

II / Caractérisation physico-chimique des particules (minérales ou organiques)

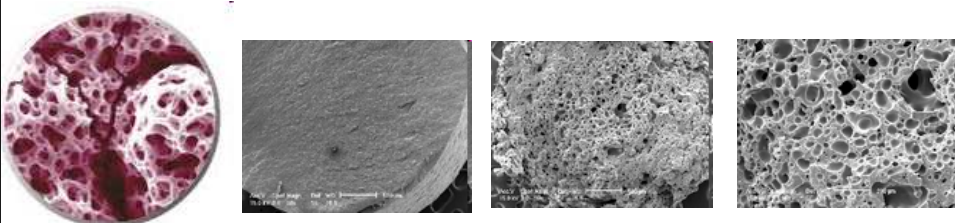
2) Surface Spécifique

Définition:

La surface spécifique désigne la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente.

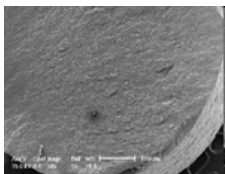
Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, l'absorption ou les échanges de chaleur.

On l'exprime en général en surface par unité de masse, en mètre carré par kilogramme ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), ou en une des unités dérivées (par exemple mètre carré par gramme, $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} = 1\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). On parle de ce fait parfois d'aire massique.

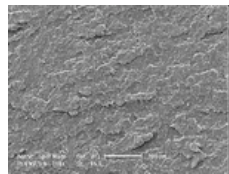


Les facteurs pouvant influencer la surface spécifique sont:

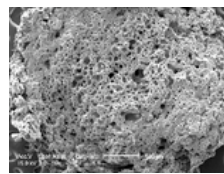
- La forme du solide
- Les irrégularités de surface ou rugosité
- La taille du solide
- La porosité interne



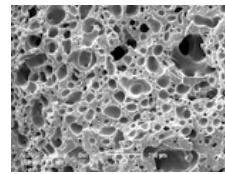
Polystyrène brut



Polystyrène brut avec rugosité de surface



Polystyrène extrudé, avec création de porosité



Polystyrène extrudé, avec création de porosité

Détermination de la surface spécifique:

La détermination de la surface spécifique (a) se fait via la détermination de la quantité adsorbée de gaz sur la monocouche W_n d'un solide selon:

$$a = N_m \cdot N_A \cdot \epsilon$$

a : surface spécifique, en m^2/g

ϵ : encombrement de la molécule de gaz (pour l'azote, à 77°K temp. Opératoire, $\epsilon = 0,162 \text{ nm}^2$)

N_A : nombre d'Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

N_m : nombre de moles d'azote adsorbées sur une monocouche, par unité de masse d'échantillon



Amédéo Avogadro
(1776-1856)



3

Détermination de la quantité adsorbée sur une monocouche:

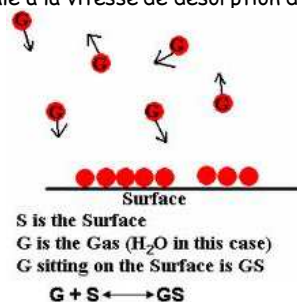
Pour la détermination de la surface spécifique, les modèles utilisés couramment sont, soit le modèle de Langmuir dans le cas d'une adsorption monocouche, soit le modèle BET dans les autres cas.

- Théorie de Langmuir pour les isothermes de type I:

C'est une approche cinétique, tirée de la théorie cinétique des gaz.

Initialement appliquée à des phénomènes de chimisorption, on peut l'utiliser pour décrire des phénomènes de physisorption résultant en isothermes de type I.

Ici, on se limite à une adsorption monomoléculaire et on se place dans des conditions d'équilibre où la vitesse d'adsorption des molécules d'adsorbat est égale à la vitesse de désorption des molécules d'adsorbat:



4

On a alors l'expression suivante, régissant le nbre de mole d'adsorbat adsorbées en fonction de la pression relative de l'adsorbat dans l'atmosphère environnante:

Avec,

$N(W)$: nbre de moles adsorbées (masse) par unité de masse d'échantillon

$N_m(W_m)$: nbre de moles (masse) dans une monocouche par unité de masse d'échantillon

P_0 : pression de saturation

A_1 : coefficient de condensation (proba d'ads° de la molécule à la collision)

V_1 : fréquence de vibration perpendiculairement à la surface de la molécule adsorbée

E_1 : énergie d'ads° de la première couche ou énergie d'activation de la désorption

$e^{-E_1/RT}$: proba pour qu'1 molécule d'adsorbat possède l'énergie suffisante pour vaincre le potentiel d'interaction attractif vis à vis de la surface

$$\frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} = \frac{K(P/P_0)}{1 + K(P/P_0)}$$

$$K = \frac{k A_1}{N_m V_1 e^{-E_1/RT}}$$

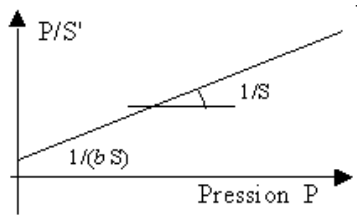
$$k = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi M_{\text{adsorbat}} RT}}$$

5

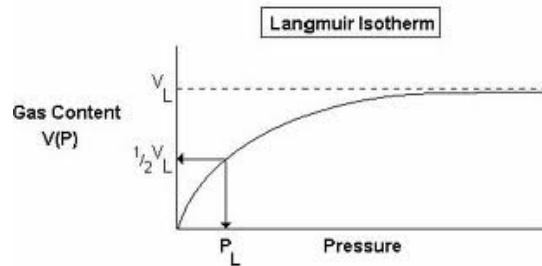
En général, on met la relation précédente sous la forme suivante:

$$\frac{(P/P_0)}{N} = \frac{1}{KN_m} + \frac{(P/P_0)}{N_m}$$

On retrace alors l'isotherme selon $(P/P_0)/N$ en fonction de P/P_0 : on a alors une droite de pente $1/N_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(KN_m)$. On peut alors déterminer K et N_m .



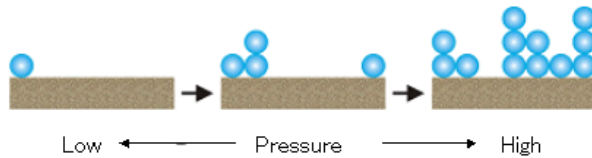
Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir



6

- Théorie BET pour les isothermes les plus courantes:

Portant le nom de ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller, cette théorie, datant de vers 1938, est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche:



La force de la théorie BET est de permettre de prévoir le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche sans que celle-ci soit effectivement remplie, ce qui est le cas dans la réalité où des multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit complète.

La théorie BET a comme point de départ la théorie de Langmuir qu'elle applique alors aux différentes couches en tenant compte des hypothèses précédentes. On obtient alors la relation suivante, en sommant la quantité de molécules d'azote adsorbées sur chaque couche i et en supposant que Σi est très grand:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} = \frac{C(P/R)}{1 - (P/R) + C(P/R)}$$

7

et

$$C = \frac{A_i V_i}{A_m V_m} \cdot e^{(E_1 - E_L)/RT}$$

Avec,

$N(W)$: nbre de moles adsorbées (masse) par unité de masse d'échantillon

$N_m(W_m)$: nbre de moles (masse) dans une monocouche par unité de masse d'échantillon

P_0 : pression de saturation

A_i : coefficient de condensation (proba d'ads° de la molécule à la collision)

V_i : fréquence de vibration perpendiculairement à la surface de la molécule adsorbée

E_i : énergie d'ads° de la première couche ou énergie d'activation de la désorption

E_L : énergie de liquéfaction de l'adsorbat à sa température de liquéfaction, pour toutes les autres couches.

C : Constante dépendante des interactions surface/adsorbat

On écrit souvent sous la forme:

$$\frac{1}{N \cdot (R/P) - 1} = \frac{1}{C N_m} + \frac{C-1}{N_m C} \cdot (R/P)$$

8

On retrace alors l'isotherme selon $1/(N.(P_0/P)-1)$ en fonction de P/P_0 : on a alors une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous donnent C et Nm .

Les hypothèses sous-jacentes à cette théorie BET sont entre autres:

- les molécules de la dernière couche adsorbée sont en équilibre avec la vapeur environnante.
- on ne considère pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.
- il existe un seul type de site d'adsorption

