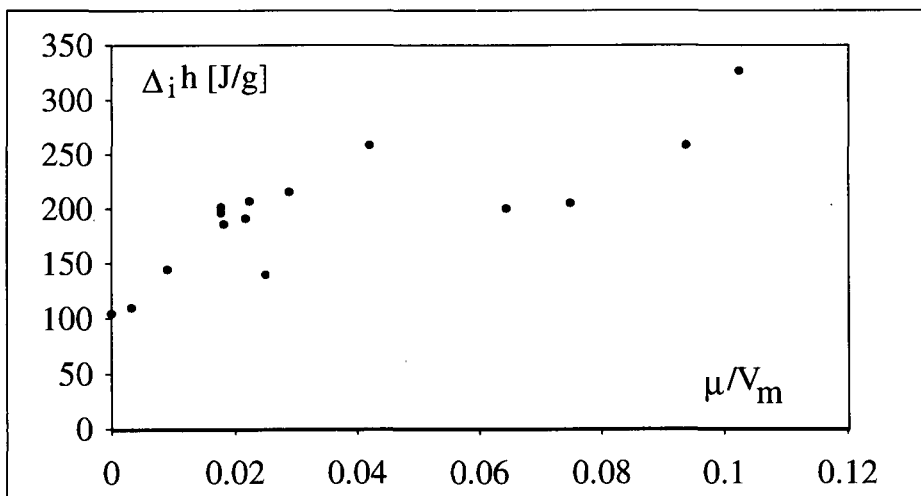


Fig. 42: Représentation de la chaleur d'immersion de la zéolithe 13X en fonction de  $\mu/V_m$  pour divers liquides (voir table XXXII).

### 5.3. MONTMORILLONITE APM

Dans le cadre d'une collaboration avec le département de chimie de l'Université TEXAS A&M (Prof. A. CLEARFIELD), nous avons eu l'occasion d'effectuer des mesures d'adsorption sur une montmorillonite modifiée. La montmorillonite APM (*Aluminium Pillared Montmorillonite*) fournie par ce département contient des cations intercalés entre les feuillets. Ces cations  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  nommés *ions de KEGGIN* permettent de conserver la structure ouverte et ainsi obtenir une structure microporeuse permanente [173].

Les échantillons ont tous été préparés de la même manière pour les différents types de mesures, soit dégazés au four à une température de 130-140°C pendant 5-6 heures à une pression inférieure à  $10^{-4}$  mmHg.

Le traitement classique par l'équation DR d'isothermes à différentes températures nous fournit les résultats figurant dans la table XXXIII. Nous observons clairement 2 domaines et avons donc effectué le calcul des paramètres DR pour ces deux domaines.

Adsorbant	T [K]	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	E [kJ/mol]	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	E [kJ/mol]
		(1)	(1)	(2)	(2)
N <sub>2</sub>	77	0.062	5.67	0.132	4.98
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	293	0.044	6.00	0.120	4.50
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	310	0.038	5.66	0.134	4.22
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	293	0.047	4.17	0.107	3.48
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	310	0.042	4.63	0.109	3.72

Table XXXIII: Paramètres obtenus pour les deux domaines par traitement d'isothermes à différentes températures sur la montmorillonite APM.

La surface totale a été déterminée par décomposition d'isotherme (DR et BET), en soustrayant la partie (2) de l'isotherme totale et nous obtenons une moyenne de 224.4 m<sup>2</sup>/g, sans tenir compte de la valeur obtenue par l'isotherme d'azote. (table XXXIV). La raison de cette décomposition particulière nous est donnée par l'application du modèle MDA à ces isothermes. En effet, cette application nous permet de faire quelques considérations sur le mécanisme d'adsorption. Afin de vérifier l'invariance en température des paramètres E et n de l'équation DA, nous avons tout d'abord représenté les courbes caractéristiques de ces isothermes, que nous montrons à la fig. 43.

Adsorbat	$\sigma$ [nm <sup>2</sup> ]	$S_{\text{tot}}$ [m <sup>2</sup> /g]
N <sub>2</sub>	0.162	300.9
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.290'	239.1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.290	212.9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.043	232.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.043	212.9

Table XXXIV: Surface totale obtenue par décomposition d'isothermes mesurées sur la montmorillonite APM.

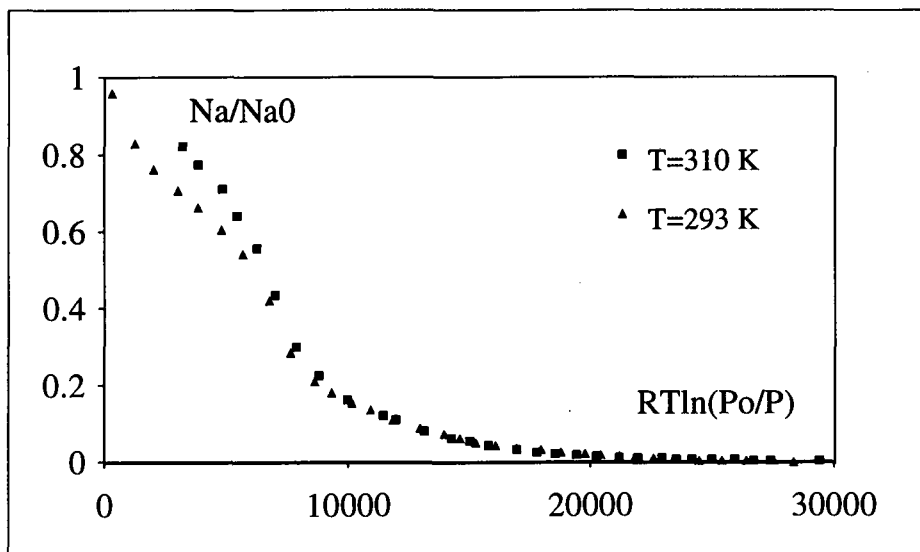


Fig. 43: Courbes caractéristiques d'isothermes de dichlorométhane sur la montmorillonite APM.

Le traitement *MDA* de ces isothermes nous fournit les résultats figurant dans la table XXXV. Nous avons décomposé l' isotherme totale en une somme de 2 ou 3 isothermes et déterminé les paramètres correspondants. Une représentation graphique de la décomposition est montrée aux fig. 44 et 45.

Adsorbant	T [K]	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\beta$ (réf: N <sub>2</sub> )	$S^*$ [m <sup>2</sup> /g]
N <sub>2</sub>	77	1	1.089	3.97	7.0	0.038	1	106.20
		2	2.887	4.44	1.6	0.100	1.12	281.6
		3	1.289	0.52	1.3	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	293	1	1.515	7.93	1.4	0.097	2.00	223.4
		2	0.492	7.25	11.1	0.032	1.83	72.0
		3	0.346	0.713	1.4	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	310	1	1.365	7.67	1.5	0.088	1.93	201.3
		2	0.485	7.22	8.8	0.031	1.82	71.5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	293	1	0.600	11.98	1.9	0.053	3.02	110.0
		2	0.487	8.04	6.5	0.043	2.03	89.4
		3	0.439	2.11	1.3	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	310	1	1.011	9.67	1.4	0.090	2.45	185.6
		2	0.316	8.84	11.3	0.030	2.23	58.0

Table XXXV: Résultats obtenus par la représentation *MDA* d'isothermes sur la montmorillonite *APM*. La colonne ( $S^*$ ) donne la valeur de la surface calculée à partir de  $N_a^0$  correspondant.

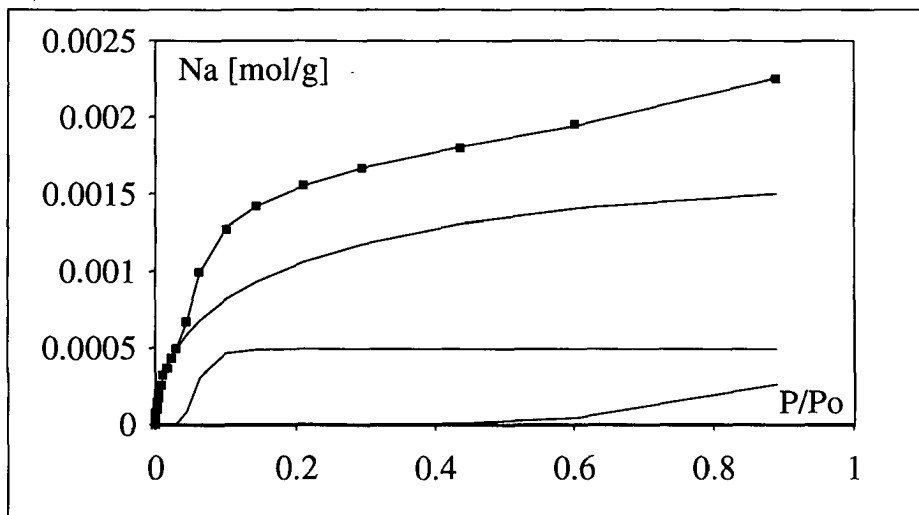


Fig. 44: Décomposition par le modèle *MDA* d'une isotherme de dichlorométhane à 293 K sur la montmorillonite *APM*.

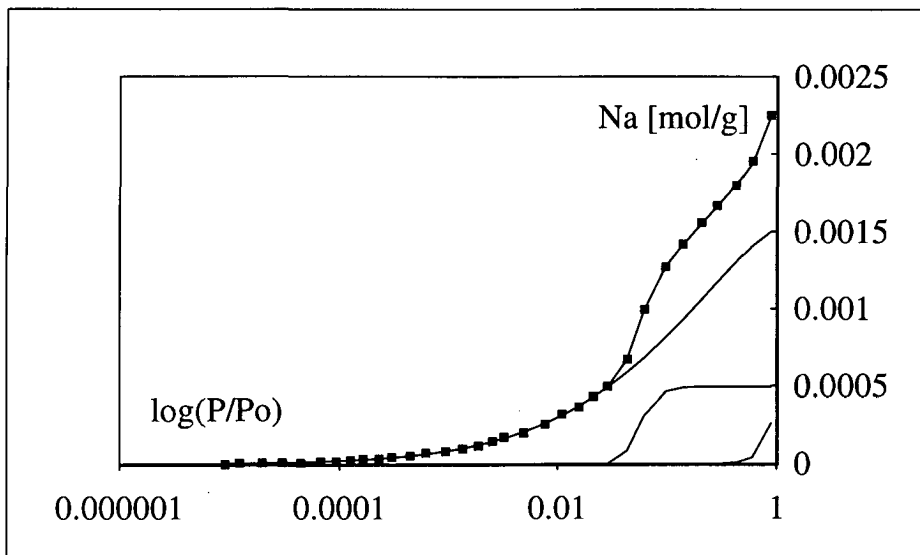


Fig. 45: Décomposition par le modèle *MDA* d'une isotherme de dichlorométhane à 293 K sur la montmorillonite *APM*, représentation logarithmique de la pression relative.

La structure de cette montmorillonite est *ouverte* et il est logique de penser que le processus d'adsorption commence par le recouvrement de la surface interne puis le remplissage du volume et enfin le recouvrement de la surface externe. Le volume microporeux peut ainsi être calculé par la somme des quantités adsorbées lors des deux premières étapes. Les représentations graphiques des décompositions (fig. 44 et 45) montrent les détails de ce processus au travers des courbes *DA* calculées. La surface interne est calculée par la quantité adsorbée de la 1<sup>ère</sup> courbe *DA*. La quantité  $N_a^0$  fournie par la troisième courbe correspond au nombre de moles adsorbées sur la surface externe (plusieurs couches). La comparaison des résultats obtenus par ce raisonnement et les valeurs obtenues par les autres modèles montre un très bon accord entre les différentes méthodes (table XXXVI).

Selon *CLEARFIELD* (communication privée), la surface obtenue par  $\alpha$ -plot vaut 250 m<sup>2</sup>/g. Cette surface, ainsi que celle obtenue par la technique *BET* est la surface *totale* (interne+externe) de la montmorillonite [174]. La surface externe est, selon *CLEARFIELD* entre 10 et 20 m<sup>2</sup>/g, en accord avec notre valeur moyenne de 15.5 m<sup>2</sup>/g dérivée des isothermes d'azote (77 K) et de dichlorométhane (293 K). Les différences observées pour les valeurs obtenues par les différentes isothermes proviennent certainement d'accessibilités différentes des adsorbats à la surface. Les valeurs obtenues par les traitements classiques et *MDA* sont pourtant du même ordre de grandeur.

Adsorbat	Surface [m <sup>2</sup> /g]			W <sub>0</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	
	BET (totale)	MDA (interne)	Externe	DR	MDA
N <sub>2</sub> (77K)	300.9	281.6	19.3	0.132	0.138
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *	239.1	223.4	15.7	0.105	0.129
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> **	212.9	201.3	11.6	0.097	0.118
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> *	232.6	155.3	(77.3)	0.108	0.096
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> **	212.9	259.8	--	0.110	0.120

**Table XXXVI:** Comparaison des valeurs obtenues par différentes méthodes pour l'analyse d'isothermes d'adsorption sur la montmorillonite *APM*. (\* T=293 K, \*\* T=310 K).

L'isotherme d'adsorption d'eau, analysée par la méthode *MDA*, conduit à un volume microporeux  $W_0 = 0.136 \text{ cm}^3/\text{g}$  contre  $0.110 \text{ cm}^3/\text{g}$  obtenu par l'équation *DR*

En considérant le modèle de pores en forme de fente pour les montmorillonites [175], nous pouvons calculer l'espacement moyen des plans par la relation:

$$L = \frac{20000 \cdot W_0}{S_{tot} - S_{ext}}$$

Nous obtenons un espacement moyen  $\langle L \rangle = 1.1 \text{ nm}$  à partir des isothermes d'azote et de dichlorométhane. Cette valeur est en bon accord avec la mesure cristallographique (rayons X) de *CLEARFIELD*,  $d_{001} = 0.8-1.4 \text{ nm}$ .

Les enthalpies d'immersions calculées à partir des équations (83) et (84) sont inférieures à celles obtenues expérimentalement (table XXXVII), les valeurs de  $\beta$ , qui sont semblables à celles obtenues sur les adsorbants carbonés, suggèrent une faible influence des interactions spécifiques lors de la première étape. La deuxième étape dans le processus d'adsorption montre une valeur de  $\beta$  inférieure à celle obtenue sur des charbons. Une explication possible serait l'absence d'invariance de température des paramètres  $E$  et  $n$ , du moins lors de cette étape du processus d'adsorption (cf fig. 43).

Adsorbat	$-\Delta_i h$ (MDA) [J/g]	$-\Delta_i h$ (DR) [J/g]	$-\Delta_i h$ (exp) [J/g]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20.31	15.58	36.14
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	14.84	10.45	23.93
H <sub>2</sub> O	44.10	-	64.65

**Table XXXVII:** Enthalpies d'immersion calculées et expérimentales pour la montmorillonite *APM* divers liquides.

## 5.4. CHARBONS ACTIFS ET NOIRS DE CARBONE

### 5.4.1. CHARBONS ACTIFS

L'analyse des isothermes d'adsorption sur les charbons actifs par les méthodes classiques permet de calculer les valeurs caractéristiques du solide telles que le volume microporeux, les surfaces totale, interne et externe, l'énergie caractéristique etc... Nous avons appliqué le modèle *MDA* à diverses isothermes sur des charbons actifs et comparé les résultats obtenus à ceux que fournissent les méthodes classiques. La comparaison a porté sur 3 caractéristiques: le volume microporeux, l'énergie caractéristique et l'enthalpie d'immersion pour 6 charbons actifs et un noir de carbone microporeux (table XXXVIII).

Nous constatons que les valeurs obtenues pour les énergies caractéristiques et les volumes microporeux sont en bon accord avec les valeurs obtenues précédemment par d'autres collaborateurs (nous renvoyons le lecteur aux références figurant dans la légende de la table XXXVIII). Une décomposition typique est montrée à la fig. 46.

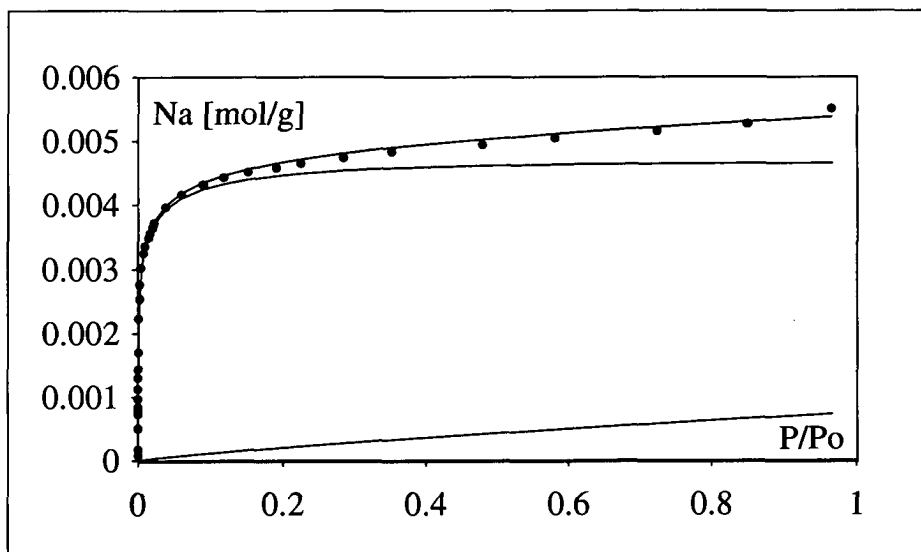


Fig. 46: Décomposition par le modèle *MDA* d'une isotherme de pentane à 293 K sur le charbon actif U-03.

L'analyse des isothermes d'eau par la relation de *DUBININ-ASTAKHOV* a été proposée par *STOECKLI* [136]. Sur la base d'isothermes de vapeur d'eau sur des charbons actifs mesurées par *A. LAEDERACH* et *T. CENTENO* dans notre laboratoire, nous avons comparé les modèles *MDA* et *DUBININ-SERPINSKY*.

Charbon	Adsorbat	MDA					DR			$-\Delta_i h$ [J/g]	
		$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$E_0$ [kJ/mol]	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$E_0$ [kJ/mol]	(calc)	(exp)	
AGB*	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.152	9.04	1.26	0.393	13.69	0.324	15.76	101.1	99.6	
DCG5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.721	14.50	2.18	0.558	21.96	0.542	21.20	169.4	187.6	
LOP-3#	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.590	2.00	3.00	0.165	30.3	0.180	32.4	67.8	74.6	
U-03	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.650	19.60	1.99	0.535	17.04	0.545	17.26	122.5	-	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.694	12.10	2.10	0.493	18.33			133.96	135.7	
C-40	H <sub>2</sub> O	22.24	1.6	3.50	0.401	6.40	0.553	17.64	52.0	47.2	
	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3.417	21.70	3.73	0.444	16.82			105.64	132.0	
CMS-H2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.334	21.10	5.1	0.207	21.10	0.252	26.19	76.87	92.0	
XC-72*	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.156	12.80	1.58	0.074	19.39	0.060	22.0	26.41	31.03	
	N <sub>2</sub>	2.371	6.28	2.51	0.082	19.03			-	-	

Table XXXVIII: Comparaison des valeurs obtenues par le modèle MDA et les résultats obtenus par traitement classique (DR) d'isothermes d'adsorption sur les charbons actifs. Les isothermes ont été mesurées à  $T=293$  K sauf pour l'azote où  $T=77$  K. # T. CENTENO \* D. HUGUENIN [124], autres: P. REBSTEIN [145]

Charbon	Courbe no	$N_a^0$ [mmol/g]	$E$ [kJ/mol]	$n$	$-\Delta_i h_{(calc)}$ [J/g]
D5-O	1	4.66	5.19	1.00	25.64
	2	20.6	1.70	3.16	33.24
D5-A	1	6.46	4.75	1.00	32.52
	2	25.2	1.64	3.14	39.21
CEP-800	1	1.24	7.00	1.00	9.23
	2	6.49	2.20	2.70	13.50
LOP-3	1	1.76	5.50	1.00	10.42
	2	7.52	1.56	3.22	11.18
CMA	1	3.81	8.02	1.62	29.16
	2	7.00	0.97	2.60	6.40
XYL-30	1	0.25	7.52	1.00	2.00
	2	1.11	2.08	3.81	2.21
XYL-31	1	0.62	5.24	1.00	3.46
	2	1.36	1.97	3.27	2.55

Table XXXIX: Résultats obtenus par le traitement MDA d'isothermes d'eau à 293 K.

Charbon	$-\Delta_i h_{(MDA)}$ [J/g] *	$-\Delta_i h_{(exp)}$ [J/g] *	$-\Delta_i h_{(DS)}$ [J/g] **	$-\Delta_i h_{(MDA)}$ [J/g] **
D5-O	58.9	44.3	26.0	33.2
D5-A	71.73	66.0	42.0	39.2
CEP-800	22.7	20.5	12.3	13.5
LOP-3	21.6	35.3	9.2	11.2
CMA	35.6	16.2	6.4	6.4
XYL-30	4.2	7.7	2.3	2.2
XYL-31	6.0	5.0	2.6	2.9

Table XL: Comparaison d'enthalpies d'immersion calculées et expérimentales. Adsorbat: H<sub>2</sub>O à T=293K. \*totales, \*\*MDA-V et DUBININ-SERPINSKY.

Les résultats présentés dans les tables XXXIX et XL montrent un bon accord entre les enthalpies d'immersion calculées par la représentation *MDA*, par la relation de *STOECKLI* et les valeurs expérimentales, montrant l'applicabilité de ce modèle aux isothermes d'adsorption de vapeur d'eau.

Les isothermes d'eau de type IV sont décomposées en une somme d'isothermes de type I et V. L'énergie caractéristique  $E$  obtenue est du même ordre de grandeur pour chaque échantillon ( $E=5-8$  kJ/mol) et indique que le type de sites est similaire pour chaque charbon.

La comparaison de la valeur de l'énergie caractéristique  $E_0$  pour l'eau et un adsorbant organique (par exemple les valeurs pour l'hexane et l'eau sur le charbon C40 en table XXXVIII) montre une différence entre les deux valeurs. Ceci est dû à la valeur de  $\beta_{\text{eau}}$  qui varie en fonction du nombre et du type de sites actifs présents sur la surface.

Les enthalpies d'immersion montrent que les deux modèles peuvent être appliqués pour l'analyse des isothermes d'eau. Les enthalpies d'immersion expérimentales et calculées pour le charbon *CMA* présentent une différence qui peut être attribuée à la teneur en cendres élevée de ce charbon (près de 10 %).

#### 5.4.2. NOIRS DE CARBONE NON POREUX

Dans les analyses décrites dans les chapitres 5.1-5.3, nous avons représenté la contribution de l'adsorption sur la surface externe par une équation *DA* où les paramètres  $E$  et  $n$  correspondent à une isotherme de type III. Ceci n'est qu'un artifice mathématique puisque plusieurs couches sont adsorbées et la valeur de  $N_a^0$  représente le nombre total de moles adsorbées sur la surface. Le nombre de couches formées n'étant pas connu, il est difficile de calculer une valeur de la surface à partir de ces paramètres. Nous avons cherché à développer une méthode nous permettant, sur la base d'une ou plusieurs équations *DA* de calculer la valeur de la surface externe. Nous avons choisi d'utiliser des isothermes mesurées par d'autres collaborateurs sur des noirs de carbone de surface connue, nous permettant ainsi de comparer les résultats.

La méthode que nous avons développée est basée sur l'hypothèse que l'adsorption sur une surface non poreuse est un processus multicouche. Nous postulons que l'adsorption successive de chaque couche pouvait être décrite par une équation de type *DA*, dont la somme fournit l'isotherme totale, par analogie à la relation *BET* qui reflète une somme d'isothermes de type *LANGMUIR*. Nous avons considéré dans un premier temps une surface plane, conduisant à des capacités de monocouche égales si l'empilement est régulier. Ainsi l'isotherme totale peut être décrite par la somme

$$N_a = N_a^0 \cdot \sum_i \exp \left\{ - \left( \frac{A}{E_i} \right)^{n_i} \right\}$$

On peut également admettre que  $n$  est constant et l'équation ne contient plus qu'un seul paramètre variable pour caractériser chaque couche. Ce modèle que nous appelons formellement *DARK* (*DUBININ-ASTAKHOV-RADUSKHEVITCH-KAGANER*) a été appliqué à différentes isothermes d'adsorption sur des noirs de carbone. La recherche des paramètres (parfois jusqu'à 10) s'effectuant par les mêmes algorithmes de recuisson simulée que nous avons décrits plus haut. Les résultats que nous avons obtenus pour une isotherme d'azote sur le noir de référence *Vulcan-3* sont donnés dans la table XLI et sont représentés graphiquement à la figure 47. On constate que  $E$  décroît rapidement entre la première et la 3ème - 4ème couche.

Paramètre	Valeur avec $n=1$	Valeur avec $n=2$
$N_a^0$	0.896	0.485
$E_1$	3.78	4.86
$E_2$	2.49	4.82
$E_3$	0.32	1.77
$E_4$	0.20	0.66
$E_5$	0.13	0.39
$E_6$	-	0.23

Table XLI: Valeurs des paramètres  $N_a^0$  [mmol/g] et  $E_i$ [kJ/mol] pour  $n=1$  et  $n=2$  des équations DA du modèle *DARK* appliqué à une isotherme d'azote à 77 K sur le noir de carbone *Vulcan-3*.

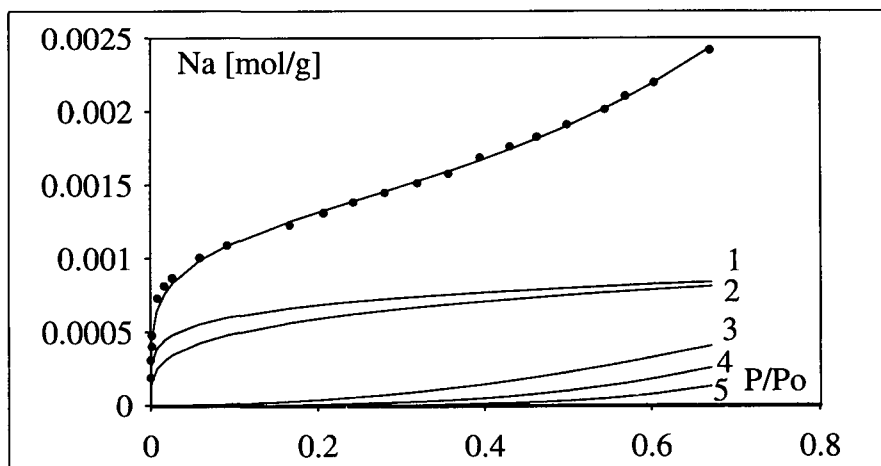


Fig. 47: Représentation graphique de la décomposition d'une isotherme d'azote à 77 K sur le noir de carbone *Vulcan-3* par le modèle *DARK* avec  $n=1$ .

La valeur du paramètre  $N_a^0$  nous permet de calculer la valeur de la surface externe car selon ce modèle il représente le nombre de moles adsorbées dans une couche sur la surface. Nous avons comparé les valeurs obtenues de la surface par cette technique avec celles obtenues par d'autres techniques (*BET* en général) . Les résultats sont présentés dans la table XLII.

Solide	Adsorbat	$\sigma$ [nm <sup>2</sup> ]	$S_{DARK\ n=1}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{DARK\ n=2}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{ref}$ [m <sup>2</sup> /g]
Graphite	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.290	9.8	10.2	9.6 <sup>(1)</sup> , 11.4 <sup>(2)</sup>
Vulcan-3	N <sub>2</sub>	0.162	87.4	47.0	72 <sup>(3)</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.430	154.5	98.3	
Carbon-A	N <sub>2</sub> [117]	0.162	3.2	2.5	4.0 <sup>(4)</sup>
	N <sub>2</sub> [118]	0.162	4.0	3.0	
N234G	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.430	170.7	127.9	90-92 <sup>(1-3)</sup>
	N <sub>2</sub>	0.162	106.0	68.5	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.290	229.1	153.9	
Hoechst	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.430	121.0	72.5	52
	N <sub>2</sub>	0.162	45.3	61.0	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.290	63.1	82.2	

**Table XLII:** Comparaison des valeurs obtenues par le modèle *DARK* et d'autres techniques: (1): comparaison d'isotherme; (2) Décomposition d'isotherme (*DR+BET*); (3) *BET*; (4)  $\alpha$ -plot. Les isothermes ont été mesurées à  $T=293$  K sauf pour l'azote où  $T=77$  K. Mesures de A. LAEDERACH.

Les résultats présentés ci-dessus montrent de larges différences par rapport aux traitements classiques, sauf pour le graphite et l'isotherme d'azote sur le noir *Hoechst*. Il est pourtant possible de fixer la valeur réelle de  $N_a^0$  et faire le calcul des paramètres  $E_i$  en obtenant une valeur comparable de  $\chi^2$ , ce qui montre que l'artifice mathématique est possible car plusieurs solutions peuvent être obtenues. La qualité des résultats présentés ci-dessus est probablement influencée par le fait que les surfaces ne sont pas régulières et que la valeur de  $N_a^0$  n'est pas constante.

Les enthalpies d'immersion totales calculées présentent un bon accord avec les valeurs expérimentales comme le montrent les résultats de la table XLIII.

Adsorbant	Adsorbat	$-\Delta_i h$ (calc, n=1) [J/g]	$-\Delta_i h$ (calc, n=2) [J/g]	$-\Delta_i h$ (exp) [J/g]
Vulcan-3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7.26	6.98	6.13
N234G	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9.28	8.10	10.2
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.50	9.30	10.94
Hoechst	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.87	4.66	5.70
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.97	5.02	7.62
Graphite	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.98	1.01	0.99

Table XLIII: Enthalpies d'immersion calculées par le modèle DARK et valeurs expérimentales. T=293 K.

Ce modèle constitue une première approche, mais nous pensons qu'une amélioration de la technique utilisée (mêmes algorithmes mais avec des hypothèses moins restrictives, en particulier le fait que n soit constant) peut conduire à des résultats cohérents.

## 5.5. CONSIDERATIONS GÉNÉRALES

Dans les résultats présentés, nous avons omis les incertitudes sur les divers paramètres, ainsi que les valeurs de  $\chi^2$  mesurant la qualité des approximations, de manière à ne pas surcharger les tables de résultats et le texte.

En général, on obtient des erreurs relativement faibles sur les paramètres (de l'ordre de 0.5 à 1 %) et elles sont inférieures aux erreurs expérimentales (1-10% suivant les techniques).

Les valeurs de  $\chi^2$  sont de l'ordre de  $1 \cdot 10^3$  à  $1 \cdot 10^6$  et sont très fortement influencées par le nombre de points, surtout à basse pression. De ce fait, les algorithmes présentent une tendance à donner un poids important aux premiers points des isothermes. Ceci n'est en général pas gênant mais les valeurs de  $\chi^2$  peuvent ainsi être différentes à qualité d'approximation égale pour des traitements sur des isothermes différentes.

1299

*On ferait beaucoup de choses si l'on en croyait moins d'impossibles.*

*Malesherbes*

## SIXIEME PARTIE

---

## CONCLUSIONS

1299

Nous avons tenté de montrer, dans ce travail, que la méthode d'analyse d'isothermes d'adsorption que nous avons développée et formellement appelé *MDA* permet de décrire l'adsorption de diverses molécules sur des surfaces hétérogènes. Sans suppléer, et de loin, aux techniques classiques de *DUBININ*, cette méthode, basée sur un développement de l'équation de *DUBININ-ASTAKHOV* est nouvelle dans son développement par les moyens numériques et mathématiques qu'elle met en oeuvre et présente le grand avantage d'être unique dans son application à des systèmes variés; elle facilite ainsi l'analyse des isothermes d'adsorption en général. Elle s'applique dans tout le domaine de pression mesurable et utilise ainsi tous les points expérimentaux, contrairement à d'autres techniques qui sont restreintes dans un certain domaine.

Dans le cas de la zéolithe *Rho*, l'application de ce modèle aux mesures avec la vapeur d'eau nous a permis de montrer que le processus d'adsorption correspondait à une pseudo isotherme et que le calcul avec une isotherme théorique permettait de recalculer les enthalpies d'immersion après préadsorption en bon accord avec les valeurs expérimentales. Nous avons pu suivre l'évolution par une technique d'isothermes combinées eau/azote le changement de volume, lié au changement de structure de la zéolithe, en fonction de l'hydratation.

Le modèle *MDA* nous a permis la description des isothermes d'adsorption sur la zéolithe *13X* et le calcul des grandeurs caractéristiques, que nous avons obtenues en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres techniques. Les différences constatées entre les enthalpies d'immersion calculées et expérimentales ont pu être expliquées par les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'aspect principal de l'application du nouveau modèle aux isothermes d'adsorption mesurées sur la montmorillonite *APM* est la séparation des différentes étapes du processus d'adsorption. Nous avons pu montrer que les grandeurs caractéristiques de la montmorillonite (surface interne, externe et totale, volume des micropores, espacement entre les plans) pouvaient être calculées à partir de la décomposition multiple de l'isotherme totale, en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres techniques.

Concernant les charbons actifs, les résultats fournis par le nouveau modèle sont en accord avec les valeurs obtenues par des techniques éprouvées. Les isothermes d'eau de type IV ont pu être décomposées en deux contributions de type I et V. L'analyse de ces isothermes a fourni des résultats similaires à ceux obtenus par la méthode de *DUBININ-SERPINSKY* et l'isotherme de type I a montré que les types de sites actifs étaient semblables sur les charbons étudiés. Un accord relativement bon a été obtenu entre les valeurs des enthalpies d'immersion calculées et expérimentales.

Le développement du modèle *DARK* était tout-à-fait exploratoire et des développements supplémentaires sont nécessaires. Les premiers résultats sont encourageants, surtout du point de vue des enthalpies d'immersion calculées qui sont très proches des valeurs expérimentales.

Les enseignements principaux que l'on peut tirer de ce travail concernant les isothermes d'adsorption et leur analyse sont les suivants:

- l'influence des interactions électrostatiques entre l'adsorbé et l'adsorbant sont importantes et peuvent être liées au coefficient d'affinité de l'adsorbé. Nous avons proposé une relation pour le calcul de l'enthalpie d'immersion comprenant les contributions non-spécifiques (relation (83)) et spécifiques (liées au moment de dipôle  $\mu$  et au champ local  $F$ ). La comparaison des valeurs obtenues pour le coefficient d'affinité  $\beta$  des adsorbés sur la zéolithe *Rho*, la zéolithe 13X, la montmorillonite *APM*, et ceux obtenus par *DUBININ* [177] et les charbons actifs montre que ce coefficient est influencé par la nature chimique de l'adsorbant (une table de comparaison entre toutes ces valeurs est donnée en annexe II, p. 144). Plus le moment de dipôle ou de quadrupôle est élevé, plus le coefficient  $\beta$  est important. La valeur de ce coefficient pour le benzène et l'hexane montre aussi une certaine dépendance vis-à-vis de la polarisabilité de la molécule. Une étude plus complète dans ce sens permettrait sans doute de déterminer la relation entre ces différentes grandeurs. Le choix de l'argon comme référence nous semble satisfaisant car il ne possède ni moment de dipôle, ni moment de quadrupôle et ainsi ne subit pas l'influence des effets électrostatiques (spécifiques) lors de l'adsorption.

- la décomposition multiple d'une isotherme d'adsorption permet dans certains cas de séparer les différentes étapes du processus d'adsorption et de suivre leur évolution en fonction de la pression relative.
- La comparaison des enthalpies d'immersion totales et partielles calculées à partir des paramètres fournis par le modèle *MDA* et celles obtenues expérimentalement permet la vérification directe de l'analyse des différentes étapes du processus d'adsorption.

Dans ce sens, nous prétendons avoir atteint l'objectif fixé et désigné par le titre de cette thèse. Ce travail ouvre, à notre avis, de nombreuses possibilités de recherche, nous proposons par exemple:

- la vérification de la relation pour le calcul des enthalpies d'immersion pour un grand nombre d'adsorbats de polarité différentes. L'isotherme d'adsorption de vapeurs et la mesure de la chaleur d'immersion dans le liquide correspondant fournissent les données nécessaires à cette vérification. De plus la relation existant entre le coefficient d'affinité  $\beta$  et le moment de dipôle, le moment de quadrupôle et la polarisabilité d'une molécule pourrait être établie.
- le développement du modèle *DARK* avec l'optimisation du paramètre  $n$ , soit identique pour toutes les courbes de la décomposition, soit différent. La difficulté principale étant d'éviter les artifices mathématiques (solutions multiples pour la décomposition). De plus, l'optimisation du nombre de moles adsorbées dans chaque couche permettrait de calculer le coefficient fractal de la surface et les caractéristiques de la phase adsorbée (coefficient d'expansion thermique, densité, volume molaire...) que nous avons considérée comme un liquide pur pourraient ainsi être déterminées. La variation de l'énergie d'adsorption  $E$  en fonction du nombre de couches, que nous avons abordée, pourrait être reliée au potentiel d'adsorption et ainsi au potentiel de paires.
- la distribution d'énergie de sites liée à l'équation *DA* étant connue, il est possible de la calculer pour chaque courbe obtenue lors de la décomposition d'isotherme. La somme de ces différentes distributions fournissant la distribution globale des sites sur la surface. La simplicité de cette méthode étant son grand avantage.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour si nous n'avions pas été convaincus de l'importance de l'aspect multidisciplinaire de la recherche scientifique et il s'achève avec l'espoir d'une continuité fructueuse.

1299

*Rien de plus nécessaire à l'homme de science que l'histoire de cette science et la logique de sa découverte... la manière dont l'erreur est mise à jour, l'utilisation de l'hypothèse et de l'imagination, la manière de les tester.*

*Lord Acton*

## SEPTIEME PARTIE

---

## BIBLIOGRAPHIE

1299

**Première partie**

- [1] D. W. Van Krevelen, *Coal Typology, Chemistry, Physics and Constitution*, Elsevier Publishing Company, London (1961)
- [2] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 2<sup>e</sup> ed. Chapman and Hall, London (1984)
- [3] R. A. Meyers, *Coal Structure*, Academic Press, New-York (1982)
- [4] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (3), 473-506 (1995)
- [5] L. Ballerini, *Etude quantitative de la structure poreuse de charbons actifs lors de l'activation physique*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel (1990)
- [6] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, *Active Carbon*, 31-38, Ellis Horwood, New-York (1991)
- [7] E. Custodero, *Caractérisation de la surface des noirs de carbone, nouveau modèle de surface et implications pour le renforcement*, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (1992)
- [8] J. B. Donnet, A. Voet, *Carbon Black*, 19-21, Marcel Dekker Inc., New-York (1976)
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihava, I. L. Spain, H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, 12-34, Springer Series in Materials Science 5, Springer Verlag, Berlin (1988)
- [10] L. Puppe, *Chemie in Unserer Zeit*, 4, 117 (1986)
- [11] S. P. Zhdanov, S. S. Khvoshchev, N. N. Feoktistova, *Synthetic Zeolites*, vol. 2, Gordon and Breach Science Publishers, New-York (1990)
- [12] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New-York (1974)
- [13] H. van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2<sup>ème</sup> éd., John Wiley & Sons, New-York (1977)

- [14] B. Yavorski, A. Detlaf, *Aide Mémoire de Physique*, 3<sup>e</sup> ed. Editions Mir, Moscou (1984)
- [15] A. V. Kiselev, Y. I. Yashin, *La Chromatographie Gaz-Solide*, Masson & Cie, Paris (1969)

## **Deuxième partie**

- [16] W. A. Steele in *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, topic 14, vol. 3, D. H. Everett Ed., Pergamon Press, Oxford (1974)
- [17] F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.*, **68** (8), 3713 (1978)
- [18] M. Rao, B. J. Berne, J. K. Percus, M. H. Kalos, *J. Chem. Phys.*, **71** (9), 3802 (1979)
- [19] I. K. Snook, W. van Megen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 181-190 (1979)
- [20] I. K. Snook, W. van Megen, *J. Chem. Phys.*, **72** (5), 2907 (1980)
- [21] H. K. Christenson, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4-6 (1986)
- [22] J. O. Titiloye, S. C. Parker, F. S. Stone, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4038-4044 (1991)
- [23] A. K. Nowak, C. J. J. den Ouden, S. D. Pickett, B. Smit, A. K. Cheetham, M. F. M. Post, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **95**, 848-854 (1991)
- [24] A. G. Bezus, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, P. Quang Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 367 (1978)
- [25] A. V. Kiselev, P. Quang Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 1 (1981)
- [26] A. V. Kiselev, P. Quang Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 17 (1981)
- [27] S. Yshonath, J. M. Thomas, A. K. Nowak, A. K. Cheetham, *Nature*, **331**, 601 (1988)
- [28] B. Smit, C. J. J. den Ouden, *J. Phys. Chem.*, **92**, 7169 (1988)

- [29] E. Cohen De Lara, R. Kahn, A. M. Goulay, *J. Chem. Phys.*, **90** (12), 7482 (1989)
- [30] P. Demontis, S. Ysbonath, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5016 (1989)
- [31] S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, B. K. Peterson, J. F. P. Swift, A. K. Cheetham, C. J. J. den Ouden, B. Smit, M. F. M. Post, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1233 (1990)
- [32] G. D. Mayorga, D. L. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **76** (11), 1641 (1972)
- [33] S. J. Goodbody, K. Watanabe, D. Mac Gowan, J. P. R. B. Walton, N. Quirke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (13), 1951 (1991)
- [34] C. R. A. Catlow, C. M. Freeman, B. Vessal, S. M. Tomlinson, M. Leslie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (13), 1947 (1991)
- [35] L. Leherte, J. M. André, E. G. Derouane, D. P. Vercauteren, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (13), 1959 (1991)
- [36] J. R. Hufton, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8836 (1991)
- [37] P. Santikary, S. Yashonath, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88** (7), 1063 (1992)
- [38] J. M. Don Mac Elroy, K. Raghavan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (13), 1971 (1991)
- [39] P. R. Van Tassel, H. T. Davis, A. V. McCormick, *Langmuir*, **10**, 1257 (1994)
- [40] A. Elkamel, R. D. Noble, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10076 (1991)
- [41] A. E. Alvarado-Swaigood, M. K. Barr, P. J. Hay, A. Redondo, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10031 (1991)
- [42] B. Frank, K. Dahlke, G. Emig, E. Aust, R. Broucek, M. Nywilt, *Microporous Materials*, **1**, 43 (1993)
- [43] D. B. Boyd, *J. Chem. Educ.*, **59**, (4), 269 (1982)
- [44] P. J. Cox, *J. Chem. Educ.*, **59**, (4), 257 (1982)

- [45] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, New-York (1985)
- [46] J. Weber, H. Huber, H. P. Weber, *Chimia*, **45**, 90-02, (1991)
- [47] G. Wipf, W. Van Gunsteren, R. A. Van Santen, M. Parrinello, Notes of lectures, Out-of-Town Seminar of Physical Chemistry, Ovronnaz (1991)
- [48] J.-P. Amiet, *Thermodynamique*, Cours de l'Institut de Physique, Faculté des Sciences de l'Université, Neuchâtel (1992)
- [49] A. Robert, *Advanced Calculus for Users*, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [50] W. Rudzinsky, D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London (1992)
- [51] M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 487 (1967)
- [52] K. S. W. Sing, D. H. Everett, D. A. W. Haul, L. Moscou, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985)
- [53] M. M. Dubinin, *Carbon*, **21**, 359 (1983)
- [54] S. Brunauer, L. S. Demming, W. E. Demming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940)
- [55] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- [56] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- [57] B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinski, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 185 (1972)
- [58] M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 9 (1981)
- [59] M. M. Dubinin, S. N. Efremov, L. I. Kataeva, V. I. Ulin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim*, 1711 (1981)
- [60] J. Choma, *Polish J. Chem.*, **57**, 507 (1983)
- [61] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **16**, 490 (1948), *ibid.* **18**, 1024 (1950)
- [62] R. A. Koble, T. E. Corrigan, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 383 (1952)

- [63] G. D. Halsey, *Adv. Catal.*, IV, 259 (1952)
- [64] M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **4**, 573 (1933)
- [65] M. I. Temkin, W.. M. Pyzhev, *Acta Physicochim. USSR*, **12**, 327 (1940)
- [66] A. Slygin, A. Frumkin, *Acta Physicochim. USSR*, **3**, 791 (1935)
- [67] J. Tòth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae*, **35**, 53 (1953)
- [68] J. Tòth, *Acta Chim. (Budapest)*, **69**, 311 (1971)
- [69] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevitch, *Proc. Acad. Sci. USSR*, **55**, 331 (1947)
- [70] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevitch, *Zh. Fiz. Khimii*, **21** 1351, (1947)
- [71] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khimii*, **23** 1129, (1949)
- [72] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, *Comptes rendus de l'académie des Sciences de l'URSS*, **55** (4), 331, 1947
- [73] M. Polanyi, *Z. Elektrochem.*, **26**, 371 (1920)
- [74] M. Polanyi, *Z. Elektrochem.*, **35**, 431 (1929)
- [75] J. P. Hobson, R. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2000 (1963)
- [76] M. G. Kaganer, *Proc. Acad. Sci. USSR*, **116**, 251 (1957)
- [77] J. Cazard, D. A. Degras, F. M. Lang, P. Magnier, A. Schram, *J. Chim. Phys.*, **6**, 920 (1966)
- [78] F. Ricca, R. Medana, *Ricerca Sci.*, **4**, 617 (1964)
- [79] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov, *Adv. Chem. Series*, **102**, 69 (1970)
- [80] B. A. Gottwald, R. A. Haul, *Proc. 4th Int. Vac. Congress*, Inst. of Physics and Phys. Soc., Conf. Ser. 5, 96, London (1968)
- [81] B. A. Gottwal in *Adsorption-Desorption Phenomena*, F. Ricca Ed., Academic Press, London (1972)

- [82] S. Ozawa, S. Kusumi, Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 83 (1976)
- [83] M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *Carbon*, **19**, 402 (1981)
- [84] F. Krähenbühl, *Etude des charbons actifs par la calorimétrie d'immersion et les cinétiques d'adsorption gaz-solide*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel (1983)
- [85] J. A. LumWan, L. R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (18), 3051-3062 (1991)
- [86] L. B. Harris, *Surf. Sci.*, **10**, 129 (1968)
- [87] L. B. Harris, *Surf. Sci.*, **13**, 377 (1969)
- [88] G. F. Cerofolini, *J. Low Temp. Phys.*, **6**, 473 (1972)
- [89] G. F. Cerofolini, *Surf. Sci.*, **24**, 391 (1971)
- [90] R. Sips, *J. Chem Phys.*, **16**, 490 (1948), *ibid.* **18**, 1024 (1950)
- [91] O. M. Todes, A. K. Bondreva, *Zhur. Priklad. Khim.*, **21**, 693 (1047)
- [92] S. Ross, *Adsorption Technol.*, **67**, 1 (1971)
- [93] W. A. House, M. J. Jaycock, *J. Coll. Interface Sci.*, **47**, 50 (1974)
- [94] A. W. Adamson, I. Ling, *Adv. Chem. Ser.*, **33**, 51 (1961)
- [95] W. A. House, M. J. Jaycock, *Colloid Polymer Sci.*, **256**, 52 (1978)
- [96] S. Ross, I. D. Morrison, *Surface Sci.*, **52**, 103 (1975)
- [97] W. A. House, *J. Coll. Interface Sci.*, **67**, 166 (1978)
- [98] S. Sokolowski, *Vuoto*, **8**, 45 (1975)
- [99] W. Rudzinski, M. Jaroniec, G. F. Cerofolini, S. Sokolowski, *Czech. J. Phys.*, **B25**, 891 (1975)
- [100] W. Rudzinski, J. Narkiewicz, A. Patrykiewicz, *Z. Physik. Chem. Leipzig*, **260**, 1097 (1979)

- [101] W. Rudzinski, A. Waksmunski, R. Leboda, M. Jaroniec, *Chromatographia*, **7**, 663 (1974)
- [102] W. Rudzinski, J. Jagiello, Y. Grillet, *J. Coll. Interface Sci.*, **87**, 478 (1982)
- [103] J. P. Hobson, *Can. J. Phys.*, **43**, 1934 (1965)
- [104] G. F. Cerofolini, *Surface Sci.*, **52**, 195 (1975)
- [105] C. C. Hsu, W. Rudzinski, B. W. Wojciechowski, *Phys. Lett.*, **54A**, 365 (1975)
- [106] H. F. Stoeckli, A. Lavanchy, F. Krähenbühl in *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, J. Rouquerol & K. S. W. Sing Eds., Elsevier, Amsterdam, 201 (1982)
- [107] M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli, *J. Coll. Interface Sci.*, **75**, 34 (1980)
- [108] U. Huber, H. F. Stoeckli, J. P. Houriet, *J. Coll. Interface Sci.*, **67**, 195 (1978)
- [109] H. F. Stoeckli, *J. Coll. Interface Sci.*, **59**, 184 (1977)
- [110] M. Jaroniec, J. Choma, *Carbon*, **26**, 747 (1988)
- [111] H. F. Stoeckli, *Carbon*, **27**, 962 (1989)
- [112] R. W. Innes, J. R. Fryer, H. F. Stoeckli, *Carbon*, **27**, 71 (1989)
- [113] B. C. Lippens, B.G. Linsen, J. H. De Boer, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964)
- [114] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948)
- [115] K. S. W. Sing in *Surface Area Determination*, Proc. Int. Symp. 1969, D. H. Everett et R. H. Ottewil Eds, Butterworths, London (1970)
- [116] M. J. Sellès-Pérez, J. M. Martin-Martinez, *Carbon*, **30**, 41-46 (1992)
- [117] F. Rodriguez-Reinoso, J. M. Martin-Martinez, C. Prado-Burguete, B. McEnaney, *J. Phys. Chem.*, **91**, 515-516 (1987)
- [118] P. J. M. Carrott, R. A. Roberts, K. S. W. Sing, *Carbon*, **25** (6), 769-770 (1987)

- [119] M. M. Dubinin in *Progress in Surface and Membrane Science*, D. A. Cadenhead Ed., vol. 9., Academic Press, New-York (1975)
- [120] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New-York (1988)
- [121] H. F. Stoeckli, F. Krähenbühl, D. Morel, *Carbon*, **21**, 589-591 (1983)
- [122] L. Ballerini, D. Huguenin, P. Rebstein, F. Stoeckli, *J. Chim. Phys.*, **87**, 1709 (1990)
- [123] D. Huguenin, F. Stoeckli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (6), 939-941 (1993)
- [124] D. Huguenin, *Caractérisation des charbons actifs par des techniques d'adsorption et de calorimétrie combinés*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel (1992)
- [125] H. F. Stoeckli, D. Huguenin, A. Greppi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (12), 2055-2058 (1993)
- [126] F. Stoeckli, D. Huguenin, A. Greppi, T. Jakubov, A. Pribylov, S. Kalashnikov, A. Fomkin, A. Pulin, N. Regent, V. Serpinski, *Chimia*, **47**, 213-214 (1993)
- [127] H. F. Stoeckli, D. Huguenin, A. Laederach, *Chimia*, **47**, 211-212 (1993)
- [128] Y. Adda, J. Philibert, *La Diffusion dans les Solides*, Presses Universitaires de France, Paris (1966)
- [129] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption & Adsorption Science*, John-Wiley & Sons, New-York (1984)
- [130] D. R. Garg, D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 417 (1972)
- [131] M. Kocirik, A. Zikanova, J. Dubsy, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **12**, 440 (1973)
- [132] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1957)
- [133] C. Aharoni, A. Suzin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **78**, 2313 (1982)
- [134] F. Meunier, L.-M. Sun, F. Krähenbühl, F. Stoeckli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84** (6), 1973-1983 (1988)

- [135] C. Aharoni, M. Ungarish, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **73**, 456 (1977)
- [136] F. Stoeckli, T. Jakubov, A. Lavanchy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (5), 783-786 (1994)
- [137] B. B. Mandelbrot, *Science*, **155**, 636-638 (1967)
- [138] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry Of Nature*, Freeman, New-York (1982)
- [139] J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, New-York (1988)
- [140] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *New J. Chem.*, **16**, 439-449 (1992)
- [141] P. Pfeifer, M. Obert, M. W. Cole, *Proc. R. Soc. London*, **A23**, 169-188 (1989)
- [142] H. K. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 569 (1944)
- [143] A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967)
- [144] M. Jaroniec, R.K. Gilpin, J. Choma, *Carbon*, **31**, 325 (1995)
- [145] P. Rebstein, *Contribution à l'Etude de l'Adsorption et de la Desorption de Vapeurs Organiques par les Charbons Actifs en Régime de Pressions Variables*, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel (1992)
- [146] F. Ehrburger-Dolle, *Langmuir*, **10**, 2052-2055 (1994)

### Troisième partie

- [147] J. Dieudonné, *Abrégé d'Histoire des Mathématiques*, Hermann, Paris (1992)
- [148] O. Besson, *Cours d'analyse numérique I*, Institut de Mathématiques de l'Université, Neuchâtel (1993)
- [149] J. H. Saïac, *L'Informatique Appliquée Au Calcul Scientifique*, Dunod, Paris (1989)
- [150] A. Ralston, P. Rabinowitz, *A First Course in Numerical Analysis*, Mc Graw-Hill, New-York (1978)

- [151] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431-441 (1963)
- [152] S. A. Teukolsky, W. H. Press, W. T. Vetterling, B. P. Flanery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [153] M. W. Routh, P. A. Swartz, M. B. Denton, *Analytical Chemistry*, **49** (9), 1422 (1977)
- [154] C. L. Shavers, M. L. Parsons, S. N. Deming, *J. Chem. Educ.*, **56** (5), 307 (1979)
- [155] D. J. Leggett, *J. Chem. Educ.*, **60** (9), 707 (1983)
- [156] S. L. Morgan, S. N. Deming, *Analytical Chemistry*, **46**(9), 1170 (1974)
- [157] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21** (6), 1087-1092 (1953)
- [158] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science*, **220** (4598), 671-680 (1983)
- [159] K. J. Johnson, *Numerical Methods in Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New-York (1980)

#### Quatrième partie

- [160] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc., New-York (1988)
- [161] W. Hemminger, G. Höhne, *Calorimetry*, Verlag Chemie Weinheim (1984)
- [162] D. R. Matayo, J.P. Wightman, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 162 (1973)
- [163] P. G. Hall, C. E. Brown, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 334 (1973)
- [164] L. Robert, *Bull. Soc. Chim. France*, **7**, 2309 (1967)
- [165] F. Stoeckli, A. Perret, U. Huber, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 835 (1980)

**Cinquième partie**

- [166] C. Baerlocher, L. B. McCusker in *Proceedings of the sixth International Conference on Zeolites*, D. Olso, A. Bisio Eds, Butterworths, London (1984), pp. 812-822.
- [167] R. M. Barrer, D. W. Riley, *J. Chem. Soc.*, **3**, 133 (1948)
- [168] S. P. Zhdanov, S.S. Kvoshchev, N. N. Feoktistova, *Synthetic Zeolites, Adsorption properties*, vol. 2, Gordon & Breach Science Publishers, New-York (1990)
- [169] W. H. Flank, *A.C.S. Sym. Ser.*, **40**, 43 (1977)
- [170] T. N. Ivanova, A. I. Sakharov, M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **7**, 1471 (1975)
- [171] P. L. Llewellyn, Y. Grillet, J. Rouquerol, *Langmuir*, **10**, 570-575 (1994)
- [172] N. Dupont-Pavolvsky, J. Bastick, *Bull. Soc. Chimique de France*, **1**, 24, (1970)
- [173] A. Clearfield, Communication au département de chimie physique de l'Université de Neuchâtel.
- [174] I. Gameson, W. J. Stead, T. Rayment, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1727-1730 (1991)
- [175] A. Gil, M. Montes, *Langmuir*, **10**, 291-297 (1994)
- [176] *Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed., CRC Press, Boca Raton (1982)
- [177] M. M. Dubinin in *Progress in Surface and Membrane Science*, **9**, D. A Cadenhead, J. F. Danielli, M. D. Rosenberg eds, Academic Press, New-York (1975)

1299

*Rêve de grandes choses, cela te permettra d'en faire au moins de toutes petites.*

*Jules Renard*

## HUITIEME PARTIE

---

ANNEXES

1299

## Annexe I

### Caractéristiques des solides étudiés

$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]:	Volume microporeux
$S_e$ [m <sup>2</sup> /g]:	Surface externe
$E_0$ [kJ/mol]:	Energie caractéristique

#### Zéolithe *Rho*

$W_0 = 0.052$ cm <sup>3</sup> /g
$E_0 = 8.30$ kJ/mol
$S_e = 11.8$ m <sup>2</sup> /g

#### Zéolithe 13X

$W_0 = 0.240$ cm <sup>3</sup> /g
$E_0 = 5.80$ kJ/mol
$S_e = 58.1$ m <sup>2</sup> /g (liant compris)

#### Montmorillonite *APM*

$W_0 = 0.120$ cm <sup>3</sup> /g
$E_0 = 3.97$ kJ/mol
$S_{tot} = 224.4$ m <sup>2</sup> /g
$S_e = 15.5$ m <sup>2</sup> /g
$S_{int} = 208.9$ m <sup>2</sup> /g
$\langle L \rangle = 1.1$ nm

### Charbons actifs

Charbon	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$E_0$ [kJ/mol]
AGB	0.324	15.76
DCG5	0.542	21.20
LOP-3	0.180	32.4
U-03	0.545	17.26
C-40	0.553	17.64
CMS-H <sub>2</sub>	0.252	26.19
XC-72 (noir poreux)	0.060	22.0

### Noirs de carbone

Adsorbant	Graphite	Vulcan-3	Carbon-A	N234G	Hoechst
$S_{ext}$ [m <sup>2</sup> /g]	9.6-11.4	72	4.0	90-92	52

## Annexe II

### Caractéristiques des adsorbats

#### a) Isothermes gravimétriques et immersions

Adsorbat	$PM$ [g/mol]	$p_0$ [mmHg]*	$V_m$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\alpha$ [ $\cdot 10^{-3}K^{-1}$ ]
Eau	18.00	17.5	18.05	0.207
Dichlorométhane	84.93	348.9	64.02	1.339
Benzène	78.12	75.6	88.91	1.240
n-Hexane	86.18	115.3	120.70	1.350
Azote	28.01	760.0 (77K)	34.67	-
Argon	39.95	209.4 (77K)	28.53	-
Oxygène	32.00	100.1 (77K)	26.11	-

\* A 293 K sauf indications contraires

#### b) Coefficients d'affinité et moments de dipôles (quadrupôles)

Adsorbat	Moment*	$\beta_{charb}$	$\beta_{Rho}$	$\beta_{13X}$	$\beta_{APM}$	$\beta_{NaX}^{**}$	$\beta_{CaA}^{**}$
H <sub>2</sub> O	( $\mu$ ) 1.85	0.78	2.14	3.07	-	2.52	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	( $\mu$ ) 1.60	2.06	4.95	4.67	2.00	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	( $\mu$ ) 0.00	3.13	-	4.78	3.02	-	-
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	( $\mu$ ) 0.00	4.06	6.27	4.65	-	3.44	3.52
N <sub>2</sub>	(Q) 1.29	1.03	1.56	1.57	1.00	1.00	1.00
Ar	(Q) 0.00	1.00	1.00	1.00	-	-	-
O <sub>2</sub>	(Q) 0.19	0.93	-	1.08	-	-	-

\* Moment de dipôles ( $\mu$ ) [D] ou de quadrupôles (Q) [ $\cdot 10^{-26}$  u.e.s]

\*\* Obtenus par DUBININ avec les zéolithes NaX et CaA [177]

**Annexe III**

**Paramètres initiaux pour la procédure de recuisson simulée.**

**a) Isotherme de type I**

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
2	12	1
5	18	1
3	10	1
4	8	1

**b) Isotherme de type II**

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
2.0	12.0	0.66
1.0	1.5	0.2
5.0	18.0	0.75
1.5	2.0	0.25
1.0	8.0	0.66
0.8	0.5	0.5
2.0	10.0	0.75
2.0	0.9	0.25
3.0	15.0	0.66
1.2	1.5	0.6
4.0	8.0	0.75
1.7	1.2	0.25
5	15.0	0.66
0.7	0.9	0.1

**c) Isotherme de type III**

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
1.0	1.0	1.0
1.0	1.5	0.2
0.8	1.0	0.5
2.0	1.2	0.6

**e) Isotherme de type V**

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
1.0	2.0	1.0
2.0	5.0	1.0
3.0	2.5	1.0
5.0	3.0	1.0

## d) Isotherme de type IV (3 courbes)

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
1.0	2.0	0.25
2.0	2.0	0.5
1.0	1.0	0.25
2.0	1.0	0.125
3.0	5.0	0.75
1.5	2.0	0.125
5.0	1.5	0.5
4.0	3.0	0.25
0.8	0.5	0.25
1.0	3.0	0.25
5.0	4.0	0.5
2.0	0.9	0.25
2.0	4.0	0.125
2.0	5.0	0.75
1.2	1.5	0.125

$n$	$E$	$N_a^{init}/N_a^0$
3.0	1.0	0.5
3.0	2.0	0.25
1.7	1.2	0.25
4.0	2.5	0.25
4.0	3.0	0.5
0.7	0.9	0.25
5.0	4.0	0.125
5.0	4.0	0.75
1.0	0.5	0.125
1.0	2.0	0.5
2.0	3.0	0.25
1.5	0.9	0.25
1.5	0.9	0.25
2.0	3.0	0.25
3.0	5.0	0.5
8.0	1.2	0.25

## Annexe IV

### **Matériel informatique**

Tous nos programmes ont été écrits avec *Turbo Pascal 6.0 Professional version* et les calculs ont été effectués sur un ordinateur *IBM PS/2 - 30* équipé d'un coprocesseur mathématique *Cyrix*, sous *MS-DOS 5.0*.

Le présent document a été réalisé à l'aide de *Winword 2.0*.

1299

*Les théories sont des filets, seul celui qui lance, pêchera.*

*Novalis*

## NEUVIEME PARTIE

---

## PUBLICATIONS

1299

## Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinski Equations

Fritz Sloeckii,\* Laurent Currit, Alain Laederach and Teresa A. Centeno†

Chemistry Department, University of Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

It is shown that the water adsorption isotherm of type IV, observed for a number of carbons near room temperature, can be decomposed into two contributions of types I and V. The corresponding isotherms can be treated as Dubinin-Astakhov equations. The initial section suggests the presence of sites with characteristic energies,  $E$ , in the range of 5–8 kJ mol<sup>-1</sup> and similar contributions to the molar enthalpy of immersion of the carbons into water. Similar values are obtained from the analysis of earlier data of Dubinin. The second part of the isotherm, of type V, is compatible with the earlier model of Dubinin and Serpinski. A satisfactory agreement is also found in most cases between the enthalpies of immersion calculated on the basis of the DA model and the experimental values.

It has been shown recently,<sup>1</sup> that the adsorption branch of the water isotherm in microporous carbons, usually of type V, could also be described by the classical equation of Dubinin and Astakhov<sup>2,3</sup>

$$N_s = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

In this expression,  $N_s$  represents the amount of water adsorbed in mmol g<sup>-1</sup> at temperature  $T$  and relative pressure  $p/p_0$ ;  $N_{a0}$  is the limiting amount adsorbed in the micropores,  $A = RT \ln(p_0/p)$  and  $n$  and  $E$  are characteristics of the system under investigation. The low values of  $E$  observed for water (typically between 0.8 and 2–3 kJ mol<sup>-1</sup>) are responsible for the change from the classical type I isotherm,<sup>4</sup> observed for organic vapours, to the S-shaped water isotherm. Owing to the temperature invariance of  $E$  and  $n$ , the thermodynamic consequences of eqn. (1) are also valid and a good agreement is found between the experimental enthalpies of immersion of the carbons into water and the values predicted by

$$\Delta_i H/J \text{ g}^{-1} = -EW_0(1 + aT)\Gamma(1 + 1/n)/V_m \quad (2)$$

The quantity  $a$  represents the thermal expansion coefficient of the adsorbate and  $\Gamma$  is the tabulated 'Gamma' function.

Since the micropore volume,  $W_0$ , is related to  $N_{a0}$  and to the molar volume,  $V_m$ , of the adsorbate by  $W_0 = N_{a0} V_m$ , eqn. (2) can also be written in the form

$$\Delta_i H/J \text{ g}^{-1} = -EN_{a0}(1 + aT)\Gamma(1 + 1/n) \quad (3)$$

This expression shows that the molar enthalpy of immersion into water,  $\Delta_i H/N_{a0}$ , is proportional to the characteristic energy,  $E$ , of eqn. (1). The same applies to the corresponding net heats of adsorption  $q^{net}$ , as discussed earlier.<sup>1</sup>

Eqn. (1) is an alternative to the isotherm proposed by Dubinin and Serpinski<sup>5–8</sup> and is based on a kinetic model,

$$p/p_0 = a/[c(a_0 + a)(1 - ka)] \quad (4)$$

where  $a$  is the amount of water in mmol g<sup>-1</sup> adsorbed at  $p/p_0$ ;  $a_0$  is the number of primary centres (probably of the carbonyl type) characterized by the number of molecules attached to them, implicitly a 1 : 1 ratio;  $c$  and  $k$  are parameters discussed in detail elsewhere.<sup>6</sup> The adsorption data can usually be fitted to eqn. (4) in the region of  $0.4 < p/p_0 < 0.8$ .

It has also been shown that  $a_0$  is related to the enthalpy of immersion of the carbons into water, through the empirical

relation<sup>9</sup>

$$\Delta_i H/J \text{ g}^{-1} = -25a_0 - 0.6(a_s - a_0) \quad (5)$$

where  $a_s$  represents the limiting amount adsorbed as  $p/p_0$  tends to unity.

As reported previously,<sup>1</sup> eqn. (1)–(3), (4), (5) are not mutually exclusive and they can be used to describe water/active carbon systems following type V isotherms. Some success has also been obtained in the case of water on carbon blacks, where the isotherm is of type III and can be approximated to a type V isotherm up to  $p/p_0 \approx 0.8$ –0.9. However, as illustrated by Fig. 1 and 2, it appears that for a number of carbons the water adsorption isotherm starts as type I at low relative pressures, before changing its shape. This behaviour has been examined by the Russian School of Dubinin<sup>10,11</sup> and by Bansal.<sup>3,12</sup>

Formally, one may postulate that the overall isotherm, of type IV, results from the superposition of type I and V isotherms and both contributions can be described separately by eqn. (1). The adsorption and immersion data obtained for seven systems at 293 K, including two carbon blacks, has been examined along these lines. Earlier data, published by Dubinin,<sup>10</sup> have also been considered. Table 1 shows the results obtained for the two domains of adsorption. As shown in Table 2, the type V contributions were also analysed in

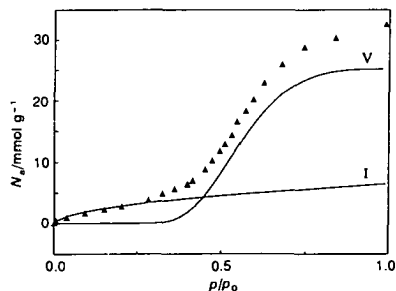


Fig. 1 Adsorption isotherm of water on active carbon D5-A at 293 K (▲) and its decomposition in Dubinin-Astakhov isotherms of types I and V (only the adsorption branch is shown)

† On leave from Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, Spain.

3690

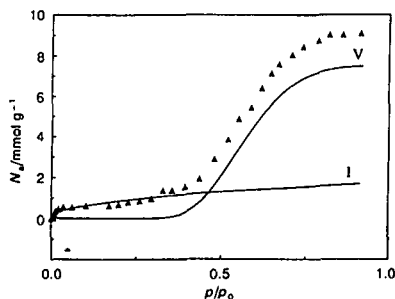


Fig. 2 Adsorption isotherm of water on char LOP3 at 293 K (▲) and its decomposition in Dubinin-Astakhov isotherms of types I and V (only the adsorption branch is shown)

terms of the Dubinin-Serpinski eqn. (4) and the corresponding enthalpies of immersion were recalculated through eqn. (5).

### Experimental

Seven well characterized carbons were used in the present study. They include three active carbons (D5-O, D5-A and CMA), two chars (LOP3 and CEP-800) and two carbon blacks (XYL-30 and XYL-31), for which the water adsorption isotherms at 293 K start as type I. The general properties of these solids, obtained by standard techniques,<sup>1,3</sup> are given in Table 1.

Sample D5-O is a commercial active carbon based on coconut shells and activated by steam to a micropore volume,  $W_0$ , of  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . It was subjected to further activation by  $\text{CO}_2$  at  $850^\circ\text{C}$ , following a standard procedure,<sup>13</sup> with an additional weight loss of 11%. This led to sample D5-A. Sample CMA was obtained from an Asturian anthracite activated to a 55% burn-off with steam at  $850^\circ\text{C}$ . Carbon CEP-800 is a commercial barbecue charcoal obtained from soft wood and heated, as received, for 30 min

Table 1 Main characteristics of the carbons obtained from adsorption of organic vapours and immersion into water at 293 K\*

carbon	$W_0$ $/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$E_0$ $/\text{kJ mol}^{-1}$	$L$ $/\text{nm}$	$S_{\text{ext}}$ $/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}$ $/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}$ $/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$-\Delta_i H / \text{J g}^{-1}$	
							eqn. (3)	eqn. (5)
D5-O	0.54	21.2	1.10	985	38	1023	44.3	0.043
D5-A	0.65	20.5	1.18	1100	149	1249	66.0	0.053
CEP-800	0.14	20.8	1.03	272	32	304	20.5	0.067
LOP-3	0.18	32.4	0.51	709	45	754	35.3	0.047
CMA	0.15	23.6	0.88	341	60	401	16.2	0.040
XYL-30/31						100	7.7/5.0	0.077/0.050

\* Micropore volume,  $W_0$ ; characteristic energy,  $E_0$ ; micropore width,  $L$ ; microporous, external and total surface areas,  $S_{\text{ext}}$ ,  $S_{\text{ext}}$ ,  $S_{\text{ext}}$ ; enthalpy of immersion in water,  $\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ ; specific enthalpy,  $H_i$ .

Table 2 Analysis of the overall water adsorption isotherms at 293 K on various carbons by applying eqn. (1) and (2)

carbon	initial section (type I)					second section (type V)					
	$n$	$E(1)$ $/\text{kJ mol}^{-1}$	$N_{\text{ad}}(1)$ $/\text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ $/\text{J g}^{-1}$	$(-\Delta_i H/N_{\text{ad}})$ $/\text{kJ mol}^{-1}$	$n$	$E(2)$ $/\text{kJ mol}^{-1}$	$N_{\text{ad}}(2)$ $/\text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ $/\text{J g}^{-1}$	$-\Delta_i H_{\text{imm,imm}}$ $/\text{J g}^{-1}$	$-\Delta_i H_{\text{imm,imm}}$ $/\text{J g}^{-1}$
D5-O	1.00	5.19	4.66	25.64	5.50	3.16	1.70	20.6	33.24	58.9	44.3
D5-A	1.00	4.75	6.46	32.52	5.03	3.14	1.64	25.2	39.21	71.73	66.0
CEP-800	1.00	7.00	1.24	9.23	7.44	2.70	2.20	6.49	13.50	22.7	20.5
LOP-3	1.00	5.50	1.76	10.42	5.92	3.22	1.56	7.52	11.18	21.6	35.3
CMA	1.62	8.02	3.81	29.16	7.65	2.60	0.97	7.00	6.40	35.6	16.2
XYL-30	1.00	7.52	0.25	2.00	7.97	3.81	2.08	1.11	2.21	4.2	7.7
XYL-31	1.00	5.24	0.62	3.46	5.56	3.27	1.97	1.36	2.55	6.0	5.0

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1994, VOL. 90

at  $800^\circ\text{C}$  under nitrogen. This solid is the precursor of a series of active carbons described elsewhere.<sup>14</sup> Sample LOP3 is a char prepared from a high-volatile bituminous coal (Lieres, Central Asturian Basin) oxidized in air at  $270^\circ\text{C}$  and subsequently treated for 1 h at  $850^\circ\text{C}$  under nitrogen. Carbon blacks XYL-30 and XYL-31 were obtained from the incomplete combustion of xylene vapours in a mixture of hydrogen and oxygen. They are slightly porous ( $0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) and have external surface areas of  $100\text{--}105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

The adsorption and immersion techniques used in the present study have been described in detail earlier,<sup>1,2,15,16</sup> the samples being outgassed at  $10^{-2}\text{--}10^{-3}$  Pa and a final temperature of  $450^\circ\text{C}$ .

### Results and Discussion

Interesting observations can be drawn from the results shown in Tables 2 and 3. First, eqn. (1) leads to similar values of the characteristic energy,  $E$  ( $5\text{--}8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), for the initial section of the isotherm and consequently for the expected molar heats of immersion  $-\Delta_i H/N_{\text{ad}}(1)$  ( $5\text{--}8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). If adsorption takes place exclusively on active sites, it follows that these sites must be similar for the carbons of the present study. The analysis of the data provided by Dubinin *et al.*<sup>10</sup> for the initial sections of active carbons AU-1 to AU-4, also of type I, leads to values of  $E = 6\text{--}7 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $n = 1.2\text{--}1.4$ , close to those observed for our samples (Table 2). The same is true for the corresponding values of  $\Delta_i H/N_{\text{ad}}$  ( $5\text{--}7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). For the 11 systems considered here, one obtains an average

Table 3 Analysis of the type V contribution to the water adsorption isotherms at 293 K, using eqn. (3)–(5)

carbon	$q_0$ $/\text{mmol g}^{-1}$	$q_1$ $/\text{mmol g}^{-1}$	$c$	$-\Delta_i H / \text{J g}^{-1}$	
				eqn. (3)	eqn. (5)
D5-O	0.557	20.6	1.95	26.0	33.2
D5-A	1.100	25.2	1.84	42.0	39.2
CEP-800	0.345	6.49	1.95	12.3	13.5
LOP-3	0.190	7.52	2.00	9.2	11.2
CMA	0.090	7.00	1.54	6.4	6.4
XYL-30	0.069	1.11	2.17	2.3	2.2
XYL-31	0.086	1.36	2.09	2.6	2.9

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1994, VOL. 90

3691

value of  $6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  for  $E(1)$ . One may conclude that the initial sections of the various isotherms probably correspond to similar sites.

According to Dubinin<sup>14</sup> these sites must be acidic, since their number is in agreement with the titration of the carbons by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . They must develop at an early stage, probably during the carbonization process, as suggested by their high proportion in chars CEP-800 and LOP-3. This hypothesis is supported by the recent work of Otake and Jenkins<sup>17</sup> who investigated the oxygen-containing surface complexes created by air- and  $\text{HNO}_3$ -oxidation of chars.

It appears that the further activation of carbon D5-O (weight loss of 11%) does not affect these sites significantly, but in the case of char CEP-800, they are removed by strong activation. This is indicated by the water adsorption isotherms of type V only, observed for the corresponding active carbons with weight losses (burn-off) of 19% and more.<sup>16</sup>

Our study also shows that these sites are not necessarily located in a given type of pore, and that they may be distributed randomly over the carbons. This is illustrated by the linear decrease of the enthalpy of immersion of carbon D5-O and D5-A into water, following the preadsorption of variable amounts of *n*-nonane (Fig. 3). The same feature has been observed with active carbon CEP-19.<sup>16</sup> However, examples are known, where the hydrophilic centres seem to be associated with certain types of pores.<sup>17,18</sup>

As shown in Table 3, one observes a satisfactory agreement between the experimental enthalpies of immersion and the total contributions calculated by eqn. (2) or (3). Carbon CMA is an exception and the discrepancy may be due to the high ash content of this sample (9.6%).

The analysis of the type V section of the overall water adsorption isotherm (or type III for the carbon blacks) (Table 3) reveals an excellent agreement between the predictions for the enthalpies of immersion based on eqn. (1)–(3) and those

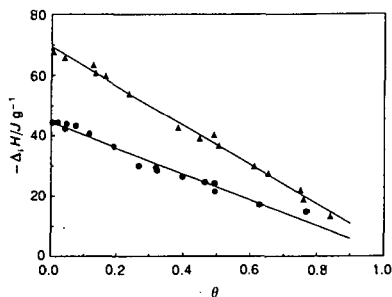


Fig. 3 Enthalpies of immersion of active carbons D5-O (●) and D5-A (▲) into water at 293 K, following the preadsorption of *n*-nonane to various degrees of micropore filling,  $\theta$

of the Dubinin–Serpinski model, eqn. (4) and (5). This had already been observed for the active carbons where the overall adsorption isotherm is of type V<sup>1</sup> and it confirms that the two descriptions are not mutually exclusive in this case. As shown in Table 2, the value of the characteristic energy,  $E$ , is much lower for the second part of the isotherm than for the initial section. However, this is not surprising, since  $E$  reflects an average value, corresponding to the interaction of water with the primary centres,  $a_0$ , and with the bulk of the hydrophobic surface, as indicated by eqn. (5).

The results presented here show self consistency and suggest that water adsorption isotherms of type IV on microporous carbons, and possibly on carbon blacks, can be treated as the sum of two contributions of the Dubinin–Astakhov type. The temperature invariance of parameters  $E$  and  $n$ , implied by eqn. (2), must be verified for the type I section of the overall isotherm. Preliminary data for the system  $\text{H}_2\text{O}/\text{carbon D5-A}$  at 308 K confirm this hypothesis. Further results will be published in due course and it is hoped to gain more information on the sites associated with the initial section of the isotherms.

## References

- H. F. Stoeckli, T. S. Jakubov and A. Lavanchy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 783.
- M. M. Dubinin, *Carbon*, 1989, **27**, 457; 1988, **90**, 783.
- R. C. Bansal, J. B. Donnet and H. F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- M. M. Dubinin and V. V. Serpinski, *Carbon*, 1981, **19**, 402.
- F. Kraehenbuehl, C. Quillet, B. Schmitter and H. F. Stoeckli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 3439.
- M. J. B. Evans, *Carbon*, 1987, **25**, 81.
- S. S. Barton, M. J. B. Evans and J. MacDonald, *Carbon*, 1991, **29**, 1105; 1992, **31**, 123.
- H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl and D. Morel, *Carbon*, 1983, **21**, 589.
- R. Sh. Vartepetyan, A. M. Voloshchuk, M. M. Dubinin, N. S. Polyakov and V. V. Serpinski, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1982, 1215.
- R. Sh. Vartepetyan, A. M. Voloshchuk, M. M. Dubinin and D. E. Babkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1986, 1941.
- R. Bansal, T. L. Dhami and S. Parkash, *Carbon*, 1978, **16**, 389.
- H. F. Stoeckli and L. Ballerini, *Fuel*, 1991, **70**, 557.
- F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger and J. B. Donnet, *Carbon*, 1986, **24**, 483.
- H. F. Stoeckli, D. Huguenin and P. Rebstein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 1233.
- H. F. Stoeckli and D. Huguenin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 737.
- Y. Otake and R. G. Jenkins, *Carbon*, 1993, **31**, 109.
- A. C. Zettlemoyer, P. Pendleton and F. J. Micale, in *Adsorption from Solutions*, ed. R. H. Ottewill, Academic Press, London 1983, pp. 112–127.

Paper 4/03710C; Received 20th June, 1994

### The fractal character of carbon surfaces determined by Fourier analysis of STM data

H.F. STOECKLI and L. CURRIT

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51,  
CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

(Received 16 January 1995; accepted 20 January 1995)

**Key Words** - Fractal; non porous carbon; Fourier analysis; STM

The concepts of fractal geometry developed by Mandelbrot [1,2] have been applied successfully to the study of solid surfaces [3-5], where they provide a quantitative information on the topology.

Traditionally, the fractal dimension  $D$  is obtained from adsorption measurements, based either on the monolayer capacities of adsorbates with different molecular areas, or on adsorption models, as proposed by Fripiat [6] and Pfeifer [7]. The analysis of micrographs, as obtained in Donnet's laboratory by scanning tunneling electron microscopy (STM) [8,9] has also been applied recently to determine the fractal character of surfaces at the nanometer level. For example, the technique based on the ratio between the perimeter and the area of intergranular voids has been used by Gomez-Rodriguez et al. [10] to determine the fractal character of gold and platinum deposits. Ismail and Pfeifer [11], on the other hand, compared the fractal analysis of carbon fibers and carbon blacks, based on the adsorption technique, with the roughness of the surface observed by STM, but without quantitative analysis of the micrographs.

In the present letter, we show that the analysis of STM micrographs of a typical carbon black surface can provide direct information on its fractal character  $D$ , including the dispersion of this quantity. Our approach, based on the Fourier analysis of profiles and of patches of the surface, is similar to that described by Williams and Beebe [12], but it puts more emphasis on the statistical sampling. It also shows the good agreement with the fractal dimension derived from adsorption isotherms. The technique based on STM analysis applies only to open surfaces, since fine porosity and internal surface areas cannot be probed by this technique. Therefore, we limit ourselves to the case of a typical carbon black, but it is obvious that the present approach also applies to any type of irregular but open surface.

STM - or the related AFM technique - explores the surface at the atomic scale, and a typical micrograph, obtained with a Nanoscope-II, provides an array of 400 x 400 points for an area of  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . This information corresponds to 400 profiles giving the change in height  $z$  along the  $x$  or  $y$  axes of the micrograph. A typical profile for carbon black XYL [13]

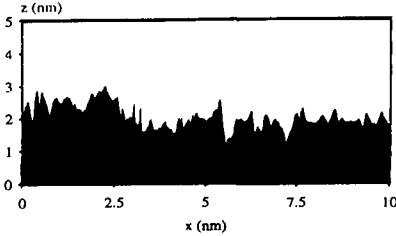


Figure 1. Typical STM profile  $Z(x)$  of micrograph No. 3 (see Table 1) for carbon black XYL [13].

is shown in Figure 1. As discussed by Williams and Beebe [12], we assume that such profiles, or even the entire surface, can be analyzed within the theoretical framework originally developed for fractal time signals of fractal brownian motion [1,4], later used to generate fractal surfaces [4,5]. We shall begin with the case of the STM profiles, which are functions of one dimension,  $x$  or  $y$ . Consider the Fourier transform (FT)

$$Z(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(f)\exp[2\pi ixf]df \quad (1)$$

where  $F(f) = |F(f)| \exp[i\phi(f)]$  and  $\phi(f)$  represents the phase of  $F(f)$ .

It has been shown, that  $Z(x)$  is a fractal curve if the power spectrum  $F(f) \cdot F^*(f) = |F(f)|^2$  is proportional to  $f^{-\beta}$ , with  $1 \leq \beta \leq 3$ . Exponent  $\beta$  is related to the fractal dimension  $D$  of the curve [4,5] and

$$D = (5 - \beta) / 2 \quad (2)$$

If the phases  $\phi(f)$ , i.e. the relative shifts of the contributions in the  $f$  space are random, it is possible to generate different profiles  $Z(x)$ , but with the same underlying fractal dimension  $D$ . This property can be established by a suitable analysis of the profile. Eqn (1) shows that  $F(f)$ , and consequently the power spectrum  $|F(f)|^2$ , can be obtained from the FT of  $Z(x)$ . Provided that the  $f^{-\beta}$  relation is satisfied, the fractal dimension  $D$  follows from eqn (2). In practice, the quality of the analysis depends on the number of points used in the discrete FT and on the extent of the domain on the  $x$

axis. The latter will influence the lower bound  $f_0$  in the frequency (or reciprocal) space.

In this preliminary study, a fast FT [14] followed by the analysis of the power spectrum, was applied to a total of 3192 STM profiles obtained with a Nanoscope-II (courtesy Prof. J.B. Donnet, Mulhouse). In the present case, we considered 8 different-but typical-regions on the surface of carbon black XYL [13]. The magnifications corresponded to areas of  $5 \times 5$  to  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  and almost perpendicular to the  $z$  axis, which avoids the difficulties discussed in ref. [12]. The algorithms developed for the present study were tested with fractal profiles  $Z(x)$  generated by a standard procedure [5] and analyzed under the same conditions as the experimental data. These tests also provided useful information on the influence of a limited set of data on the quality of the FT analysis as discussed in [14].

The results shown in Table I were obtained from statistical samplings of the information and for each micrograph 399 profiles were analyzed, using in each case a random section of 256 consecutive points. This corresponds to 6.4 nm along the  $x$  axis for a  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  micrograph. Fast FT also require sets of data corresponding to exact powers of 2 and 256 represents the maximum possible set for a profile of 400 points. As suggested by the tests on model profiles, it appears that 256 points are sufficient to provide good Fourier transforms of the individual profiles. The domain over which the power law  $f^{-\beta}$  is determined, corresponds to  $0 \text{ nm}^{-1} \leq f \leq 4 \text{ nm}^{-1}$  for a  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  image.

For each micrograph one obtains a Gaussian distribution for the fractal dimensions  $D$  of the individual profiles, which can be written in the normalized form

$$\left( 1 / \sigma_D \sqrt{2\pi} \right) \exp \left[ - (D - \bar{D})^2 / 2\sigma_D^2 \right]$$

A typical example, corresponding to the data obtained from micrograph no 3, is shown in Figure 2. As seen in Table I the average values  $\bar{D}$  and the standard deviations  $\sigma_D$  obtained from the profiles of the various micrographs are similar, but not necessarily identical. This confirms that a sampling of the surface is necessary, in order to derive statistically reliable information from the STM data. The overall average for the typical regions of carbon black XYL, corresponding to a total of 3192 profiles, is  $\bar{D} = 1.32 \pm 0.06$ . It follows, that the fractal dimension of the surface itself should be approximately  $D = 2.32 \pm 0.06$ , since moving to a higher space

Table 1. Average fractal dimensions obtained by Fourier analysis of STM profiles and selected areas on carbon black XYL.

Micrograph		Profile analysis		Selected area analysis	
No	size (nm <sup>2</sup> )	$\bar{D}$	$\sigma_D$	$\bar{D}$	$\sigma_D$
1	15 x 15	1.41	0.06	2.29	0.12
2	10 x 10	1.32	0.06	2.21	0.10
3	10 x 10	1.27	0.06	2.16	0.10
4	10 x 10	1.37	0.06	2.23	0.09
5	10 x 10	1.38	0.06	2.28	0.09
6	5 x 5	1.25	0.06	2.19	0.06
7	5 x 5	1.23	0.06	1.85	0.08
8	5.65 x 5.65	1.29	0.06	2.27	0.10

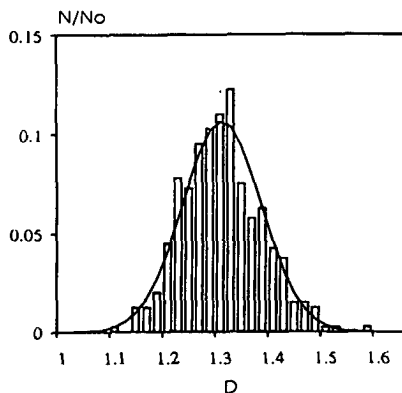


Figure 2. Normalized Gaussian distribution of the fractal dimensions  $D$  obtained from the 399 profiles  $Z(x)$  of micrograph no. 3. See also Table 1.

corresponds to an increase of 1 in the fractal dimension. [1,4].

The Fourier analysis applied to the profiles  $Z(x)$  can be extended to selected areas, by generalizing eqns. (1,2) and using two-dimensional FTs. Variable  $f$  is replaced by  $u$  and  $v$  in reciprocal space and for a fractal surface, the power spectrum should be proportional to  $(u^2 + v^2)^{-\beta}$ . The corresponding fractal character is now given by [5]

$$D = (7 - \beta) / 2 \quad (3)$$

As shown in Table 1, the sampling carried out for each micrograph on 30 random areas of  $64 \times 64$  points leads to relatively consistent results. Following the general properties of discrete FTs [14], the power spectrum is determined over the frequency domain between 0 and  $p/n$ , where  $p$  represents the number of points ( $4096 = 64 \times 64$ ) and  $n$  is the dimension of the patch. One also obtains Gaussian distributions of the fractal dimensions  $D$ . As before, differences exist between the data obtained for the different micrographs and the overall average of the fractal dimension of the surface (240 patches on 8 different micrographs) is  $D = 2.23 \pm 0.10$ . It is somewhat smaller than the value suggested by the profiles  $Z(x)$  and has a larger standard deviation. The latter is due to the smaller sampling and illustrates its importance.

As summarized in Table 2, the results obtained from the Fourier analysis also agree with the fractal dimension  $D = 2.25 \pm 0.05$ , derived from the adsorption isotherms of  $N_2$  (77 K) and  $CH_2Cl_2$  (293 K), following the procedure proposed by Fripiat [6].

The present study suggests that it is possible, in principle, to derive useful information on non-porous surface, by analyzing STM or AFM data by fast Fourier

transform techniques, provided that a sufficiently large sampling of the surface is considered. It also appears that the two-dimensional FT of selected areas is more reliable, but it requires more computing time. This approach leads to an average fractal dimension  $D$  and its dispersion  $\sigma_D$ , two parameters which may be regarded as "fingerprints" of the surface. It is possible that the fractal dimension  $D$  changes with the scale at which the surface is examined, but the region below 10 nm is probably the most significant. The advantage of the technique described here lies in the fact that the topology of a surface and its evolution can be described by two parameters which have a precise physical and mathematical meaning (the surface can be modeled by using these parameters in standard algorithms). This approach will be illustrated later for series of carbon blacks of different origins or subjected to various physico-chemical treatments, such as graphitization and/or oxidation.

**Acknowledgments** - The authors wish to thank Professor J.-B. Donnet and Mr. T.K. Wang (Ecole de Chimie, Mulhouse) for supplying the STM data, and Mrs. J. Moret (Institut de Mathématiques, Université de Neuchâtel) for advice on statistical analysis.

#### REFERENCES

1. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1977/1983).
2. D. Avnir, D. Farin and P. Pfeifer, *New J. Chem.*, **16**, 439 (1992).
3. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (D. Avnir, Ed.), Wiley, New York (1990).
4. J. Feder, *Fractals*, Plenum, New York (1989).
5. R.F. Voss and D. Saupe, in *The Science of Fractal Images* (H.D. Peitgen and D. Saupe, Eds.), Springer Verlag, New York (1988), pp. 22-113.
6. J.J. Fripiat, L. Gatineau and H. van Damme, *Langmuir*, **2**, 562 (1988).
7. P. Pfeifer, M. Obert and M.W. Cole, *Proc. Royal Soc. London*, **A423**, 169 (1989).
8. J.-B. Donnet and E. Custodero, *C.R. Acad. Sci.*, **314**, 579 (1992).
9. J.-B. Donnet and E. Custodero, *Carbon*, **30**, 813 (1992).
10. J.M. Gómez-Rodríguez, A.M. Baró, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara and A.J. Arivia, *J. Phys. Chem.*, **96**, 347 (1992).
11. I.M.K. Ismail and P. Pfeifer, *Langmuir*, **1994**, 1532.
12. J.M. Williams and P. Beocbe, Jr., *J. Phys. Chem.*, **97**, 6249 (1993).
13. H.F. Stoeckli, D. Huguenin and A. Laederach, *Carbon*, **32**, 1359 (1994).
14. W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky and B.P. Flannery, in *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1992), pp. 490-573.

Table 2. Average fractal dimension of carbon black XYL

Method	profile FT	selected area FT	gas adsorption
D	$1.32 \pm 0.06$	$2.23 \pm 0.10$	$2.25 \pm 0.05$

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЛОКАЛИЗОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА Rho

© 1995 г. А. А. Исирикни\*, Л. Кюрри\*\*, Ф. Стёкли\*\*, Т. С. Якубов\*

\*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

\*\*Невшательский Университет, Швейцария

Поступила в редакцию 07.12.93 г.

Калориметрическим методом при 298 К исследованы дифференциальные теплоты адсорбции метана на цеолите Rho. Установлено, что во всей измеренной области заполнения до 300 мкмоль/г изотерма адсорбции выпукла и хорошо описывается уравнением Ленгмюра; теплоты почти постоянны (24.4 - 23.0 кДж/моль), а термическая энтропия адсорбата также постоянна и меньше энтропии газа на 75 Дж/(моль К). Показано, что емкость "монослоя" по уравнению Ленгмюра коррелирует как с числом катионов Cs<sup>+</sup> в октаэдрических призматических окнах, так и с удвоенным числом катионов Na<sup>+</sup> в остальных призмах. Предложены два альтернативных молекулярно-структурных механизма адсорбции CH<sub>4</sub> на цеолите Rho.

Цеолит типа Rho в последнее время приобрел популярность [1] благодаря своей высокой каталитической активности и селективности, например, при синтезе диметиламина из метанола и аммиака [2]. Цеолит Rho впервые был синтезирован авторами [3], а позже более подробно в работе [4] были исследованы условия синтеза этого уникального цеолита. Цеолит Rho построен из октаэдрических алюмокремнекислородных призм, которые, соединяясь между собой, образуют объемно-центрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки  $a = 15.03 \text{ \AA}$ . Идеализированный химический состав элементарной ячейки (ЭЯ) цеолита Rho следующий:  $12\text{NaAlO}_2 \cdot 36\text{SiO}_2$ . Цеолит имеет большие  $\alpha$ -полости диаметром  $\sim 12 \text{ \AA}$  (точно такие, как у цеолита типа A) и малые полости диаметром  $4 \text{ \AA}$  внутри октаэдрических призм, служащих входными окнами в  $\alpha$ -полости.

Адсорбционных исследований цеолита Rho проведено очень мало. Авторы [5] исследовали адсорбцию ксенона, метанола, этанола, 1-пропана и n-пентана на образцах цеолита Rho в H<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>- и Cs<sup>+</sup>-формах (содержание катионов Cs на ЭЯ составляло 0.5, 0.75, 0.87, 1.62, 2.00, 2.67, 3.80, 4.00 и 5.40). Оказалось, что метанол хорошо адсорбируется на всех образцах Rho, т.е. даже полная закупорка всех входных биоктагональных окон цеолита катионами Cs, а для этого достаточно 3Cs/ЭЯ, не является препятствием для свободного прохождения сквозь них молекул метанола. В работе [6] с помощью математического эксперимента методом молекулярной динамики было показано, что атомы Xe адсорбируются локализованно во всех свободных биоктагональных окнах цеолита Rho в H<sup>+</sup>-форме. Это делает понятным любопытный экспериментальный результат, полученный в [5]: тепловое плато на уровне

26 кДж/моль на кривой зависимости дифференциальных изостерических теплот адсорбции Xe от заполнения на цеолите Rho.

Цель данной работы – исследование термодинамических свойств адсорбционной системы цеолит Rho–CH<sub>4</sub> в широком интервале температур и давлений. Молекула CH<sub>4</sub> по размерам и природе адсорбционного взаимодействия с цеолитом близка к Xe, поэтому следовало ожидать и аналогичного характера адсорбции CH<sub>4</sub> на Rho. Дифференциальные теплоты адсорбции метана при 298 К до давления 1 бар были измерены калориметрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолит NaCsRho был синтезирован и любезно предоставлен нам авторами [7]. Химический состав ЭЯ первоначально синтезированного образца  $3.96\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.86\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35.88\text{SiO}_2$ , после частичного обмена на ионы Na<sup>+</sup> был получен образец NaCsRho с составом элементарной ячейки  $4.86\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.02\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35.76\text{SiO}_2$ , который и послужил объектом наших адсорбционно-энергетических исследований.

Теплоты адсорбции определяли при помощи калориметра Тиана–Кальве компенсационным методом [8], а изотерму адсорбции измеряли при помощи обычной стеклянной аппаратуры объемным методом. Использовали метан, содержащий 99.9% основного вещества.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотерма адсорбции во всей исследованной области заполнения имеет выпуклую форму (рис. 1), а дифференциальные теплоты адсорбции  $q$  (рис. 2)

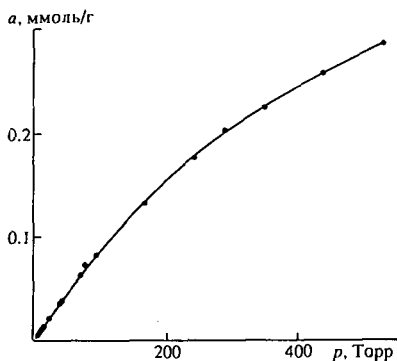


Рис. 1. Изотерма адсорбции метана на цеолите NaCsRho при 298 К.

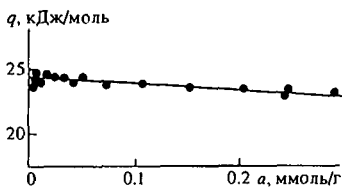


Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции метана на цеолите NaCsRho при 298 К.

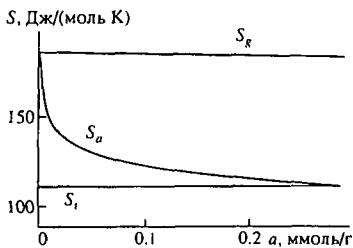


Рис. 3. Дифференциальные энтропии адсорбции метана на цеолите NaCsRho при 298 К;  $S_a$  – полная энтропия адсорбата,  $S_g$  – термическая энтропия адсорбата;  $S_g$  – энтропия газа при 298 К и 750 Торр.

почти постоянны: при нулевом заполнении  $q = 24.4$  кДж/моль, а при конечном заполнении  $q = 23.0$  кДж/моль. Такой характер кривых (выпуклая изотерма и постоянная величина теплоты адсорбции) соответствует ленгмюровскому механизму адсорбции. Действительно, изотерма адсорбции  $\text{CH}_4$  на NaCsRho хорошо описывается

уравнением Ленгмюра с емкостью "монослоя" 580 мкмоль/г. Дифференциальная энтропия

$$S_a = S_g + (\Delta H_a - \Delta G_a)/T = S_g - (q - RT \ln(750/p))/T \quad (1)$$

( $S_g$  – энтропия газообразного метана при 298 К и 750 Торр,  $\Delta H_a$  и  $\Delta G_a$  – изменения дифференциальных величин энтальпии и свободной энергии адсорбции,  $p$  – равновесное давление, Торр) в зависимости от заполнения сначала резко уменьшается, затем, плавно уменьшаясь, достигает при степени заполнения  $\theta = a/a_m = 0.5$  величины  $\sim 112$  Дж/(моль К), т.е. энтропия адсорбата уменьшается по сравнению с энтропией газа на 75 Дж/(моль К). Такое значительное изменение энтропии адсорбции соразмерно с ее изменением при фазовом превращении вещества, типа конденсации пара, т.е. адсорбция молекул  $\text{CH}_4$  на цеолите Rho сопровождается потерей по меньшей мере всех трансляционных степеней свободы, и состояние адсорбированных молекул локализовано. Этот вывод наглядно подтвержден диаграммой (см. рис. 3) термической составляющей дифференциальной энтропии адсорбции

$$S_i = S_a - S_g = S_g - q/T + R \ln(750/p) - R \ln(1 - \theta)/\theta \quad (2)$$

где  $S_c$  – конфигурационная энтропия. Из рис. 3 видно, что энтропия  $S_i$  во всей измеренной области заполнения постоянна и составляет  $\sim 110$  Дж/(моль К). Таким образом, адсорбционная система являет собой классический пример локализованной адсорбции.

До сих пор мы обсуждали результаты измерений на макроскопическом (термодинамическом) уровне. Теперь попытаемся интерпретировать полученные данные на молекулярном уровне. Согласно химическому составу исследуемого образца цеолита NaCsRho, на одну ЭЯ приходится 2.04 катионов  $\text{Cs}^+$ , которые локализованы в центрах между двумя октагональными кислородными кольцами (внутри октаэдрических призм, служащих входными окнами в  $\alpha$ -полости). На одну ЭЯ приходится три такие призмы, т.е. в остальных 0.96 призматических окнах находятся катионы натрия. Согласно химическому составу, количество ЭЯ в безводном цеолите составляет 0.299 ммоль/г, следовательно, октаэдрических призм в цеолите имеется 0.897 ммоль/г. Количество катионов Cs, локализованных в призмах, составляет 0.610 ммоль/г, что близко к емкости "монослоя" по Ленгмюру, равной 0.58 ммоль/г. Невольно возникает предположение, что молекулы  $\text{CH}_4$  адсорбируются в октаэдрических кислородных окнах, занятых катионами  $\text{Cs}^+$ . Но это не единственное предположение, которое можно сделать в отношении механизма адсорбции  $\text{CH}_4$  на цеолите NaCsRho. Действительно, если количество ионов  $\text{Na}^+$ , находящихся в призматических

окнах, составляет 0.287 ммоль/г, то их удвоенное количество 0.574 ммоль/г также хорошо коррелирует с величиной  $a_m$ . Можно предположить, что по две молекулы  $\text{CH}_4$  адсорбируются на октаэдрических призмах, в центре которых находится катион  $\text{Na}^+$ , причем молекулы  $\text{CH}_4$  внедряются в призмы меньше чем наполловину.

Таким образом, имеем два молекулярно-структурных механизма адсорбции  $\text{CH}_4$  на цеолите NaCsRho. Какому из них отдать предпочтение, пока трудно определить, однако в пользу того и другого механизма адсорбции можно привести некоторые аргументы. Во введении мы уже обратили внимание на два важных факта, приведенных в работе [5]. Во-первых, что катионы Cs, локализованные в призматических окнах, не препятствуют прохождению сквозь эти окна молекул метанола – а для этого нужно, чтобы ион  $\text{Cs}^+$  сильно сместился в  $\alpha$ -полость и пропустил молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Во-вторых, это совершенно четкая ступенька на кривой дифференциальных теплот адсорбции Xe на цеолите Rho с содержанием катионов цезия, равным 0.75 на ЭЯ. То есть атомы Xe в температурном интервале 195 - 300 К адсорбируются локализованно в октаэдрических призмах в количестве, равном числу всех таких окон в цеолите: ступенька образуется при заполнении ровно 3 Xe/ЭЯ, и теплота адсорбции при этом падает от одного плато с теплотой 26 кДж/моль до другого с теплотой 22 кДж/моль. Это означает также, что Xe с высокой энергией адсорбируется и на призмах, занятых ионами цезия, иначе ступенчатое падение теплоты должно было произойти при заполнении 2.25 Cs/ЭЯ. Наконец, авторы [6] убедительно показали, что первоначально атомы Xe адсорбируются локализованно в призматических окнах цеолита Rho.

Таким образом, физический [5] и математический [6] экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что молекулы метана, сходные с атомами Xe как по размерам, так и по природе адсорбционных сил взаимодействия с цеолитом, первоначально адсорбируются с высокой энергией (24.4 кДж/моль) и локализованы в призматических окнах цеолита Rho, занятых катионами  $\text{Cs}^+$ . При этом катион  $\text{Cs}^+$  смещается из своего центрального положения в призме в сторону  $\alpha$ -полости и в образующуюся нишу внутри призмы со стороны другой  $\alpha$ -полости внедряется молекула  $\text{CH}_4$ .

Если в пользу первого молекулярно-структурного механизма адсорбции  $\text{CH}_4$  во входных окнах цеолита Rho мы привели убедительные экспериментальные данные [5, 6], то в пользу второго механизма адсорбции – по две молекулы  $\text{CH}_4$  на одно окно, занятое катионом  $\text{Na}^+$ , подобного экспе-

риментального материала, к сожалению, не имеется. Более того, нет уверенности в том, что катион натрия может так легко, как катион цезия, пропустить сквозь занятое им окно адсорбирующиеся частицы Xe или  $\text{CH}_4$ . Однако, если в составе цеолита имеется хоть один или чуть больше катион  $\text{Cs}^+$  на ЭЯ, то на таком цеолите адсорбция Xe и  $\text{CH}_4$  с трудом, но будет происходить, и наше предположение о возможности локализации по две молекулы  $\text{CH}_4$  на каждое окно остается в силе. Действительно, при частичном обезвоживании цеолита Rho при 100°C его восьмичленные кислородные кольца деформируются и становятся овальными, а апертура окна уменьшается от 3.6 до 2.3 Å [7]. Деформация восьмичленных кислородных колец происходит за счет стягивающего усилия катиона  $\text{Na}^+$  при удалении стабилизирующих структуру молекул воды. Молекулы  $\text{CH}_4$ , по-видимому, могут немного расширить апертуру окна и внедриться, например, на 1.2 - 1.5 Å внутрь окна. При этом катион  $\text{Na}^+$  должен сместиться в сторону четырехчленного кислородного окна, оставаясь между двумя восьмичленными кольцами. Энергетически это менее выгодное положение, чем в окне с катионом  $\text{Cs}^+$ , но и очевидно, что эти новые места над катионами  $\text{Na}^+$  в призматических окнах являются более предпочтительными центрами адсорбции, чем другие места в  $\alpha$ -полости, например, над катионами  $\text{Na}^+$  в шестичленных кислородных кольцах.

Таким образом, в отношении адсорбции  $\text{CH}_4$  на исследуемом образце цеолита Rho существует по меньшей мере три рода гомогенных адсорбционных центров: внутри октаэдрических призм ( $\text{CH}_4$ -Cs), в лунках на октаэдрических призмах ( $\text{CH}_4$ - $\text{Na}^+$ - $\text{CH}_4$ ) и в  $\alpha$ -полости на шестичленных кислородных окнах и/или между ними ( $\text{CH}_4$ - $\alpha$ ). В соответствии с предложенным молекулярно-структурным механизмом адсорбции  $\text{CH}_4$  на цеолите NaCsRho, соответствующие дифференциальные теплоты адсорбции должны иметь два плато (или две ступеньки на кривой теплоты адсорбции), которые отражали бы адсорбцию на центрах первого и второго рода. Взаимодействия адсорбат-адсорбат на этих центрах еще слабы, а после их занятия молекулами  $\text{CH}_4$  дифференциальные теплоты после небольшого спада должны расти за счет существенного вклада взаимодействия адсорбат-адсорбат, пройти через максимум и упасть до нуля при завершении сорбции.

В заключение отметим, что цеолит Rho является не только уникальным катализатором, но и уникальным адсорбентом. Ввиду относительной простоты его кристаллохимического строения он может стать весьма благоприятным объектом

для теоретических расчетов всевозможных механизмов адсорбции на различных его гомо- и гетерогенных катионных формах. Начало таким исследованиям положено авторами работы [6]. Нам представляется, что предложенные две модели локализованной адсорбции газов на цеолите Rho со смещающимися из равновесного положения катионами Cs<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> могли бы стать первыми претендентами на их теоретическое (математическое) обоснование или опровержение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томас Д.М. // В мире науки. М.: Мир. 1992. С. 52.
2. Keane M.Jr., Sonnichsen G.C., Abrams L. et al. // Appl. Catal. 1987. V. 32. P. 361.
3. Rabson H.E., Shoemaker D.P., Ogilvie R.A., Manar P.Č. // Molecular Sieves / Ed. by W.M. Meier, J.B. Uytterhoven. Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser. 101. 1973. P. 106.
4. Barrer R.M., Barri S., Klinowski K. // Proc. 5-th Int. Congr. on Zeolites / Ed. by L.V.C. Rees. L.: Heyden, 1980. P. 20.
5. Tsiao Chin-ji, Kauffman J.S., Corbin D.R. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5586.
6. Vernov A.V., Steele W.A., Abrams L. // Ibid. 1993. V. 97. P. 7660.
7. McCusker L.B., Baerlocher C. // Proc. 6-th Int. Conf. on Zeolites / Ed. by D. Olson, A. Bisco. L.: Butterw., 1984. P. 812.
8. Дубинин М.М., Исирикян А.А., Сарахов А.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1690; 1969. С. 2355.