

Chapitre 4 : Phénomène d'adsorption

4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules (gaz ou solutés) se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide, formant ainsi une couche plus ou moins épaisse. Elle se distingue de l'**absorption**, qui correspond à la pénétration des molécules dans le volume du matériau.

Ainsi :

- **Adsorption** → phénomène **interfacial (surface)**
- **Absorption** → phénomène **volumique**

L'espèce qui s'accumule à la surface est appelée **adsorbat**, et la phase solide ou liquide sur laquelle elle se fixe est appelée **adsorbant**.

L'adsorption joue un rôle fondamental dans de nombreux domaines : catalyse hétérogène, épuration des gaz et des eaux, corrosion, adhésion, chromatographie, etc.

4.2. Forces de Van der Waals

Les interactions responsables de l'adsorption sont principalement :

- **Les forces de Van der Waals** (interactions physiques faibles),
- **Les liaisons chimiques** (dans certains cas, adsorption chimique).

On distingue donc deux types d'adsorption :

1. **Adsorption physique (physisorption)**
 - Faibles interactions (forces de dispersion, dipôle-dipôle, dipôle induit).
 - Énergie d'adsorption faible ($5\text{--}40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
 - Processus réversible.
 - Multicouches possibles.
2. **Adsorption chimique (chimisorption)**
 - Formation de liaisons chimiques entre adsorbat et surface.
 - Énergie d'adsorption élevée ($40\text{--}400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
 - Processus souvent irréversible.
 - Généralement monocouche.

Les **forces de Van der Waals** regroupent l'ensemble des interactions intermoléculaires **non covalentes** d'origine **électrostatique** qui existent entre toutes les molécules, qu'elles soient polaires ou apolaires.

Elles sont responsables de la **cohésion moléculaire** dans les liquides, de la **condensation des gaz** et jouent un rôle déterminant dans les **phénomènes d'adsorption physique**.

Ces forces sont **faibles** comparées aux liaisons chimiques, mais leur effet devient important lorsque la **surface de contact** entre molécules ou entre une molécule et un solide est élevée. Elles agissent à des **distances courtes** (de l'ordre de 0,3 à 1 nm) et leur énergie d'interaction varie généralement entre **1 et 10 kJ·mol⁻¹** par paire de molécules.

➤ Origine des forces de Van der Waals

Ces forces résultent des **fluctuations de la distribution électronique** au sein des atomes et des molécules. Même une molécule électriquement neutre peut présenter un **dipôle instantané** en raison du mouvement des électrons. Ce dipôle induit à son tour un dipôle dans les molécules voisines, créant ainsi une attraction mutuelle. L'énergie d'interaction décroît rapidement avec la distance selon une loi en **1/r⁶**, où *r* représente la distance intermoléculaire.

➤ Classification des forces de Van der Waals

On distingue généralement **trois types principaux** d'interactions de Van der Waals :

1. Forces de dispersion (ou forces de London)

- Présentes entre **toutes les molécules**, qu'elles soient polaires ou apolaires.
- Provoquées par la **corrélation instantanée** des mouvements électroniques.
- Leur intensité augmente avec la **polarisabilité** de la molécule (plus l'atome est gros, plus la force est forte).
- Ces forces expliquent pourquoi les gaz rares liquéfient à basse température et pourquoi les alcanes lourds sont plus visqueux.

Exemple : interaction entre molécules de N₂ ou CH₄.

2. Forces d'orientation (ou forces de Keesom)

- Interactions entre **molécules polaires permanentes** (comme HCl, H₂O, NH₃).
- Les dipôles s'orientent de façon à minimiser leur énergie potentielle, entraînant une **attraction moyenne**.
- Leur intensité diminue fortement avec la température car l'agitation thermique perturbe l'alignement des dipôles.
- Ces forces sont importantes dans les liquides polaires.

3. Forces d'induction (ou forces de Debye)

- Interactions entre une **molécule polaire** et une **molécule apolaire**.
- Le champ électrique du dipôle permanent **induit un dipôle** dans la molécule apolaire voisine.

- Leur intensité dépend de la **polarisabilité** de la molécule apolaire et du **moment dipolaire** de la molécule polaire.

➤ Importance dans l'adsorption physique

Dans le cas de l'**adsorption physique (physisorption)** :

- Les molécules du gaz sont **retenues à la surface** du solide uniquement par ces forces de Van der Waals.
- L'énergie d'interaction étant faible, l'adsorption est **réversible et dépend fortement de la température et de la pression**.
- La quantité adsorbée augmente à basse température (faible agitation thermique) et à forte pression.
- La physisorption permet souvent la formation de **plusieurs couches** de molécules, car les forces de Van der Waals s'exercent entre molécules adsorbées elles-mêmes.

➤ Facteurs influençant l'intensité des forces de Van der Waals

1. Nature de l'adsorbant :

- Les surfaces **poreuses ou à grande surface spécifique** (charbon actif, silices, zéolithes) offrent plus de sites d'interaction.
- La **polarisabilité du solide** augmente la force d'attraction.

2. Nature de l'adsorbat :

- Les molécules **gros volumes électroniques** (I_2 , CO_2) présentent des forces de dispersion plus fortes que les petites molécules (H_2 , He).
- Les **molécules polaires** peuvent interagir à la fois par dispersion et orientation.

3. Température :

- Une **élévation de la température** diminue l'adsorption physique car l'énergie cinétique tend à rompre les interactions de Van der Waals.

4. Distance intermoléculaire :

- Les forces deviennent négligeables au-delà de 1 nm.
- À courte distance ($< 0,3$ nm), la **répulsion électronique** domine, limitant la proximité des molécules.

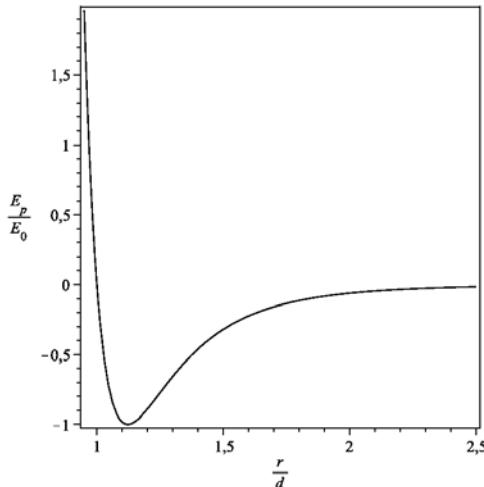
➤ Représentation énergétique

La variation de l'énergie potentielle $E(r)$ en fonction de la distance r entre deux molécules présente un **minimum** correspondant à la distance d'équilibre r_0 :

Chapitre 4 : Phénomène d'adsorption

- Pour $r > r_0$, les forces d'attraction dominent (Van der Waals).
- Pour $r < r_0$, la répulsion électronique (principe d'exclusion de Pauli) devient prépondérante.

La courbe obtenue est souvent représentée par le **potentiel de Lennard-Jones** :



$$E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right]$$

où :

- E_0 : profondeur du puits d'énergie (intensité de l'attraction),
- d : distance à laquelle $E_p = 0$.

4.3. Méthode de mesures

L'adsorption est un phénomène de surface qui peut être étudié par diverses techniques expérimentales. Chaque méthode fournit des informations spécifiques sur la quantité adsorbée, l'énergie d'interaction, la nature des sites actifs ou l'environnement chimique des molécules adsorbées.

Plusieurs méthodes expérimentales permettent d'étudier l'adsorption :

1. Méthodes volumétriques

Les méthodes volumétriques permettent de mesurer la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée par unité de masse ou de surface de l'adsorbant en fonction de la pression ou de la concentration.

- **Principe :** On dose un gaz connu et on mesure la diminution de sa pression ou le volume adsorbé par l'échantillon.
- **Applications principales :**

- **Méthode Langmuir :** Hypothèse d'une adsorption monomoléculaire sur des sites homogènes. Elle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption et la constante d'affinité.
- **Méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) :** Extension de Langmuir à l'adsorption multilayer. Elle est utilisée pour déterminer la surface spécifique des solides et les propriétés texturales des matériaux poreux.
- **Avantages :** Permet une quantification directe et reproductible de la quantité adsorbée.
- **Limites :** Nécessite un contrôle précis de la pression et de la température, et peut être sensible aux erreurs de calibration.

2. Méthodes gravimétriques

Ces méthodes consistent à suivre la variation de masse d'un échantillon pendant l'adsorption.

- **Principe :** La masse de l'adsorbant augmente proportionnellement à la quantité de substance adsorbée.
- **Techniques courantes :**
 - **Balance de précision :** Pour des adsorptions en phase liquide ou gazeuse avec des changements de masse relativement importants.
 - **Microbalance à quartz (QCM, Quartz Crystal Microbalance) :** Très sensible, permet de détecter des variations de masse de l'ordre du nanogramme. Elle peut être couplée à un suivi en temps réel pour étudier la cinétique d'adsorption.
- **Applications :** Détermination de la capacité adsorbante, suivi des cinétiques d'adsorption/désorption.
- **Avantages :** Simple à mettre en œuvre, permet un suivi dynamique.
- **Limites :** Sensible aux vibrations, aux variations de température et d'humidité.

3. Méthodes calorimétriques

Ces méthodes mesurent l'énergie dégagée ou absorbée lors de l'adsorption, permettant d'estimer l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- **Principe :** L'adsorption étant généralement exothermique, la chaleur libérée peut être mesurée pour déterminer l'enthalpie d'adsorption.
- **Techniques :**
 - **Calorimétrie différentielle à flux (DSC) :** Suit la variation de chaleur lors de l'adsorption.

- **Calorimétrie à immersion :** L'adsorbant est immergé dans le liquide adsorbat et la chaleur dégagée est mesurée.
- **Applications :** Étude de la force des interactions (physisorption vs chimisorption), évaluation des sites actifs.
- **Avantages :** Fournit une information directe sur l'énergie d'adsorption.
- **Limites :** Les mesures peuvent être affectées par les effets de diffusion et la capacité thermique de l'adsorbant.

4. Méthodes spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques permettent d'identifier la nature chimique de l'adsorbat et l'environnement des sites d'adsorption.

- **Spectroscopie infrarouge (IR) :**
 - Permet d'identifier les groupes fonctionnels présents sur l'adsorbant et sur les molécules adsorbées.
 - Les déplacements de bandes ou l'apparition de nouvelles bandes indiquent les interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- **Spectroscopie UV-Visible :**
 - Utilisée surtout pour des adsorbats colorés ou photoactifs.
 - Permet de suivre la concentration en solution et de déduire la cinétique d'adsorption.
- **Spectroscopie Raman :**
 - Complémentaire à l'IR, elle fournit des informations sur la structure chimique et la symétrie des molécules adsorbées.
 - Sensible aux interactions faibles et aux changements dans l'environnement électronique des groupes chimiques.
- **Autres techniques spectroscopiques avancées :**
 - **XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) :** Détermine l'état chimique des éléments à la surface.
 - **NMR solide :** Étudie l'environnement local des noyaux atomiques dans l'adsorbant.
- **Applications :** Identification des sites actifs, étude des mécanismes d'adsorption, distinction entre physisorption et chimisorption.
- **Avantages :** Fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les interactions moléculaires.

- **Limites :** Certaines techniques nécessitent des instruments coûteux et des échantillons bien préparés.

4.4. Isothermes d'adsorption

Une **isotherme d'adsorption** représente la relation entre la quantité adsorbée (q) et la pression (P) ou la concentration (C) du gaz ou du soluté à **température constante**.

Elle traduit la manière dont les molécules s'organisent à la surface en fonction de la disponibilité des sites et de l'énergie d'interaction.

4.4.1. Isotherme de Langmuir

4.4.1.1. Definition

L'isotherme de Langmuir est un modèle décrivant l'adsorption d'un **gaz** sur la **surface d'un solide** en conditions isothermes (température constante).

Il repose sur quatre hypothèses fondamentales :

1. **La surface du solide est homogène**, composée de sites identiques.
2. **Chaque site peut adsorber une seule molécule** (adsorption en monocouche).
3. **Pas d'interaction latérale** entre molécules adsorbées.
4. **L'existence d'un équilibre dynamique** entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

Ce modèle permet de relier la **quantité adsorbée à la pression du gaz**, ce qui est essentiel en chimie des surfaces, catalyse, et physique de l'adsorption.

4.4.1.2. Équation mathématique, représentation, et interprétation géométrique

➤ Forme volumétrique de Langmuir

Dans le cas d'un gaz, l'isotherme de Langmuir s'écrit :

$$V = \frac{V_m \cdot K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P}$$

avec :

- V : volume de gaz adsorbé à l'équilibre ($\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$),
- V_m : volume correspondant à la **monocouche** ($\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$),
- K_L : constante de Langmuir (Pa^{-1} , kPa^{-1} ou atm^{-1}),
- P : pression partielle du gaz (Pa , kPa ou atm)

➤ **Interprétation physique**

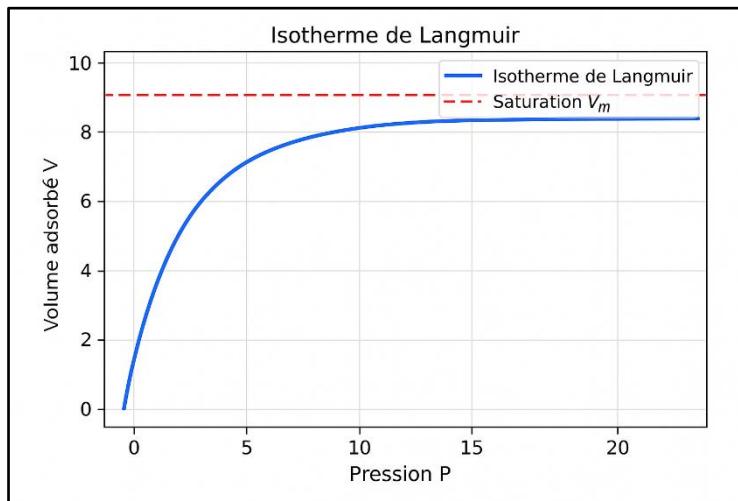
- À **faible pression ($P \rightarrow 0$)** : adsorption linéaire.

$$V \approx V_m K_L P$$

- À **forte pression ($P \rightarrow \infty$)**: saturation.

$V \rightarrow V_m \rightarrow$ formation d'une **monocouche complète**.

Cela signifie que l'adsorption augmente rapidement avec la pression au début, puis atteint une limite maximale



4.4.1.3. Formes linéarisées (pour l'exploitation expérimentale)

➤ **Représentation P/V en fonction de P**

En transformant l'équation

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K_L \cdot V_m} + \frac{P}{V_m}$$

Graphique :

- Axe des x : P
- Axe des y : P/V

Résultat : **une droite**

- **Pente:** $\frac{1}{V_m}$

- **Ordonnée à l'origine:** $\frac{1}{K_L \cdot V_m}$

La constante K_L est liée à l'énergie libre d'adsorption :

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln K_L$$

4.4.1.4. Application expérimentale en laboratoire

➤ Objectif

Déterminer V_m et K_L expérimentalement pour un solide (ex : charbon actif, zéolithe, MOF) en présence d'un gaz (N_2 , CO_2 , CH_4 ...).

➤ Méthodologie

1. Préparation du solide

- Séchage sous vide pour éliminer humidité et gaz pré-adsorbés.

2. Mesures d'adsorption

- Utiliser un appareil volumétrique ou gravimétrique.
- Injecter le gaz par paliers de pression : P_1, P_2, \dots

3. Mesurer le volume adsorbé

- Calcul via loi des gaz parfaits.

4. Construire le tableau :

- P
- V
- P/V

5. Tracer la forme linéaire la plus adaptée

- Généralement P/V vs P

6. Déterminer :

- V_m (capacité maximale adsorbée)
- K_L (affinité gaz–surface)
- Energie libre d'adsorption

4.4.1.5. Exemple d'application réelle

➤ Adsorption de gaz dans les matériaux poreux

L'isotherme de Langmuir est appliqué pour :

- Le stockage d'hydrogène (H_2) dans les matériaux carbonés ;
- La capture du CO_2 dans les MOFs ou zéolithes ;
- La purification des gaz industriels (retenue de CH_4 , N_2 , SO_2 , H_2S) ;
- La caractérisation des catalyseurs (surface active occupée par le réactif gazeux).

Il permet de :

- Déterminer la quantité maximale que le matériau peut fixer ;
- Comparer l'affinité des différents matériaux ;
- Comprendre si l'adsorption est forte, réversible ou saturante.

4.4.1.6. Conclusion

La forme volumétrique de l'isotherme de Langmuir est un outil essentiel pour modéliser l'adsorption d'un gaz sur un solide. Elle permet de relier la quantité de gaz adsorbée à la pression, d'identifier la capacité maximale de la monocouche et de quantifier l'affinité gaz-surface via la constante K_L .

Ses applications couvrent :

- Stockage de gaz,
- Catalyse,
- Purification et séparation,
- Caractérisation des matériaux poreux.

La linéarisation du modèle, à travers les représentations P/V vs P , permet une exploitation expérimentale simple et robuste pour déterminer V_m et K_L .

4.4.2. Isotherme de Langmuir et les inhibiteurs de corrosion

4.4.2.1. Forme générale

L'équation de l'isotherme de Langmuir est :

$$\theta = \frac{KC}{1+KC}$$

avec :

- θ : fraction de surface couverte (efficacité inhibitrice en pourcentage divisée par cent) ($0 \leq \theta \leq 1$)
- C : concentration de l'adsorbat en solution (inhibiteur de corrosion)
- K : constante d'adsorption ($L \cdot mol^{-1}$)

4.4.2.2. Linéarisation

Pour une exploitation expérimentale, on utilise souvent la forme linéaire :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

4.4.2.3. Représentation dans un repère

- Axe des abscisses : C
- Axe des ordonnées : $\frac{C}{\theta}$

Le graphe obtenu doit être **une droite**, ce qui valide le modèle de Langmuir.

4.4.2.4. Interprétation géométrique

- **Pente de la droite** : $1 \rightarrow$ elle est égale à 1 pour la forme linéaire standard.
- **Ordonnée à l'origine** : $\frac{I_0 - I}{K} \rightarrow$ permet de déterminer la constante d'adsorption.
- **θ peut être calculé expérimentalement** via:

$$\theta = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

I_0 est la vitesse de corrosion sans inhibiteur et I est la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur (méthode des courbes de polarisation ou pertes de masse).

4.4.2.5. Méthode d'application en laboratoire

- 1) **Préparer des solutions d'inhibiteur à différentes concentrations ($C_1, C_2, C_3\dots$).**
- 2) **Réaliser des mesures d'inhibition via :**
 - pertes de masse,
 - polarisation potentiodynamique,
 - spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).
- 3) **Calculer pour chaque concentration** : $\theta = \text{efficacité d'inhibition}/100$
- 4) **Construire le tableau C et C/ θ .**
- 5) **Tracer le graphique C/ θ en fonction de C.**
- 6) **Vérifier que la relation est linéaire.**
- 7) **Déterminer :**
 - La **constante d'adsorption K** à partir de l'ordonnée à l'origine ;
 - L'énergie libre d'adsorption : $\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(1 \cdot 10^6 \cdot K)$

4.4.2.6. Conclusion

Dans le domaine de la corrosion, l'isotherme de Langmuir est utilisé pour :

1) Déterminer le mécanisme d'adsorption

- Une bonne linéarité indique une **adsorption en monocouche**.
- L'inhibiteur se fixe sur:
 - les sites actifs anodiques,
 - les sites actifs cathodiques,
 - ou les deux (inhibiteur mixte).

2) Calculer la force d'adsorption

- Une valeur élevée de K signifie :
 - forte affinité métal-inhibiteur,
 - meilleure stabilité du film protecteur.

3) Déduire la nature de l'interaction

À partir de ΔG_{ads}° :

- $\approx -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow \text{adsorption physique}$ (physisorption)
- $\approx -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou plus $\rightarrow \text{adsorption chimique}$ (chemisorption)

4.4.3. Isotherme de Freundlich

4.4.3.1. Définition

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique d'adsorption utilisé pour décrire l'adsorption de molécules (gaz ou solutés en solution) sur des surfaces **hétérogènes**.

Contrairement au modèle de Langmuir, Freundlich ne suppose pas :

- une surface homogène,
- une adsorption en monocouche,
- des sites identiques.

Au contraire il considère que :

- les sites d'adsorption possèdent **des énergies différentes**,
- l'adsorption peut dépasser la monocouche,
- le solide possède une surface complexe ou poreuse.

Ce modèle est particulièrement utilisé pour les matériaux **hautement poreux** (charbons actifs, zéolithes, MOFs...) et pour l'adsorption en milieu aqueux.

4.4.3.2. Équation mathématique et signification des paramètres

➤ Forme générale de l'isotherme

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

où :

- q : quantité adsorbée par unité de masse du solide ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$),
- C : concentration en solution à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
- K_F : constante d'adsorption de Freundlich (capacité d'adsorption),
- $1/n$: coefficient d'hétérogénéité de surface (intensité d'adsorption).

➤ Interprétation des paramètres

- K_F : représente la « puissance » ou capacité d'adsorption.

Une valeur élevée → adsorption forte.

- $1/n$: indique la **favorabilité** ou **défavorabilité** de l'adsorption :

- si $1/n < 1$ → adsorption favorable
- si $1/n = 1$ → adsorption linéaire (pas de saturation)
- si $1/n > 1$ → adsorption défavorable

4.4.3.3. Linéarisation pour l'exploitation expérimentale

Pour obtenir facilement K_F et $1/n$, on se sert de la linéarisation logarithmique :

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$$

➤ Représentation graphique

- Axe x : $\ln C$
- Axe y : $\ln q$

On doit obtenir **une droite**.

Pente :

Pente= $1/n$

Ordonnée à l'origine :

$$\ln K_F \Rightarrow K_F = e^{\text{ordonnée à l'origine}}$$

4.4.3.4. Applications réelles de l'isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisé lorsque la surface est **hétérogène ou microporeuse**, par exemple :

1) Adsorption dans les matériaux poreux

- Charbon actif (adsorption des colorants, polluants organiques)
- Zéolithes
- MOFs
- Silice mésoporeuse

2) Adsorption des gaz

- CH_4, CO_2 dans les charbons microporeux
- Vapeurs organiques

3) Traitement des eaux

- Retrait des métaux lourds (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+})
- Adsorption des pesticides, colorants

4) Inhibition de la corrosion

Lorsque la surface du métal est irrégulière ou possède plusieurs types de sites actifs ‘le modèle de Freundlich est utilisé pour :

- interpréter l’adsorption des inhibiteurs organiques,
- décrire une adsorption **multicouche** ou **hétérogène**,
- comprendre si l’inhibiteur occupe des sites énergétiques différents.

4.4.3.5. Conclusion

L’isotherme de Freundlich est un modèle empirique très utile pour décrire l’adsorption sur des surfaces **hétérogènes et poreuses**, contrairement au modèle de Langmuir basé sur une monocouche homogène.

Il se distingue par :

- une équation simple reliant q et C ,
- la possibilité de linéariser l’isotherme grâce au diagramme $\ln q - \ln C$,
- une large applicabilité dans l’industrie, la purification, la catalyse et le traitement des eaux.

Ce modèle permet ainsi d’étudier l’intensité, la capacité et la nature de l’adsorption lorsque la surface ne répond pas aux hypothèses simples de Langmuir.

4.4.4. Évaluation de la surface spécifique

L’évaluation de la surface spécifique (ou surface spécifique BET) est une étape essentielle en science des matériaux, en adsorption, en catalyse ou encore dans l’étude des poudres métalliques et des solides poreux. Elle permet de quantifier **la surface totale accessible par unité de masse**, généralement exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.4.4.1. Définition de la surface spécifique

La **surface spécifique** (S) correspond à la **surface totale disponible à l’adsorption** pour 1 gramme de matériau. Lorsqu’un solide possède beaucoup de **pores**, de **microstructures** ou une texture interne développée, la surface disponible augmente, ce qui conduit à une **surface spécifique plus élevée**.

Exemples typiques :

- Poudres métalliques compactes : $0,1\text{--}1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
- Charbon actif : $800\text{--}1500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
- Silice mésoporeuse (SBA-15...) : $500\text{--}1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

4.4.4.2. Méthodes d'évaluation

La méthode la plus utilisée est la méthode BET. La méthode **BET** (Brunauer–Emmett–Teller) repose sur l'**isotherme d'adsorption physique du N₂ à 77 K** (température de l'azote liquide). Cette méthode permet d'estimer :

- le **volume d'adsorption en monocouche** (V_m),
- la **surface moléculaire de l'adsorbat** (σ),
- et donc la **surface spécifique** du solide.

4.4.4.3. Principe de la méthode BET

On expose un solide à un gaz adsorbant (souvent N₂) et on mesure **la quantité adsorbée en fonction de la pression**.

L'équation BET (forme linéarisée) :

$$\frac{p}{V(P_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Avec :

- P_0 : pression de saturation (N₂ : $\sim 1 \text{ atm}$ à 77 K)
- P : pression partielle
- V : volume adsorbé
- V_m : volume de la monocouche (objectif)
- C : constante BET (énergie d'adsorption)

➤ Interprétation

Si on trace :

$$\frac{p}{V(P_0 - p)} \text{ en fonction } \frac{P}{P_0}$$

- On obtient **une droite** dans la zone 0,05–0,30 (typique des solides non microporeux).
- La **pente (a)** et l'**ordonnée à l'origine (b)** permettent d'obtenir :

$$V_m = \frac{1}{a+b}$$

4.4.4.4. Calcul de la surface spécifique

Une fois V_m connu, on calcule la surface spécifique S :

$$S = \frac{V_m N_A \sigma}{V_m^\circ m}$$

Où :

- N_A : constante d'Avogadro
- σ : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée → généralement **0,162 nm²**
- V_m° : volume molaire du gaz (22,414 L·mol⁻¹ à CNTP)
- m : masse de l'échantillon

→ Résultat final en **m²·g⁻¹**

Exemple simple :

Si une analyse BET donne : $V_m=50 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$

Surface spécifique :

$$S = \frac{50 \times 10^{-3} \text{ L} \times 6.022 \cdot 10^{23} \times 0.162 \cdot 10^{-18}}{22.414} = 217 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Ce matériau est donc hautement poreux.

4.4.4.5. Autres méthodes d'évaluation (moins détaillées)

1) Méthode t-plot

Permet d'estimer :

- la surface externe,
- le volume microporeux.

2) Méthode BJH

Analyse de la distribution des **mésopores**.

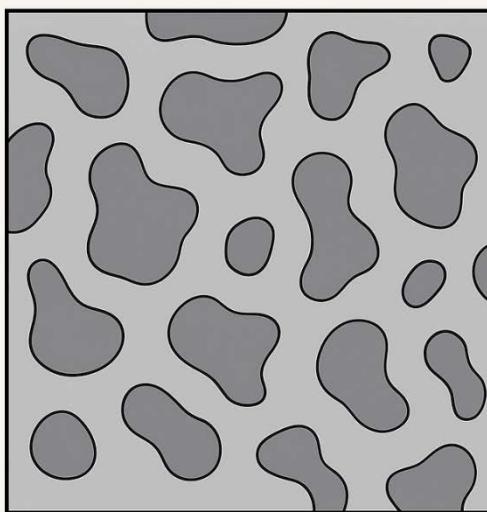
3) Adsorption d'autres gaz

- CO₂ pour les **micropores** (diamètre < 1 nm)
- Ar à 87 K (plus précis que N₂ pour certains matériaux)

4.4.4.6. Conclusion

- BET s'applique **surtout aux matériaux non microporeux**.
- Pour les solides microporeux, le domaine linéaire est très réduit.
- L'analyse doit respecter :
 - **Préparation du solide** (dégazage)
 - Contrôle précis de la pression

Types of porosity



Macropores
 $> 50 \text{ nm}$

Mesopores
2–50 nm

Micropores
 $< 2 \text{ nm}$