

Mesure de la surface spécifique d'un solide divisé par la méthode B.E.T. (niveau 2 cycle; séance de T.P. de 4 h)

par D. Bianchi ¹

Plusieurs processus expérimentaux peuvent être envisagés pour réaliser cette séance : les méthodes statiques (gravimétrie et volumétrie) ou les méthodes dynamiques. Le choix de la méthode volumétrique permet à l'étudiant de 2^e cycle d'aborder, pour la première fois, en complément de la méthode B.E.T. diverses manipulations. Il pourra, ainsi, s'initier aux techniques du vide (production et mesure) et à la manipulation des gaz (détente et mesure de pressions). Enfin, ce sera généralement la première fois qu'il trouvera une utilisation pratique de la loi des gaz parfaits pour la mesure d'une quantité de gaz ou la détermination du volume d'une enceinte. Le montage utilisé est analogue à celui décrit par B. Claudel et coll. (« La catalyse au laboratoire et dans l'industrie »; Ed. Masson 1967, p. 291). La partie analytique du système est représentée sur la figure 1. Pour la conduite de la séance de T.P., deux méthodes peuvent être envisagées : soit une description détaillée des manipulations à effectuer, soit laisser à l'étudiant la découverte des différentes opérations. Initialement nous avons opté pour la première solution, mais il est apparu qu'une description trop complète des manipulations à effectuer, si elle allège le travail de l'enseignement, conduit l'étudiant à subir la séance de T.P. plutôt qu'à la dominer. Or, l'étudiant dispose, à ce niveau, de toutes les connaissances nécessaires pour mettre au point un protocole expérimental conduisant au résultat souhaité. Ceci ne réclame, de sa part, qu'un effort d'analyse du T.P. afin de décomposer une manipulation, à première vue complexe, en une succession d'expériences simples. Il est donc possible, pendant la première heure de la séance, de demander à l'étudiant de mettre au point ce protocole.

Avant la séance de T.P., l'étudiant dispose d'un résumé photocopié de la démonstration de l'équation de B.E.T. avec ses conditions d'application et d'utilisation pour la mesure de la surface spécifique, d'un schéma détaillé de l'appareillage (système de production et de mesure du vide et système d'analyse), d'une annexe sur les techniques du vide (résumé sur le fonctionnement des pompes à vide et les systèmes de mesure du vide).

Les principales étapes que devra franchir l'étudiant dans la mise au point du protocole expérimental sont les suivantes :

- penser que la mesure de la quantité adsorbée est obtenue par la différence entre une quantité connue de gaz avant l'adsorption et la quantité restante après adsorption;
- rechercher comment mesurer une quantité de gaz, compte tenu de l'appareillage. Il doit penser à utiliser la formule des gaz parfaits si le volume de l'enceinte, la pression et la température du gaz sont connus.
- observer que du point R_3 d'introduction du gaz à l'ampoule d'adsorption A (figure 1); le volume de l'enceinte n'est pas connu et qu'il est nécessaire de le mesurer pour connaître la quantité de gaz avant adsorption;
- observer que lors de l'adsorption du gaz sur le solide, une partie de la quantité de gaz mesurée occupera le volume inconnu de l'ampoule et, donc, que ce dernier devrait être mesuré (initialement sous vide).
- observer que lors de l'adsorption une partie seulement de l'ampoule A sera plongée dans l'azote liquide et que ceci interviendra dans le calcul de la quantité restante. Le volume à $T = -195^\circ\text{C}$ devra donc être mesuré et, ce, en présence du solide étudié ce qui nécessite l'utilisation, pour la mesure des différents volumes, d'un gaz ne s'adsorbant pas à la température de l'azote liquide (hélium).

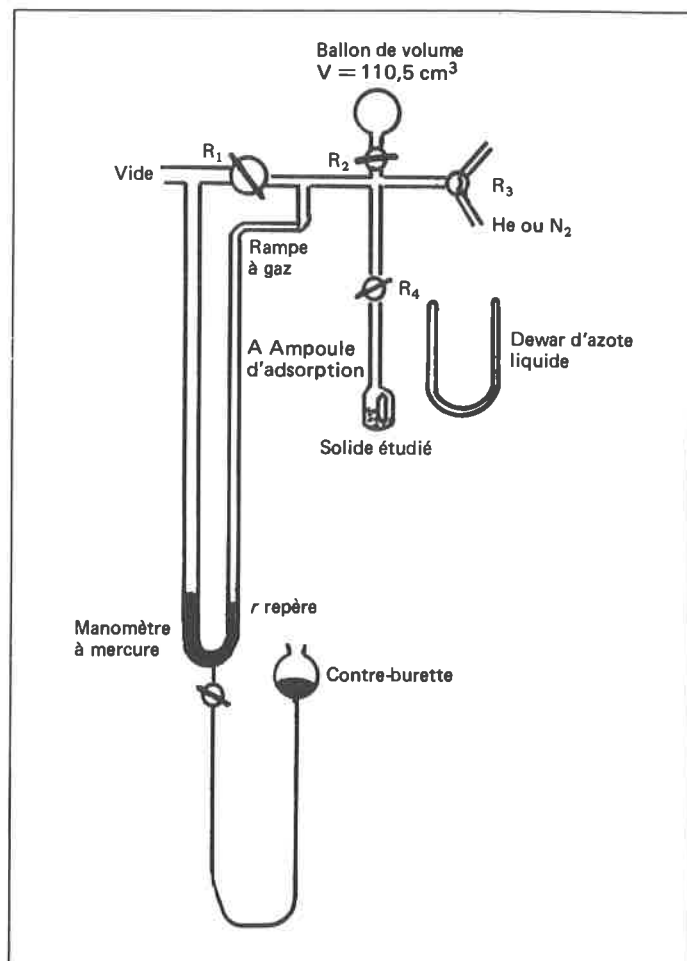


Figure 1.

Notations : R_a : volume de la rampe à gaz compris entre les robinets R_3 , R_2 , R_1 et le repère r ;

A : volume total de l'ampoule d'adsorption;

A_{N_2} : volume de l'ampoule à $T = -195^\circ\text{C}$.

Suivant les capacités d'analyse de l'étudiant, il est nécessaire d'orienter son raisonnement afin qu'il aboutisse au résultat désiré dans le délai d'une heure. La pratique nous a enseigné que les difficultés rencontrées par les étudiants, pour la mise au point d'un protocole raisonnable, ne résident pas dans la décomposition du T.P. en étapes simples mais dans leur réalisation pratique. Par exemple, pour mesurer l'un des volumes inconnus (l'ampoule par exemple) les propositions sont dans l'ordre de fréquence : une mesure géométrique, l'introduction suivie d'une pesée d'un liquide (eau ou mercure) et l'emploi de la loi des gaz parfaits. D'une manière générale c'est l'utilisation de cette loi, sous différents aspects, qui n'est pas maîtrisée par l'étudiant.

Lorsque l'étudiant a exposé son protocole expérimental, il est autorisé à le réaliser. Plusieurs protocoles, plus ou moins astucieux, sont possibles. Par exemple, l'étudiant peut proposer après chaque

¹ Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimique, L.A. 231 du C.N.R.S. Université Claude Bernard (Lyon I), 43, Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne).

point d'adsorption de mettre le solide sous vide avant d'introduire une nouvelle quantité connue de gaz. Ceci ne permet pas de réaliser quatre points d'adsorption dans le temps de la séance de T.P. L'enseignant peut alors discuter avec l'étudiant d'un protocole plus astucieux; introduire une grande quantité de gaz dans le volume V connu puis l'utiliser petit à petit pour augmenter la pression d'adsorption (B. Claudel).

Le travail expérimental de l'étudiant se divise en deux parties : la mesure des volumes inconnus du système (1 h) et la détermination de quatre points de l'isotherme d'adsorption de N₂ dans un domaine de pression correspondant à la limite d'application de la méthode B.E.T. (2 h).

Les principales difficultés expérimentales que l'étudiant rencontre sont liées aux manipulations sur le manomètre à mercure à l'aide de la contre-burette : déplacer les niveaux de mercure pour maintenir constant, lors des différentes détentés de gaz, le volume de la rampe à gaz; vérifier que la quantité de mercure contenue dans le manomètre permet d'introduire une pression de gaz importante dans l'enceinte, tirer de la valeur de la différence de niveau de mercure la valeur absolue de la pression de gaz. De fait, bien que la plupart des étudiants possèdent les connaissances nécessaires pour résoudre ces problèmes, il semble que ce sont leurs applications concrètes qui les désorientent.

Au cours des détentés successives réalisées à partir d'une même quantité de gaz, l'étudiant ne suit pas toujours quantitativement ce qui se passe et n'aboutit pas aux résultats exacts. Aussi, nous lui conseillons d'utiliser, pour chaque opération, les bilans de matière en déterminant les quantités de gaz (exprimées en moles, ou en nombre

de molécules) contenues dans les différentes parties du système afin de retrouver la quantité totale introduite. Des feuilles de résultats basées sur ces bilans lui sont fournies lors de la séance. A titre d'exemple, le tableau 1 donne les résultats expérimentaux correspondant à la détermination du premier point d'adsorption. Le tableau 2 donne le récapitulatif des résultats.

Tableau 2. Récapitulatif des résultats

$$M = 244,3 \text{ mg}; \quad P_0 = 748,7 \text{ torrs}; \\ R_A = 16,1 \text{ cm}^3; \quad K = 0,1823.$$

Pression d'adsorption torr	Quantité adsorbée par gramme en mole	$\frac{P}{N(P_0 - P)}$	P/P ₀
P _{ads} = 34,25	n = 3,396 · 10 ⁻³	14,11 mole ⁻¹	4,57 · 10 ⁻²
P' _{ads} = 60,85	n' = 3,817 · 10 ⁻³	23,17 mole ⁻¹	8,127 · 10 ⁻²
P'' _{ads} = 95,5	n'' = 4,166 · 10 ⁻³	35,09 mole ⁻¹	12,75 · 10 ⁻²
P''' _{ads} = 111,1	n''' = 4,346 · 10 ⁻³	40,09 mole ⁻¹	14,810 · 10 ⁻²
P'''' _{ads} =	n'''' _{ads} =		

Valeur de n₀ et c : N₀ = 3,91 · 10⁻³ mole; c = 98,6.
Surface spécifique : S = 379 m²/g.

Tableau 1. Point d'adsorption n° 1

Manipulation (noté A, B, C explication en verso)	Pression mesurée torr	Nombre de moles N _V dans V	Nombre de moles N _R dans R	Nombre de moles N _A dans A	Nombre de moles N _{ads} adsorbée	Bilan de matière nombre NT de moles totales
Mesure de la quantité de gaz initiale contenu dans V et R _a	P ₀ = 399,6	$n_V = \frac{P_0 V}{RT}$	$n_R = \frac{P_0 R_a}{RT}$	n _a = 0	n _{ads} = 0	$n_T = \frac{P_0(V + R_a)}{RT}$
Adsorption sous une pression P _{ads} en utilisant une partie du gaz contenu dans V	P _{ads} = 34,25	n _V = inconnu	$n_R = \frac{P_{ads} R_a}{RT}$	$n_a = \frac{P_{ads} K}{R}$	n _{ads} = inconnu	$n_T = n_V + \frac{P_{ads} R_a}{RT} + \frac{P_{ads} K}{R} + n_{ads}$
Mesure de la quantité de gaz restante en détendant le gaz contenu dans V dans le volume V + R	P ₁ = 265,7	$n_V = \frac{P_1 V}{RT}$	$n_R = \frac{P_1 R_a}{RT}$	$n_a = \frac{P_{ads} K}{R}$	n _{ads} = inconnu	$n_T = \frac{P_1(V + R_a)}{RT} + \frac{P_{ads} K}{R} + n_{ads}$

Calcul de n_{ads} sous la pression P_{ads}.

Expression algébrique de $n_{ads} = \frac{(P_0 - P_1)}{RT} (V + R_a) - \frac{P_{ads} K}{R}$ avec $K = \frac{(A - A_{N_2})}{T} + \frac{A_{N_2}}{T_{N_2}}$

Application numérique n_{ads} = 8,289 · 10⁻⁴ mole P_{ads} = 34,25 torrs.