

ASPECTS DE L'EVOLUTION RECENTE DE LA THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES

J. ROUQUEROL

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie, 26, rue du 14le R.I.A., 13003 Marseille, France

Abstract—Attention is paid mainly to the gas–solid and liquid–solid interfaces. The case of “simple” systems (energetically homogeneous surfaces, structurally simple adsorbed molecules) is first examined: the bidimensional phase changes, the choice of a model, the state of the experimental techniques and an example of recent application (the nitrogen/graphite system) are discussed. The case of “complex” systems (mainly those involving a technological adsorbent) is then considered from two points of view: the study of surface extent and porosity on one hand and the study of chemical heterogeneities on the other hand. The stress is finally laid on the part played by calorimetry in the foregoing studies and on the importance of a careful and standardized preparation of adsorbing surfaces.

INTRODUCTION

Une aire spécifique de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ n'est pas rare pour un catalyseur de catalyse hétérogène ou pour un adsorbant utilisé dans la purification des gaz. Dans un tel cas, ce sont environ 25% des atomes du solide qui se trouvent à sa surface—en quelque sorte “à vif”—dans un environnement différent de celui des atomes à l'intérieur du solide. Il en résulte, pour un tel solide divisé, des propriétés très particulières qui se résument en partie dans l'existence d'une importante enthalpie libre superficielle. Celle-ci a tendance à décroître soit par le phénomène de *frittage* (qui diminue l'aire superficielle) soit par le phénomène d'*adsorption* (qui diminue la tension interfaciale à la surface du solide). Lorsqu'elle a lieu à partir de l'état vapeur, cette adsorption peut être considérée comme une condensation prématurée: dans un tamis moléculaire, cette condensation peut déjà être complète pour une pression égale à un millionième de la pression de vapeur saturante. Bien d'autres raisons ont contribué à développer l'étude des interfaces liquide–solide et gaz–solide, auxquelles nous nous intéresserons plus particulièrement. Ces études se sont orientées selon deux axes principaux que nous considérerons successivement:

(a) une étude théorique, basée d'abord sur le développement des concepts et des relations thermodynamiques nécessaires (travaux de Gibbs puis, voici une vingtaine d'années, de Hill,¹ Everett² et Prigogine³) se continue maintenant par un travail expérimental sur des

systèmes simples (surfaces énergétiquement homogènes, molécules adsorbables† de structure simple) qui, seuls, permettent une confrontation entre les résultats de la thermodynamique phénoménologique et ceux de la thermodynamique statistique, ce qui permet d'aboutir à un modèle d'adsorption;

(b) une étude des systèmes d'intérêt technologique, qui sont des *systèmes complexes*, soit par l'adsorbant (catalyseurs en particulier), soit par la molécule adsorbée (molécules tensio-actives par exemple).

I. ETUDE DE SYSTEMES SIMPLES

A. Deux types d'études développées au cours des dernières années

1. *Etude des changements d'état bidimensionnels*. La découverte des changements d'état bidimensionnels n'est pas séparable de celle des isothermes “à marches”. Les premières isothermes à marches bien caractérisées qui aient été publiées semblent l'avoir été en 1952, par Bonnetain *et al.*⁴, et concernaient les systèmes méthane/graphite et méthane/molybdénite (MoS_2) à la température de l'azote liquide. Comme le font remarquer les auteurs, cette forme d'isotherme d'adsorption ne se rattache à aucun des cinq types de la classification de Brunauer, Deming et Teller;⁵ elle peut donc vraiment être considérée comme caractéristique d'un type supplémentaire et porter éventuellement le numéro VI.⁶ L'année suivante, Polley *et al.*⁷ obtenaient des isothermes analogues pour le système argon/noir de carbone graphité et montraient que les marches étaient d'autant plus nettes que le carbone était mieux graphité et que sa surface était donc plus homogène. Les isothermes à marches données sur la Fig. 1 à titre d'exemple ont été obtenues par Pierce et Ewing⁸ pour l'adsorption d'oxyde de carbone et d'azote (à 77°K) ainsi que de chlorure d'éthyle (à 195°K) sur un carbone graphité de $9,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Comme, parmi les isothermes à marches publiées à cette époque, certaines étaient peu reproductibles et provenaient seulement d'un mauvais équilibre, il fallut près d'une dizaine d'années pour faire accepter l'idée de l'existence certaine de ce type d'isothermes. On fit alors correspondre chaque partie verticale ou presque verticale de l'isotherme à la formation d'une couche adsorbée supplémentaire, comme l'avaient suggéré Bonnetain *et al.* dès leur premier article.⁴ Plus précisément, la constance de la pression et de la température permirent de parler de

†Il ne nous semble pas nécessaire d'introduire, en français, des termes nouveaux pour désigner soit la substance *adsorbable*, soit un état particulier de celle-ci qui est l'état *adsorbé*. On peut même envisager, par concision, de parler de “l'adsorbable” ou de “l'adsorbé” comme on parle de “l'adsorbant”. Par contre, l'un des mots traduits de l'anglais (cf. Définitions, terminology and symbols in colloidal and surface chemistry)²² n'a pas le sens que lui aurait normalement donné la langue française; en effet, par analogie avec réceptif (capable de recevoir) ou adsorptif (capable d'absorber), adsorptif devrait signifier “capable d'adsorber” et devrait donc désigner plutôt l'adsorbant que la substance adsorbable. Il en résulte qu'on a tendance à utiliser le terme “adsorbat” tantôt pour désigner la seule phase *déjà* adsorbée (c'est le sens qui lui est assigné dans les Définitions citées plus haut) tantôt pour désigner, plus généralement, la substance adsorbable (puisque le terme “adsorptif” n'est pas satisfaisant). Pour lever cette ambiguïté, nous préférons donc, pour l'instant, utiliser des termes simples (adsorbant, adsorbé, adsorbable).

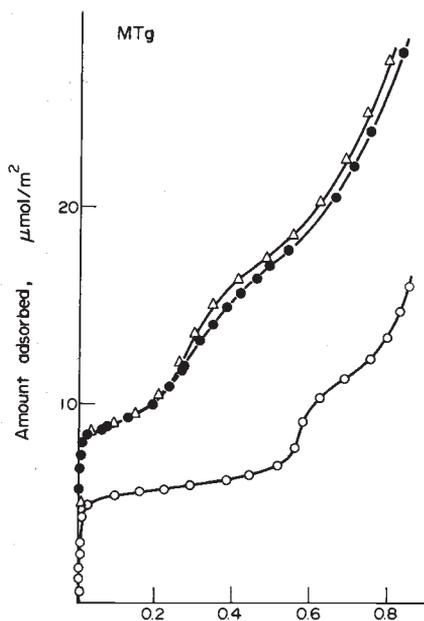


Fig. 1. Isothermes d'adsorption de CO (Δ), N_2 (\bullet) et C_2H_5Cl (\circ) sur carbone graphité, d'après Pierce et Ewing.⁸

véritables condensations bidimensionnelles. On commença alors à étudier ces condensations avec soin, en traçant des réseaux d'isothermes qui permirent à leur tour de déterminer de véritables diagrammes de phases bidimensionnels. La Fig. 2 donne un tel diagramme, publié par Thomy et Duval en 1970⁹ pour le système krypton/graphite exfolié. La première partie verticale des isothermes 1 à 4 correspond à la condensation bidimensionnelle, c'est-à-dire au domaine de coexistence d'une phase gazeuse 2D (où 2D désigne une phase bidimensionnelle) et d'une phase liquide 2D. La deuxième partie verticale de ces isothermes, dont la mise en évidence revient à Thomy et Duval, est expliquée par une transition liquide 2D \rightarrow solide 2D ou, pour les isothermes 5

à 10 (dont c'est la seule partie verticale) par une transition fluide hypercritique 2D \rightarrow solide 2D. On constate sur la Fig. 2 qu'on peut avoir quelques difficultés à délimiter avec précision la première partie verticale des isothermes; c'est néanmoins ce que s'est proposé Larher dans un travail minutieux¹⁰ où il montre que le domaine de température dans lequel coexistent, pour ce même système, les phases gaz 2D et liquide 2D, n'est en réalité que de 0,5 K.

En ce qui concerne la phase solide 2D, on a eu initialement tendance à penser que le réseau très régulier du graphite suffisait pour induire la structure de la phase adsorbée. La Fig. 3 donne deux dispositions possibles, d'après Pierce et Ewing.⁸ Les sommets des hexagones indiquent l'emplacement des atomes de carbone sur les plans de clivage du graphite. La disposition (a) conviendrait aux molécules d'un diamètre inférieur à 4,26 Å (argon: 3,82 Å; krypton: 4,04 Å) qui, recouvrant en moyenne trois hexagones, auraient un encombrement de 15,75 Å², tandis que la disposition (b) conviendrait aux molécules d'un diamètre compris entre 4,26 et 4,92 Å (xénon: 4,60 Å; azote: 4,32 Å de long) et recouvriraient alors quatre hexagones, d'où un encombrement de 21 Å². Cette situation est simple et satisfaisante mais n'existe vraisemblablement que dans des conditions limitées de

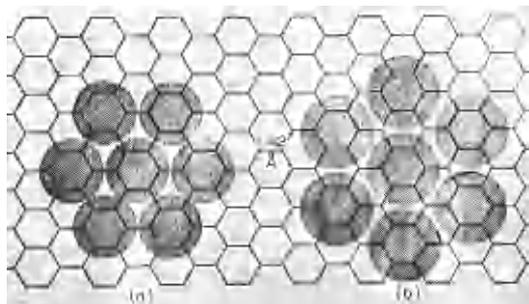


Fig. 3. Arrangement de molécules adsorbées à la surface du graphite, d'après.⁸ (a) Disposition des molécules de diamètre inférieur à 4,26 Å; (b) Molécules de diamètre supérieur à 4,26 Å.

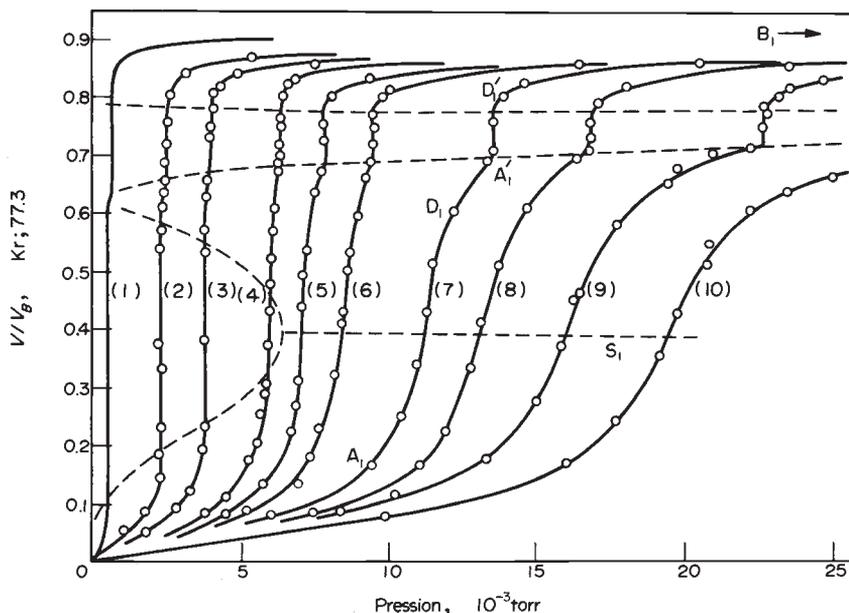


Fig. 2. Isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié. Formation de la première couche à des températures comprises entre 77,3°K (isotherme 1) et 90,9°K (isotherme 10) d'après Thomy et Duval.⁹

pression et de température, qu'il faut pouvoir déterminer. D'une manière plus générale, une approche intéressante développée en particulier par Larher¹¹ consiste à considérer un coefficient d'incompatibilité entre la structure de la face cristalline adsorbante et la structure de l'une des faces cristallines du corps adsorbable, lorsqu'il cristallise en masse. Cet auteur montre en particulier qu'il existe une corrélation entre le coefficient d'incompatibilité et la température critique de condensation bidimensionnelle.

Parmi les études en cours dans les domaines qui viennent d'être abordés, nous signalerons les deux suivantes:

(a) détermination de *diagrammes de phases* bidimensionnelles lors de la formation d'*autres couches que la première*: ce type d'étude est effectué en particulier par Larher¹² qui propose également une manière analytique de déterminer la température critique bidimensionnelle;

(b) application à la détermination des *aires spécifiques par adsorption de krypton*. Vezina et Bérubé ont constaté, en 1973¹³, que l'équilibre d'adsorption du krypton sur du rutile à 77°K est tout d'un coup beaucoup plus lent à atteindre lorsqu'on a dépassé un certain degré de recouvrement; ils attribuent ce ralentissement au fait que le krypton aurait alors subi une transition liquide → solide; une fois le solide bidimensionnel formé, les transferts de masse nécessaires pour atteindre l'équilibre ne se feraient plus que par la phase vapeur et, étant donné la basse pression, ces transferts seraient très lents. Il en résulte une conclusion pratique: chaque fois que, par une *procédure discontinue*, on introduit brusquement le krypton au-dessus de l'échantillon, on court le risque d'enrichir préférentiellement les parties les plus exposées de l'échantillon et le krypton peut s'y trouver dans un état solide 2D, même si la concentration *moyenne* de krypton à la surface correspond en réalité à un état liquide 2D; ces deux états du krypton—liquide 2D et solide 2D—coexistent alors et la grande lenteur de rétablissement de l'équilibre explique les écarts par excès, pouvant dépasser 10%, que notent Vezina et Bérubé dans le calcul de l'aire spécifique par la méthode B.E.T. C'est pourquoi une *procédure d'introduction continue* et très lente du gaz adsorbable nous apparaît ici plus sûre que la *procédure discontinue* habituelle.

2. *Comparaison des résultats de la thermodynamique phénoménologique avec ceux de la thermodynamique statistique*. Il s'agit d'une branche particulièrement intéressante de la thermodynamique de l'adsorption, où se distinguent tout spécialement les travaux de l'école de A. V. Kiselev. Cet auteur et ses collaborateurs ont, en effet, réalisé à la fois les mesures et les calculs (à partir de modèles d'adsorption) sur un grand nombre de systèmes.¹⁴ Deux types d'adsorbants de structure bien définie ont été surtout utilisés (un noir de carbone graphité et des solides cristallisés microporeux du type zéolithe) tandis que des séries de molécules organiques (alcane normaux, cyclanes, alcools...) ont été choisies comme molécules adsorbables.

La comparaison porte en particulier sur les deux premières constantes de l'équation du viriel qui représente l'isotherme d'adsorption, sur la capacité calorifique de la phase adsorbée et sur la chaleur isostérique d'adsorption à taux de recouvrement nul. L'intérêt de cette dernière grandeur est qu'on peut la calculer en faisant abstraction des interactions "latérales" entre molécules adsorbées, tandis que, du point de vue expérimental, elle est accessible par la méthode

chromatographique (en se fondant sur l'équation de Clausius-Clapeyron). Nous souhaiterions toutefois émettre une réserve qui vaut, nous semble-t-il, chaque fois qu'on étudie l'adsorption en présence d'un gaz vecteur. En effet, même s'il est apparemment loin d'être condensable à la température de l'expérience (cas de l'hélium à 77°K) le gaz vecteur peut cependant être adsorbé sur les centres les plus actifs de la surface, "homogénéisant" en quelque sorte la surface qui se présente au gaz dont on souhaite étudier l'adsorption. Cet effet est, sans doute, imperceptible dans le cas du carbone graphité, dont la surface est déjà énergétiquement très homogène, mais nous ne pensons pas qu'il puisse être à priori négligé dans le cas des zéolithes.

On constate que, même avec des modèles simples (fluide bidimensionnel de Van der Waals, ou adsorption localisée avec interactions latérales) la confrontation entre les deux approches (statistique et phénoménologique) est très lourde, nécessite une grande précision des résultats expérimentaux et ne peut malheureusement que se compliquer au fur et à mesure que l'on cherche à affiner le modèle (en tenant compte par exemple d'un certain taux d'association entre les molécules adsorbées dont Kiselev *et al.* envisagent la possibilité).¹⁴

Il faut, en outre, se souvenir du fait que, par simplification, on considère habituellement que l'adsorption physique ne perturbe pas le solide et que les variations des fonctions thermodynamiques mesurées peuvent être attribuées complètement à la phase adsorbée. Or, on admet maintenant¹⁵ que, par exemple, les variations d'entropie mesurées au cours de l'adsorption résultent à la fois de variations dans les degrés de liberté des molécules adsorbées et de modifications de modes de vibration des atomes superficiels de l'adsorbant et même de perturbations de l'ensemble du solide. Déceler et mesurer ces perturbations est donc la prochaine étape qui pourra conduire à un choix plus sûr des modèles d'adsorption.

Parallèlement, se poursuit la simulation de modèles d'adsorption sur ordinateur, dont Spurling et Lane¹⁶ et Clark et Lal¹⁷ nous donnent deux exemples récents.

B. Deux nouveautés dans l'apport des techniques d'étude

1. *Amélioration de la sensibilité des techniques conventionnelles*. Si l'on considère successivement la gravimétrie d'adsorption (microbalances symétriques particulièrement adaptées aux mesures à pression variable), la volumétrie d'adsorption (capteurs de pression à large gamme, à faible volume mort et à "respiration" négligeable), la calorimétrie d'adsorption (microcalorimètres isothermes permettant, dans certains cas, la mesure directe de l'enthalpie différentielle d'adsorption en fonction du taux de recouvrement), ou les dosages en phase liquide (réfractomètres différentiels, spectrographes u.v., i.r., densimètres de haute précision),¹⁸ on se rend compte que c'est bien d'un facteur 10 que la sensibilité et la précision de toutes ces techniques s'est améliorée au cours des 10 dernières années.

Il existe une procédure qui permet (comme on le verra un peu plus loin dans un cas précis) d'exalter la résolution des techniques précédentes: il s'agit de la *procédure d'introduction continue* de la substance adsorbable. Cette procédure, particulièrement adaptée à la gravimétrie et à la calorimétrie isotherme, est en outre précieuse chaque fois qu'on peut craindre une irréversibilité du phénomène d'adsorption, capable de produire des effets de "balayage" incontrôlés lorsqu'une procédure discontinue conventionnelle est utilisée. Ceci est vrai lorsque

l'isotherme d'adsorption présente une hystérésis (adsorbants mésoporeux) mais aussi, comme on l'a vu dans le cas du krypton adsorbé sur rutile,¹³ lorsque la phase adsorbée subit un changement important de mobilité au cours de l'adsorption. Bien entendu, une telle procédure d'adsorption continue (utilisable en phase gazeuse aussi bien que liquide) doit toujours être vérifiée par d'autres mesures (habituellement plus longues et moins fines) par la procédure discontinue. De plus, la vitesse d'adsorption doit être faible; or, avec la sensibilité des appareils actuels, une adsorption à la vitesse de $0,01 \text{ cm}^3$ de gaz (S.T.P.) par minute est à la fois réalisable et mesurable.

2. *Utilisation de nouvelles techniques spectroscopiques pour l'étude de l'adsorption.* Un événement très important pour l'étude de l'adsorption a été la mise en évidence par Lander et Morrison,¹⁹ au moyen de la *diffraction d'électrons lents*, de la localisation du xenon sur le graphite, à la fin de la formation de la première couche, en sorte qu'un atome de xenon recouvre trois hexagones du plan de base du graphite, ce qui correspondrait à une légère compression du xenon, dont l'encombrement est de $16,84 \text{ \AA}^2$ dans le cristal et de $15,75 \text{ \AA}^2$ seulement sur le graphite.²⁰

Récemment, Suzanne *et al.*²¹ ont étudié le même système simultanément par diffraction d'électrons lents et par

spectroscopie Auger, en tenant compte du fait que, dans certaines conditions (taux de recouvrement inférieur à 1, forme du pic homothétique à elle-même), la hauteur du pic enregistré (dérivée de l'intensité de la transition Auger) est proportionnelle à la quantité adsorbée. La spectroscopie Auger a permis d'établir un réseau d'isothermes (Fig. 4), tout en suivant, par diffraction d'électrons lents, l'organisation de la phase adsorbée. On peut retenir, comme avantages de cette technique, sa *sensibilité* ($1/500^{\text{e}}$ de monocouche adsorbée sur monocristal) et la possibilité de déterminer simultanément la structure et la quantité adsorbée. Le domaine des pressions accessibles (10^{-10} à 10^{-4} torr) peut être, selon les cas, un avantage, ou une sérieuse limitation.

Cette limite supérieure de pression n'existe pas pour la *diffraction de neutrons*. Egalement en 1974, Kjems *et al.*²² ont publié les résultats d'une application de la diffraction des neutrons à l'étude de l'adsorption d'azote par le graphite. Nous en parlons un peu plus loin.

3. *Un exemple de l'évolution et de la complémentarité des techniques actuelles: l'étude du système azote/graphite.* Cette étude avait été entreprise par *calorimétrie d'adsorption isotherme* à 77°K . La Fig. 5 reproduit la courbe enregistrée, qui donne une idée de l'évolution de l'enthalpie différentielle d'adsorption en

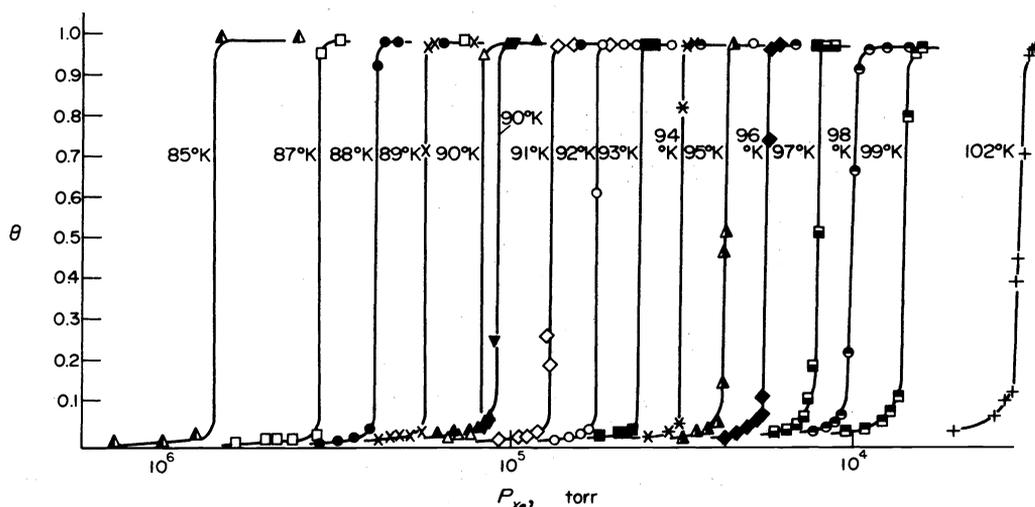


Fig. 4. Isothermes d'adsorption de xenon sur graphite, déterminées par spectroscopie Auger, d'après Suzanne *et al.*²¹

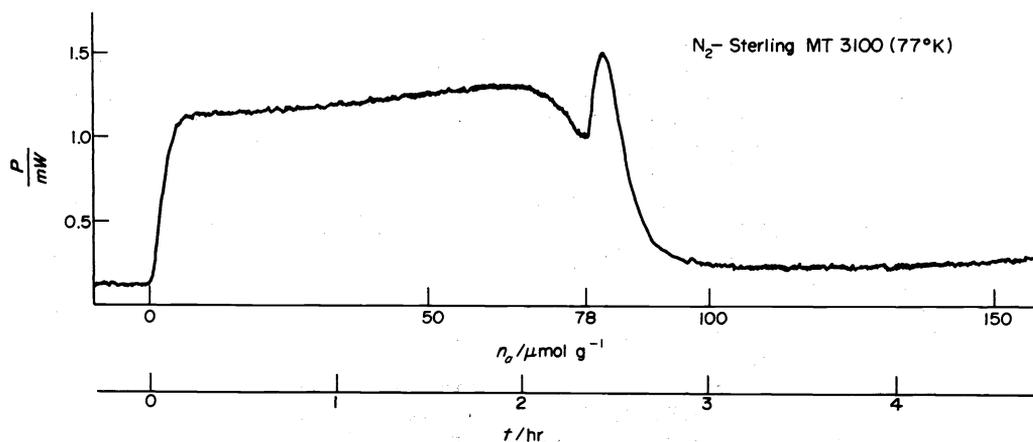


Fig. 5. Calorimétrie d'adsorption isotherme d'azote sur graphite à 77°K : courbe enregistrée, non corrigée.²³

fonction de la quantité adsorbée. Dans la courbe corrigée, le pic que l'on remarque à la fin de la formation de la première couche est encore plus marqué.²³ Or ce pic n'apparaît dans aucune des deux courbes de chaleurs isostériques d'adsorption précédemment publiées pour le même système.²⁴ Pour éliminer l'hypothèse d'un artefact expérimental, l'utilisation d'une technique totalement différente s'imposait. La *gravimétrie d'adsorption* automatique fut utilisée. La Fig. 6 donne l'isotherme d'adsorption enregistrée avec la procédure d'introduction

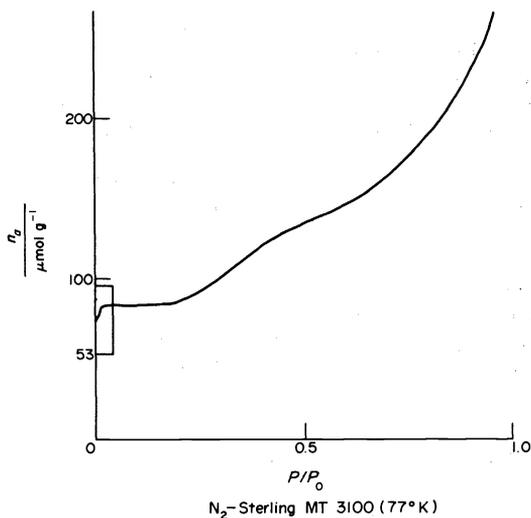


Fig. 6. Gravimétrie d'adsorption d'azote sur graphite à 77°K: isotherme enregistrée par la procédure continue.²³

continue du gaz adsorbable. La procédure discontinue est d'exploitation moins immédiate mais donne des résultats semblables. On note en particulier, aux faibles pressions, en haut de la première marche, un décrochement (ou "sous-marche", à l'intérieur du rectangle) qu'une amplification de l'enregistrement met encore mieux en évidence.²³ Il semble donc bien que l'on ait affaire à une transition de la phase adsorbée. Pour permettre de la caractériser, le travail de Kjems *et al.*²² est venu à point. En effet, par *diffraction de neutrons*, ces auteurs décèlent, à la fin de la formation de la première couche, l'apparition d'un ordre à longue distance correspondant à la localisation d'une molécule d'azote sur trois hexagones du plan de clivage du graphite. La sous-marche que nous observons correspond dans ce cas à une transition fluide hypercritique 2D → solide 2D. Si nous faisons l'hypothèse—assez vraisemblable étant donnée l'homogénéité de la surface adsorbante—que la transition intéresse toute la phase adsorbée, nous pouvons, à l'issue de cette transition très bien définie sur l'isotherme, connaître l'encombrement de la molécule d'azote et donc l'aire spécifique du graphite étudié.

II. ETUDE DE SYSTEMES COMPLEXES

Il s'agit là tout particulièrement des systèmes où l'adsorbant présente un intérêt technologique.

A. Etude de la porosité des adsorbants et de leur état de division

1. *Les mésopores.* D'après les conventions de l'IUPAC,²⁵ on appelle mésopores les pores dont la largeur (et donc la diamètre, s'ils sont cylindriques) est comprise entre 2 et 50 nm. Pour fixer les idées, disons qu'ils sont

habituellement capables de conduire à des aires spécifiques comprises entre 50 et 500 m² g⁻¹.

Pour les caractériser, il existe l'approche thermodynamique conventionnelle qui fait appel à l'équation de Kelvin déterminant la pression de vapeur en équilibre avec un ménisque de liquide de diamètre donné. On applique habituellement cette équation selon une procédure plus ou moins dérivée de celle de Barrett, Joyner et Halenda,²⁶ où c'est la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption-désorption qui est supposée représenter l'équilibre. Le fait que la méthode soit passée dans la routine et qu'elle permette toujours d'établir une courbe de distribution de rayons de pores fait parfois oublier certaines de ses limitations très sérieuses. En effet, pour relier le rayon de courbure du ménisque au rayon réel des pores, il est indispensable de faire une *hypothèse sur la forme* des pores (par exemple cylindriques ou en forme de fentes entre deux parois parallèles). De plus, il est nécessaire de supposer que tous les pores du solide ont la même forme. Enfin, lorsque le rayon des pores tombe au-dessous de 10 nm, se pose le problème de savoir *comment varie la tension superficielle* dans un système qui contient un nombre relativement restreint de molécules; ce genre de problème a été en particulier abordé par Rusanov *et al.*²⁷ mais conduit à des équations assez complexes.

Une autre méthode d'étude de la mésoporosité est la *perméamétrie au mercure*, où du mercure est comprimé pour pénétrer dans les pores. Mais, là encore, c'est l'équation de Laplace (donnant la différence de pression de part et d'autre d'un ménisque liquide/vapeur), dont dérive l'équation de Kelvin, qui est à la base de l'interprétation. Aux hypothèses du traitement de Barrett, Joyner et Halenda s'en ajoute une sur la valeur de l'angle de *contact liquide/solide*. Une excellente étude critique de la situation dans ces domaines a été faite par Everett et Haynes.²⁸

Une troisième approche, *calorimétrique*, a été récemment développée par Brun, Eyraud *et al.*^{29,30} Elle se fonde sur le fait que, dans un milieu poreux, la congélation de tout liquide condensé se trouve retardée. On savait en effet depuis longtemps que l'abaissement de température de congélation correspondant pouvait atteindre 100°K³¹ et Defay et Prigogine avaient, de leur côté, établi, en 1951, une théorie thermodynamique de l'abaissement du point triple en fonction de la courbure des interphases.³ Cette congélation retardée a pu être suivie par dilatométrie, par détection du changement de pente des courbes de pression de vapeur (lorsqu'on porte $\ln P = f(1/T)$), ou par RMN, mais c'est en utilisant la calorimétrie que Brun *et al.* sont arrivés à une véritable méthode de caractérisation des pores. La Fig. 7 montre le type de courbe calorimétrique qu'ils obtiennent soit lors de la solidification (1: solidification de l'excès de condensat-2: solidification dans les pores) soit lors de la fusion (3 et 4). La largeur et la hauteur du pic 2 peut être reliée à la distribution de rayon poreux, soit par la théorie (en s'appuyant sur les équations de Laplace et de Clapeyron) soit par l'expérience. Il suffit, dans ce cas, de disposer d'une courbe expérimentale donnant l'abaissement de la température de congélation en fonction du rayon poreux et d'une autre donnant l'abaissement de l'énergie de fusion en fonction du rayon poreux. Pour établir ces courbes, Brun *et al.* utilisent une série de 6 adsorbants de texture bien définie (obtenus par compression de poudre d'alumine) dans lesquels il condensent soit de l'eau, soit du benzène. Pour que les résultats soient exploitables il

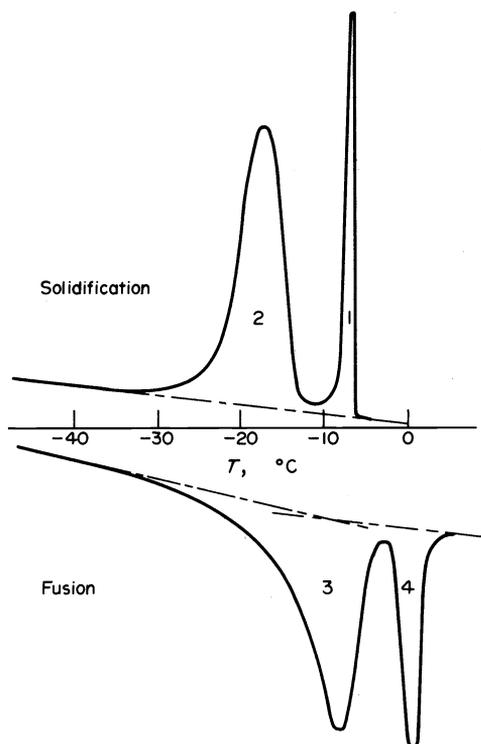


Fig. 7. Détection calorimétrique de la solidification et de la fusion d'une phase adsorbée en milieu poreux, d'après Brun *et al.*²⁹

faut, là encore, faire une hypothèse sur la forme des pores. Par contre, au lieu de donner, comme les deux précédentes, la taille de l'ouverture qui donne accès aux pores, cette méthode semble conduire à la connaissance de la taille réelle des pores. Etant donné que, bien souvent, ces deux informations sont utiles, on peut donc considérer que la méthode calorimétrique est complémentaire des deux autres.

2. *Les micropores.* Les micropores sont, toujours d'après les conventions de l'IUPAC, ceux dont la largeur est inférieure à 2 nm. Ce sont eux qui sont en particulier responsables des aires spécifiques supérieures à $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comme celles des tamis moléculaires. Trois types de méthodes ont été utilisées ces dernières années pour en déceler l'existence.

La première méthode en date est celle qui consiste à faire jouer le rôle de sondes à des molécules adsorbables de dimensions variables: eau, azote ou argon, tétrachlorure de carbone, néo-pentane... Il s'agit là d'une technique simple qui n'est toutefois pas exempte de risque d'erreur, comme le rappelait encore récemment Sing:³² si deux molécules de taille différente s'adsorbent en volumes différents sur le même solide, ceci ne prouve pas obligatoirement qu'une catégorie de micropores soit inaccessible à l'une des molécules, mais peut seulement provenir d'un tassement différent des molécules dans des pores de dimensions moléculaires.

Une deuxième méthode est calorimétrique et tire parti du fait que, dans un micropore, le potentiel d'adsorption et, avec lui, l'enthalpie d'adsorption, se trouvent exaltés. De Boer prévoyait que l'enthalpie d'adsorption pouvait ainsi augmenter jusque dans un rapport 5: c'est à peu près ce qu'observent Gregg *et al.*³³ pour un système eau/carbone microporeux. Néanmoins, il est difficile, dans ce type de mesure, de faire la part entre ce qui provient

d'une adsorption non-spécifique (comme l'adsorption dans les micropores) et ce qui provient d'une adsorption spécifique (comme l'adsorption sur des fonctions chimiques de la surface). Des progrès doivent donc être faits dans cette voie pour la rendre effectivement exploitable.

Les difficultés précédentes ont amené les expérimentateurs à faire usage de méthodes semi-empiriques telles que la méthode "t" de Boer³⁴ ou la méthode " α_s " de Sing.³⁵ Toutes deux sont des méthodes comparatives où l'on utilise comme référence un adsorbant non poreux et de même nature chimique que l'échantillon étudié. Le rapport d'homothétie qui existe au début entre les deux isothermes (celle de l'échantillon et celle de la référence) change brusquement lorsque les micropores de l'échantillon se trouvent remplis. Cette procédure répond au besoin impératif de disposer d'une méthode simple de détection des micropores; une méthode permettant de déterminer facilement la distribution des rayons des micropores reste encore à développer.

B. Etude de la nature de la surface adsorbante

1. *Rôle des hydroxyles dans l'adsorption.* On sait que les hydroxyles, particulièrement répandus sur les surfaces adsorbantes, sont les responsables les plus fréquents des interactions "spécifiques" adsorbant/adsorbé.

Une méthode de choix pour l'étude des hydroxyles superficiels a été, depuis longtemps, la *calorimétrie d'immersion*, développée tout particulièrement par l'école de Zettlemoyer.³⁶ Signalons un résultat récent de Robert *et al.*³⁷ qui établissent une corrélation entre une tension interfaciale eau/composé organique et l'adsorbabilité de ce composé organique sur un gel de silice. Tout se passe comme si, pour le composé organique, la surface d'un gel de silice désorbé à moins de 200°C se comportait comme une surface d'eau: ceci se trouve confirmé par la mesure des enthalpies d'immersion.

On peut également utiliser la *calorimétrie d'adsorption*, comme l'ont fait Della Gatta *et al.*³⁸ en étudiant, à la température ambiante, l'adsorption d'eau sur une alumine dégazée à diverses températures. La courbe $q_{st} = f(\log Na)$ présente une cassure qui leur permet de distinguer une étape de chimisorption irréversible (sur les portions déshydroxylées de la surface) et une étape d'adsorption réversible sur les hydroxyles superficiels. Il faut signaler que, plus généralement, l'étude calorimétrique des propriétés catalytiques d'une surface solide a été, depuis 10 ans, particulièrement développée par Gravelle.³⁹

2. *Rôle des hétérogénéités superficielles dans les mesures d'aire spécifique.* (a) *Méthodes utilisant la calorimétrie d'immersion:* Après s'être rendu compte que l'enthalpie d'immersion d'un solide dans l'eau était trop liée aux fonctions chimiques superficielles pour permettre de mesurer l'étendue du solide, Zettlemoyer avait proposé d'immerger le solide dans l'azote liquide.⁴⁰ Néanmoins, même avec l'azote, des interactions apparaissent avec les hydroxyles et ne rendent pas la mesure très sûre. Pour éliminer le rôle des fonctions chimiques superficielles, Harkins et Jura proposèrent de recouvrir le solide d'une multicouche (5 couches au moins) et de mesurer l'enthalpie d'immersion de ce solide humide dans le liquide adsorbable. La disparition de l'interface liquide/vapeur se manifeste par une enthalpie d'immersion proportionnelle à l'étendue de l'interface. Peu usitée jusqu'à maintenant, cette méthode devrait pouvoir être utilisée pour les solides non poreux, à la fois parce que les microcalorimètres actuels sont suffisamment sensibles et parce qu'il ne semble pas nécessaire de préadsorber plus de deux

couches, ce qui limite les risques de condensation interparticulaire.⁴¹

(b) *Méthode B.E.T.*: Chacun est conscient des limitations théoriques de cette méthode: en particulier, adsorption localisée sur un solide homogène et sans interactions entre molécules adsorbées. Pourtant, par un jeu de compensations, ces simplifications ne semblent pas entraîner de grosse erreur sur l'évaluation de l'aire spécifique et cette méthode reste, de loin, la plus utilisée. Néanmoins, la question se pose toujours de connaître l'encombrement des molécules adsorbées; comme cet encombrement est lié aux interactions adsorbant/adsorbé, on peut accepter l'idée—défendue en particulier par Kiselev—que l'encombrement de l'argon subirait moins de variations que celui de l'azote. Ceci devrait toutefois être soutenu par des mesures calorimétriques directes et par une comparaison systématique de la dispersion des résultats B.E.T. obtenus avec les deux types de molécules: il semble pour l'instant que la localisation analytique du "point B" soit plus précise sur les isothermes d'adsorption d'azote.⁴²

CONCLUSION

On peut remarquer tout d'abord à quel point la calorimétrie apparaît adaptée à la compréhension de la plupart des questions que l'on vient d'aborder: étude des changements de phase bidimensionnels, recherche d'un modèle d'adsorption, caractérisation des micropores et des mésopores, évaluation des aires spécifiques, mise en évidence et caractérisation d'hétérogénéités superficielles. Bien souvent, un accès relativement facile—mais parfois imprécis et pas toujours licite sur le plan théorique—aux chaleurs isostériques d'adsorption à l'aide d'une méthode indirecte (fondée sur l'équation de Clausius-Clapeyron) a masqué l'intérêt de la calorimétrie d'adsorption directe; il est vrai que, de surcroît, celle-ci a été d'utilisation longtemps difficile aux basses températures qui étaient pourtant les plus intéressantes pour l'étude de l'adsorption physique. Or, il semble maintenant que l'exploitation des isothermes d'adsorption ($N_a = f(P/P_0)$) ait été poussée au maximum: les indéterminations restantes ne peuvent plus être levées que par l'utilisation de techniques concurrentes indépendantes, au premier rang desquelles se trouve précisément la calorimétrie. Les faibles énergies mises en jeu par l'adsorption physique (à fortiori lorsqu'elle est étudiée sur des adsorbants à surface énergétiquement homogène, dont l'aire spécifique est habituellement faible) font de ces mesures le domaine d'élection de la microcalorimétrie qui, dans le domaine de l'adsorption, est aujourd'hui tout à fait utilisable.†

Un autre dont on peut prendre conscience est la simplicité des modèles d'adsorption proposés; cette simplicité est, en effet, nécessaire pour les rendre commodément exploitables; or, il est souhaitable, si l'on veut progresser, qu'elle corresponde à la réalité du système étudié; il faut donc que celui-ci soit relativement simple. L'étude théorique des adsorbants d'intérêt technologique devra donc être traitée d'une manière spéciale: on devra s'efforcer de ne leur donner que les propriétés jugées nécessaires à l'application envisagée, chacune d'entre elles étant caractérisée par une courbe de distribu-

tion (de rayons de pores, de densité en fonctions chimiques superficielles, de dimensions de cristallites...) aussi étroite que possible. C'est donc par un effort de préparation d'adsorbants "simplifiés" que passera sans doute notre meilleure compréhension des systèmes gaz/solide ou liquide/solide d'intérêt technologique. Dès maintenant, une normalisation des méthodes de mesure, grâce à l'utilisation d'adsorbants de référence, devrait permettre une plus grande complémentarité des divers laboratoires: une telle action, entreprise sous l'égide de l'IUPAC et du NPL (Teddington, G. B.)⁴³ se poursuit actuellement dans le cadre du Bureau Communautaire de Référence (Bruxelles).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹T. L. Hill, *Adv. Catal.* **4**, 211 (1952).
- ²D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 453 (1950).
- ³R. Defay et I. Prigogine, *Tension Superficielle et Adsorption*. Liège, Desoer (1951).
- ⁴L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *C.R. Acad. Sci. Paris* **234**, 1363 (1952).
- ⁵S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. Am. chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
- ⁶K. S. W. Sing, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**(9), 724 (1975).
- ⁷M. H. Polley, W. D. Schaeffer et W. R. Smith, *J. phys. Chem.* **57**, 469 (1953).
- ⁸C. Pierce et B. Ewing, *J. Phys. Chem.* **68**, 2562 (1964).
- ⁹A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.* **67**, 1101 (1970).
- ¹⁰Y. Larher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 320 (1974).
- ¹¹Y. Larher, Thèse Doct. Sci. Phys. Orsay, Fr. (1970); Rapport Commis. Energ. At., Fr. no. 4089 (1970); *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 836 (1971).
- ¹²Y. Larher, *Prétirages, 4e Conf. Int. Thermodyn. Chim. (4e CITC)*, Montpellier, Fr. **7**, 5 (1975).
- ¹³S. Vézina et Y. Bérubé, *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 79 (1973).
- ¹⁴A. V. Kiselev, in: "Thermochimie." Paris, Cent. Nat. Rech. Sci. **487** (1972).
- ¹⁵D. H. Everett, *ibid.* **45**.
- ¹⁶T. H. Spurling et J. E. Lane, *4e CITC* **7**, 13 (1975).
- ¹⁷A. T. Clark et M. Lal, *4e CITC* **7**, 37 (1975).
- ¹⁸G. H. Findenegg, H. Kern et W. V. Rybinsky, *4e CITC* **7**, 29 (1975).
- ¹⁹J. J. Lander et J. Morrison, *Surf. Sci.* **6**, 1 (1967).
- ²⁰A. Thomy, Thèse Doct. Sci. Phys., Nancy, Fr. **76** (1968).
- ²¹J. Suzanne, J. P. Coulomb et M. Bienfait, *Surf. Sci.* **44**, 141 (1974).
- ²²J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub et J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 724 (1974).
- ²³J. Rouquerol, S. Partyka et F. Rouquerol, en cours de publication.
- ²⁴R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith et C. B. Wendell, *J. Am. chem. Soc.* **69**, 95 (1947); L. G. Joyner et P. H. Emmett, *J. Am. chem. Soc.* **70**, 2353 (1948).
- ²⁵IUPAC Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, (editor D. H. Everett) *Pure Appl. Chem.* **31**, 579 (1972).
- ²⁶E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. P. Halenda, *J. Am. chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- ²⁷E. N. Brodskaya, F. M. Kuni et A. I. Rusanov, *Kolloid Zh., S.S.S.R.* **33**, 17 (1971).
- ²⁸D. H. Everett et J. M. Haynes, in: *Colloid Science*, Vol. I, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, **123** (1973).
- ²⁹M. Brun, A. Lallemand, G. Lorette, J. F. Quinson, M. Richard, L. Eyraud et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.* **70**, 973 (1973).
- ³⁰M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, B. Martinie, J. Rossignol, B. Rasneur et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.* **70**, 990 (1973).
- ³¹P. Demougin, *C.R. Acad. Sci., Paris* **200**, 662 (1935).
- ³²K. S. W. Sing, in: *Colloid Science*. Vol. I, *opus cit.* **11** (1973).
- ³³S. J. Gregg, S. Nashed et M. T. Malik, *Powder Technol.* **7**, 15 (1973).
- ³⁴B. G. Lippens et J. H. de Boer, *J. Catal.* **4**, 319 (1965); J. H. de Boer, B. G. Linsen et Th. J. Osinga, *J. Catal.* **4**, 643 (1965); J. H.

†Indiquons, pour fixer les idées, que nous considérons habituellement du ressort de la microcalorimétrie les mesures de flux thermiques inférieurs à 10 mW et les mesures d'énergies thermiques inférieures à 0,1 J.

- de Boer, B. F. Linsen, Th. Van der Plas et G. J. Zondervan, *J. Catal.* **4**, 649 (1965).
- ³⁵K. S. W. Sing, *Chem. Ind.* 1520 (1968).
- ³⁶A. C. Zettlemoyer, in: *Interface Conversion for Polymer Coatings*. (editors P. Weiss et G. D. Cheever) p. 208. Elsevier, Amsterdam (1969).
- ³⁷L. Robert, Z. Kessaissia et G. Tabak, *C.R. Acad. Sci. Paris* **276**, 451 (1973).
- ³⁸G. Della Gatta, B. Fubini et C. Antonione, *J. Chim. Phys.* **1**, 66 (1975).
- ³⁹P. Gravelle, in: *Advances in Catalysis*. Vol. 22, p. 191. Academic Press, New York, (1972).
- ⁴⁰J. J. Chessick, G. J. Young et A. C. Zettlemoyer, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 587 (1954).
- ⁴¹S. Partyka, F. Rouquerol et J. Rouquerol, *4e CITE* **7**, 46 (1975).
- ⁴²S. J. Gregg et K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press London (1967).
- ⁴³D. H. Everett, G. D. Parfitt, K. S. W. Sing et R. Wilson, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **24**, 199 (1974).